

**Charakterisierung und Modellierung
viskoelastischer Eigenschaften von
kurzglasfaserverstärkten Thermoplasten mit
Faser-Matrix Interphase**

Dissertation

zur Erlangung des Grades

Doktor der Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.)

der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät

der Universität des Saarlandes

von

Dipl.-Ing. Marc Max Schöneich

Saarbrücken

2016

Tag des Kolloquiums:	16.12.2016
Dekan:	Prof. Dr. Guido Kickelbick
Vorsitz:	Prof. Dr.-Ing. Dirk Bähre
Berichterstatter:	Prof. Dr.-Ing. Markus Stommel Prof. Dr.-Ing. Thomas Böhlke Prof. Dr. Stéphane Berbenni Prof. Dr. Hafid Sabar Prof. Dr. Pierre Gilormini Prof. Dr. Stéphane André
Akademischer Mitarbeiter:	Dr.-Ing. Mohammad Zamanzade

Diese Arbeit wurde von der Deutsch-Französischen Hochschule (DFH) finanziell gefördert.

Cette thèse a fait l'objet d'un soutien financier de l'Université franco-allemande (UFA).



Université
franco-allemande
Deutsch-Französische
Hochschule

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner wissenschaftlichen Tätigkeit in den Jahren 2012 bis 2016 im Rahmen eines deutsch-französischen Promotionsverfahrens „Cotutelle de thèse“ an folgenden Instituten:

- „Lehrstuhl für Polymerwerkstoffe“ (LPW), Universität des Saarlandes, 2012 bis 2014
- „Laboratory of Microstructure Studies and Mechanics of Materials“ (LEM3) sowie „Laboratory for mechanics, biomechanics, polymers, structures“ (LaBPS), Université de Lorraine (Frankreich), 2015
- „Lehrstuhl für Kunststofftechnologie“ (LKT), Technische Universität Dortmund, 2016

Mein besonderer Dank gilt Herrn Univ.-Prof. Dr.-Ing. Markus Stommel für den gewährten Forschungsfreiraum insbesondere in Bezug auf das internationale Promotionsverfahren. Sein persönliches Engagement sowie fachliche Unterstützung in zahlreichen, konstruktiven Gesprächen war in vielen Angelegenheiten eine große Hilfe. Herrn Univ.-Prof. Dr.-Ing. Thomas Böhlke danke ich für die kritische Durchsicht meiner Arbeit sowie die Übernahme des Koreferats.

Weiterhin möchte ich mich bei Prof. Dr. Stéphane Berbenni sowie Prof. Dr. Hafid Sabar für die Betreuung der vorliegenden Arbeit von französischer Seite bedanken. Die gemeinsamen Diskussionsrunden und die Vermittlung ihres tiefgreifenden Wissens haben die vorliegende Arbeit signifikant geprägt.

Ein erfolgreiches wissenschaftliches Arbeiten kann nur in einem positiven Arbeitsklima erfolgen. Somit möchte ich mich herzlich bei allen Mitarbeitern und Studenten sowohl auf deutscher, als auch auf französischer Seite für die gute Zusammenarbeit und die freundschaftliche Arbeitsatmosphäre bedanken. Besonders sind die studentischen Mitarbeiter meiner Arbeitsgruppe hervorzuheben, ohne deren Unterstützung die Arbeit in der vorliegenden Form nicht realisierbar gewesen wäre.

Nicht zuletzt möchte ich meiner Freundin, meiner Familie und meinen Freunden für den vielschichtigen Rückhalt während meiner Arbeit danken.

Kurzzusammenfassung

Der Einfluss mikroskopischer Eigenschaften der Faser-Matrix Interphase auf die makroskopische Verbundsteifigkeit ist für kurzfaserverstärkte Thermoplaste nicht hinreichend bekannt. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird eine systematische Untersuchung der geometrischen sowie der mechanischen Eigenschaften der Interphase hinsichtlich der Beschreibung linear-viskoelastischer Effekte eines Verbundwerkstoffs durchgeführt. Die erarbeiteten Ergebnisse werden mit einem Fokus auf die Interaktion zwischen mikromechanischer Materialmodellierung und experimenteller Charakterisierung vorgestellt. Einerseits wird zur Beschreibung eines Verbundwerkstoffs mit Interphase ein zweistufiger Modellierungsansatz unter Berücksichtigung anisotroper sowie linear-viskoelastischer Effekte entwickelt. Andererseits werden die Materialparameter des Materialmodells mit experimentellen Methoden zur mikro- sowie makroskopischen Charakterisierung des Verbundwerkstoffs und dem Matrixmaterial identifiziert. Im Vergleich dieser experimentellen Ergebnisse mit den errechneten Verbundwerkstoffeigenschaften kann ein Rückschluss auf die makroskopischen mechanischen Eigenschaften des Verbundwerkstoffs in Abhängigkeit der Interphase getroffen werden. Somit wird in der vorliegenden Arbeit eine inverse Methodik vorgestellt, die mit einer direkten Verknüpfung von realistischer Materialmodellierung und experimentellen Untersuchungen einen neuen Zugang zu unbekanntem Werkstoffparametern ermöglicht.

Abstract

In order to improve the mechanical properties of short fiber composites, the fiber-matrix adhesion is decisive and depends strongly on the intersection region between the fiber and the matrix material. However, no perspicuous information about the influence on mechanical properties of the fiber-matrix interphase in short fiber reinforced thermoplastic composites is available. Thus, the present thesis aims for a systematic identification of the geometrical and mechanical impacts of an interphase on the linear-viscoelastic behavior in short glass fiber reinforced thermoplastics. Thereby, the performed investigations are focused on the interaction between micromechanical material modeling and experimental testing. On the one hand, a two-step modeling approach is developed for the realistic description of an entire three phase composite with interphase including anisotropic and linear-viscoelastic effects. On the other hand, the input of this model is provided by different experimental testing methods ranging from the micro- to the macroscale characterization of the composite and matrix material. By comparing these experimental results with the linear-viscoelastic modeling output, the impact of the interphase on the mechanical properties of the composite is accessible. Thus, it is shown that a realistic material modeling and experimental investigations are closely interlinked.

Résumé

L'influence des propriétés microscopiques de l'interphase entre la matrice et les fibres sur le comportement mécanique macroscopique n'est pas suffisamment connue dans le domaine des polymères renforcés par fibres courtes. Dans le cadre de cette thèse, une étude systématique des propriétés géométriques et mécaniques de l'interphase est réalisée concernant la description des effets sur la réponse viscoélastique linéaire du composite. Dans ce contexte, les résultats présentés mettent l'accent sur l'interaction entre la modélisation micromécanique et la caractérisation expérimentale. D'une part, un nouveau modèle micromécanique en deux étapes est développé pour la description d'un composite anisotrope à trois phases avec interphases. D'autre part, les paramètres du matériau utilisés pour la modélisation micromécanique sont identifiés avec des méthodes expérimentales aux échelles micro- et macroscopiques. En comparaison des résultats expérimentaux avec les propriétés effectives calculées de matériau composite, une inférence peut être faite sur les propriétés mécaniques du composite à partir de celles de l'interphase. Par conséquent, une méthode inverse est proposée offrant un accès aux propriétés inconnues de l'interphase. Enfin, la combinaison de la modélisation micromécanique et des résultats expérimentaux permet une meilleure compréhension des propriétés mécaniques de l'interphase, qui n'étaient auparavant pas accessibles au moyen de seules approches expérimentales.

1	Einleitung	1
2	Grundlagen kurzfaserverstärkter Thermoplaste.....	3
2.1	Charakteristik des Verbundwerkstoffs.....	3
2.2	Faser-Matrix Interphase.....	4
2.3	Mechanische Eigenschaften.....	9
2.3.1	Anisotropie	10
2.3.2	Linear-viskoelastisches Deformationsverhalten	13
2.4	Mikromechanische Modellierung kurzfaserverstärkter Composite	19
2.4.1	Beschreibung viskoelastischer Effekte.....	19
2.4.2	Homogenisierung mehrphasiger Composite	22
3	Experimentelle Charakterisierung	26
3.1	Spannungs-Dehnungsabhängigkeit	26
3.2	Lineare Viskoelastizität	34
3.3	Identifikation der Faser-Matrix Interphase	40
4	Mikromechanische Modellierung	51
4.1	Erweiterung des DI-Modells (RDI)	51
4.1.1	Konstitutivgleichungen	51
4.1.2	Konzentrationstensoren	54
4.2	Homogenisierung.....	59
4.3	Evaluierung des RDI-Modells	63
4.3.1	Validierung anhand mikromechanischer Modelle	63
4.3.2	Validierung anhand experimenteller Ergebnisse.....	69
4.4	Zusammenfassung der mikromechanischen Modellierung.....	75
5	RDI-Modell zur Beschreibung faserverstärkter Thermoplaste mit Interphase.....	78
5.1	RDI-Modell zur Beschreibung anisotroper Werkstoffeigenschaften.....	78
5.2	Kalibrierung anhand experimenteller Messungen.....	83
5.3	Inverse Identifikation der Interphase	85
5.4	Bewertung der Interphase in PBT-GF20	96
6	Zusammenfassung und Ausblick	100
7	Literaturverzeichnis	103
	Résumé de la thèse en français.....	112

1 Einleitung

In der Entwicklung technischer Bauteile werden zeit- und kostenintensive Prototypenversuche durch numerische Simulationen ersetzt. Auch sicherheitsrelevante Anwendungen im Bereich von Luft- und Raumfahrt sowie der Automobilindustrie werden anhand von Simulationen entwickelt, virtuell überprüft und schließlich zur Herstellung freigegeben. Hieran wird ersichtlich, dass die Genauigkeit numerischer Prozesse signifikante Auswirkungen auf die Gestaltung, aber auch auf die Sicherheit verschiedenster Produktgruppen hat. Somit folgt die Entwicklung numerischer Modelle einem Ziel: Die exakte Abbildung der Realität.

Eine realistische mikromechanische Modellbildung ermöglicht die Prognose vielfältiger Einflüsse wie beispielsweise anisotroper oder viskoser Effekte auf das mechanische Werkstoffverhalten. Um die Prognosegüte eines mikromechanischen Modells zu evaluieren, muss das abzubildende mechanische Werkstoffverhalten bekannt sein. Insbesondere in Bezug auf mehrphasige, technische Werkstoffe wird zur Beschreibung der mechanischen Eigenschaften ein tiefgreifendes Verständnis aller mikro- und makromolekularen Mechanismen erforderlich. Aus diesem Grund wird eine umfassende Werkstoffcharakterisierung zum Verständnis der abzubildenden Eigenschaften benötigt, bevor numerische Simulationen implementiert werden können.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der experimentellen Charakterisierung und mikromechanischen Modellierung von kurzfaserverstärkten Verbundwerkstoffen. Die betrachtete Werkstoffgruppe der kurzglasfaserverstärkten Thermoplaste stellt seit Jahrzehnten einen großen Anteil der im Spritzgussprozess verarbeiteten Verbundwerkstoffe in vielseitigen Anwendungen dar [1]. Insbesondere profitieren Leichtbauanwendungen der Automobil- oder Luftfahrtindustrie von dem Vorteil der Kombination aus einem thermoplastischen Matrixmaterial geringer Dichte und hochfesten Kurzfasern. Im makroskopischen Bereich bewirkt das Einbringen von Kurzfasern in eine Kunststoffmatrix einen steigenden E-Modul und eine höhere Steifigkeit sowie Festigkeit [2]. Innerhalb des Verbundwerkstoffs sind die Fasern für eine Aufnahme und den Transfer der mechanischen Beanspruchungen verantwortlich. Die thermoplastische Matrix definiert die geometrische Lage der Fasern und überträgt die auftretenden Kräfte in die Fasern. Hierfür ist eine optimierte Adhäsion zwischen Faser und Matrix unabdingbar. Dieser Bereich der Faser-Matrix-Anbindung wird als Interphase bezeichnet [3-5]. Obwohl der beschriebene Verbundwerkstoff in vielseitigen Anwendungen eingesetzt wird, ist der Einfluss der mikroskopischen Eigenschaften der

Interphase auf die makroskopische Verbundsteifigkeit nicht hinreichend bekannt. Die Ermangelung an experimentellen Messdaten mikroskopischer Eigenschaften der Interphase für kurzglasfaserverstärkte Thermoplaste ist mit der bisher unzureichenden Auflösung lokaler mechanischer Messmethoden zu begründen. Aus diesem Grund sind weder geometrische noch mechanische Eigenschaften der Interphase in kurzglasfaserverstärkten Thermoplasten verfügbar.

Dieser Sachverhalt wird im Rahmen der Arbeit aufgegriffen. Dazu werden einerseits die makroskopischen Eigenschaften des Verbundwerkstoffs charakterisiert und insbesondere auf die Frequenz- sowie Temperaturabhängigkeit eingegangen. Zudem wird eine neue Prüfmethodik vorgestellt, mit der die wahre Spannungs-Dehnungsabhängigkeit an unidirektional faserverstärkten Rohrprobekörpern experimentell ermittelt werden kann. Im Bereich mikroskopischer Eigenschaften wird erstmalig die Geometrie der Faser-Matrix Interphase für kurzglasfaserverstärkte Thermoplaste identifiziert. Diese Charakterisierung lokaler Eigenschaften wird durch eine modifizierte Nano-Scratch-Technik ermöglicht.

Andererseits wird zur realistischen Beschreibung eines Verbundwerkstoffs ein zweistufiges mikromechanisches Materialmodell entwickelt. Um sowohl anisotrope, linear-viskoelastische Eigenschaften als auch den Einfluss einer Faser-Matrix Interphase zu berücksichtigen, wird hierbei der klassische Double-Inclusion-Ansatz zu einem Reconsidered-Double-Inclusion-Modell (RDI-Modell) erweitert.

Dennoch können mit dem entwickelten Vorgehen keine mechanischen Eigenschaften der Interphase identifiziert werden. Diesbezüglich wird zur Charakterisierung der Faser-Matrix Interphase in kurzglasfaserverstärkten Thermoplasten aufgezeigt, dass eine mikromechanische Materialmodellierung nicht als unabhängiger Schritt auf die experimentelle Charakterisierung folgen muss. Hinsichtlich der Bestimmung unbekannter Werkstoffeigenschaften wird eine direkte Interaktion zwischen mikromechanischer Materialmodellierung und experimenteller Charakterisierung vorgestellt. Diese Verknüpfung von mikromechanischer Modellbildung und experimentellen Versuchsergebnissen ermöglicht somit das Verständnis von mechanischen Eigenschaften der Interphase, die bisher mittels experimenteller Herangehensweisen nicht zugänglich waren.

2 Grundlagen kurzfaserverstärkter Thermoplaste

Im nachfolgenden Kapitel werden die werkstofftechnischen Grundlagen kurzfaserverstärkter Thermoplaste dargestellt. Hierbei wird neben den Hauptkomponenten Faser und Matrix auch auf die Faser-Matrix Grenzschicht sowie die prozessbedingte Composite-Mikrostruktur eingegangen. Die Charakterisierung der zur mikromechanischen Modellierung benötigten Materialparameter erfolgt anhand elastisch-viskoelastischer Messmethoden. Zur Abbildung experimentell bestimmter linear-viskoelastischer Effekte stehen sowohl der rheologische Modellierungsansatz als auch die Faser-Matrix Homogenisierungsmethodik im Fokus der mikromechanischen Modellbildung.

2.1 Charakteristik des Verbundwerkstoffs

In der vorliegenden Arbeit wird ein kurzglasfaserverstärktes Polybutylenterephthalat (PBT) des Herstellers Celanese[®] untersucht. PBT ist ein teilkristalliner Thermoplast, welcher in vielseitigen technischen Bauteilen Anwendung findet [6]. Ein Thermoplast besteht aus einer eindimensionalen Verknüpfung von Makromolekülketten durch van-der-Waals-Kräfte und Wasserstoffbrückenbindungen [7]. Im Vergleich zu Duroplasten oder Elastomeren sind die Molekülketten nicht untereinander vernetzt, sondern ausschließlich über schwache sekundäre Bindungskräfte verbunden. Wird ein Thermoplast erwärmt, gleiten die Molekülketten aneinander ab und der Thermoplast geht in einen viskosen Schmelzzustand über. Während des Abkühlprozesses aus der Schmelze wird die Molekülbeweglichkeit erneut behindert und der Thermoplast erhärtet zu einer definierten Geometrie. Dieser Prozess ist im Gegensatz zu Duroplasten oder Elastomeren reversibel.

In teilkristallinen Thermoplasten bilden die Molekülketten Kristallstrukturen, welche jedoch nicht vollständig den Kunststoff dominieren. Neben kristallinen Bereichen liegen zusätzlich amorphe Bereiche mit verknäulten oder gefalteten Ketten vor, wobei hier keine Fernordnung der Molekularstruktur vorliegt [8]. Kristalline Bereiche sind in teilkristallinen Polymeren anhand von Überstrukturen mit verschiedenen ein-, zwei- oder dreidimensionalen Geometrien identifizierbar. Nach der Kristallisation im Abkühlvorgang von PBT werden insbesondere dreidimensionale Sphärolite anhand von Polarisationsmikroskopie beobachtet [9-11]. Sphärolite beschreiben eine kugelförmige Überstruktur, bei der sich die Kristalllamellen radial um ein Keimbildungszentrum in alle Raumrichtungen ausbilden [12]. In Abbildung 2.1 ist die schematische Struktur eines Sphäroliten dargestellt.

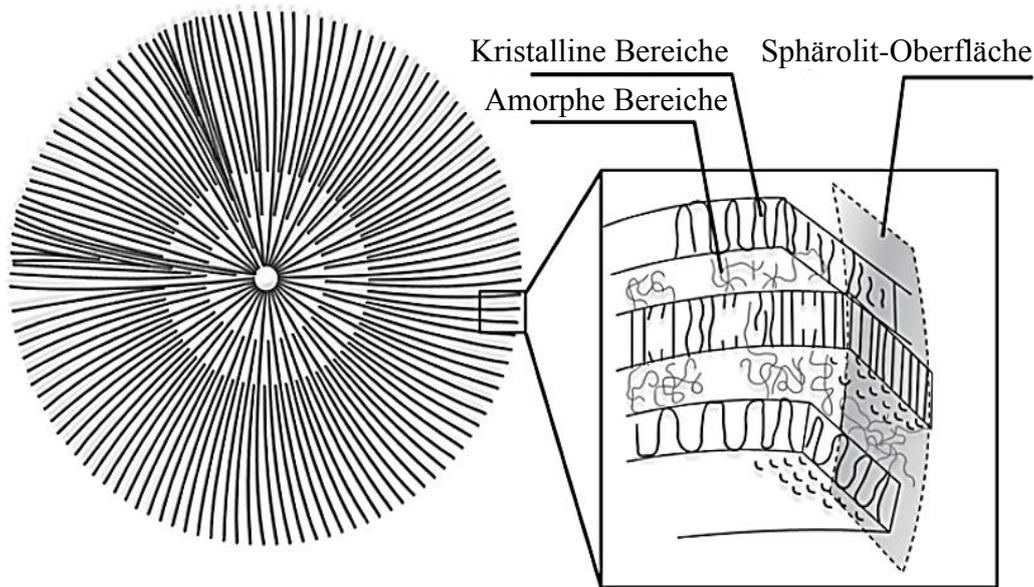


Abbildung 2.1: Schematischer Aufbau einer sphärolitischen Struktur in einem teilkristallinen Thermoplast nach Koltzenburg et al. [12]

Es wird deutlich, dass in einem Sphärolit kristalline und amorphe Bereiche koexistieren und somit eine Anisotropie des Werkstoffs entstehen kann. Die geometrische Ausbildung sphärolitischer Strukturen hängt insbesondere von der Art sowie der Anzahl an Keimbildungszentren sowie der temperaturabhängigen Kristallisationsrate ab [13].

Oberhalb der Schmelztemperatur werden der viskosen Kunststoffschmelze im Compoundierungsprozess Füllstoffe, Additive oder Verstärkungsstoffe mittels eines Extruders beigefügt [14]. Dem im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersuchten Thermoplast werden als Verstärkungsstoffe Kurzglasfasern aus E-Glas beigemischt [15]. Für den verwendeten Verbundwerkstoff Celanex[®] 2300 GV1/20 (PBT-GF20) beträgt der Gewichtsanteil an Fasern 20 %. Dieser Gewichtsanteil kann anhand der Dichte der Faser von 2500 kg/m³ sowie der Dichte des Matrixmaterials mit 1310 kg/m³ in einen Volumenanteil von ca. 11.6 % umgerechnet werden. Der vom Hersteller angegebene Faserdurchmesser beträgt 14 µm. Anhand von Mikrocomputertomographieaufnahmen wird eine mittlere Faserlänge zwischen 204 µm und 358 µm in Abhängigkeit der Probekörpergeometrie sowie der Herstellungsparameter ermittelt [16]. Somit wird ein Aspektverhältnis der Faserlänge zum Faserdurchmesser im Bereich von ca. 15 bis 25 bestimmt. Die Verarbeitung des vorgestellten PBT-GF20 erfolgt im Spritzgießverfahren [17].

2.2 Faser-Matrix Interphase

Die vorangehend beschriebenen Charakteristika des Verbundwerkstoffs bedingen - insbesondere hinsichtlich hoher mechanischer Kennwerte wie E-Modul und Zugfestigkeit

des Verbundwerkstoffs - eine optimale Anbindung von Faser und Matrixmaterial. Vor diesem Hintergrund wurde bereits zwischen 1963 und 1966 eine Beschichtung der Glasfaser basierend auf Haftvermittlern aus Silanen entwickelt [18]. Diese als Schlichte bezeichnete Zwischenschicht kann ebenfalls für thermoplastische Kunststoffe realisiert werden [19, 20]. Eine detaillierte Beschreibung der in der Schlichte involvierten chemischen Verbindungen sowie der daraus resultierenden chemischen Reaktionskinetik wird von Petersen et al. [21] oder Thomason [22] dargestellt.

Bestandteil	Chemische Zusammensetzung	Funktion
Filmbildner	Epoxidharze, Polyester, Polyolefine, Polyurethane, etc.	Schutz der Faser, Benetzung, Löslichkeit
Haftvermittler	Silane, Titanate, Zirkonate	Faser-Matrix Anbindung
Gleitmittel	Imidazoline, Tetraethylenamide, Mineralöle, Amide, Polyethylenglycole, etc.	Oberflächenreibung, verbesserte Faserumformung und Chopintegrität
Emulgatoren	Ethylenoxid/Propylenoxid Kondensate, Nonylphenoethoxylate	Erzeugung Wasserkompatibilität in Filmbildner und Gleitmittel

Tabelle 2.1: Typische Bestandteile der Schlichte nach Hartman et al. [23]

In der vorliegenden Arbeit sind die spezifischen Bestandteile der Schlichte auf den untersuchten Kurzglasfasern nicht bekannt, da diese aufgrund von Geheimhaltung vom Zulieferer nicht zur Verfügung gestellt werden. Basierend auf der Arbeit von Hartman et al. [23] kann jedoch ein Überblick über die organische Chemie von Schlichteverbindungen gegeben werden. Die voranstehende Tabelle 2.1 fasst hierbei die Hauptbestandteile von Schlichteverbindungen zusammen. Die Schlichte besteht aus den Masseanteilen 80-90 % Filmbildner, 5-10 % Silan-basierte Haftvermittler sowie 5-10 % weiteren Zusätzen wie Antistatika oder Gleitmittel [21, 24, 25].

Mit der Entwicklung von optimierten Schichten für Fasern als Verstärkungstoffe wurde zudem die Interaktion mit dem Matrixmaterial untersucht. Drzal et al. [3] untersuchten 1983 die Adhäsion von verschiedenen Schichten zum einen mit einer Epoxidharzmatrix und zum anderen mit den zu beschichtenden Graphitfasern. Hierbei wird aufgezeigt, dass in den Kontaktregionen von Faser oder Matrix mit der Schlichte die Materialkennwerte im Vergleich zu einem einphasigen Werkstoff variieren. Dieser gesamte Bereich, beginnend vom

modifizierten Matrixmaterial über die Schlichte bis zum modifizierten Faserwerkstoff, wird als Interphase bezeichnet [3]. Die Existenz der Interphase für glasfaserverstärkte, teilkristalline Thermoplaste wird ebenfalls von verschiedenen Studien belegt [26-29]. Hierbei wird die Interphase als transkristalline Region (TCR) definiert, die auf der erhöhten Dichte von Sphärolithen in der Faser-Matrix-Grenzschicht basiert [26, 30]. Darauf aufbauend wurden verschiedene Studien zur Untersuchung der Entstehungsursachen hinsichtlich der Faser-Schlichte-Matrix Interaktion durchgeführt [31-35]. Zusammenfassend ist die Entstehung einer Interphase aus der Literatur mit zwei dominierenden Mechanismen zu erklären: Erstens wird die Ausbildung der Interphase durch Interdiffusionsprozesse erklärt, die auf makromolekularer Ebene durch thermodynamische Kräfte induziert werden [32]. Die zweite Ursache der Interphase ist die Kristallinität des Matrixmaterials, da sphärolithische Strukturen nach Abbildung 2.1 an der Phasengrenze zum Fasermaterial eine höhere Dichte aufweisen [10, 36]. In Abbildung 2.2 ist die Ausbildung kristalliner Strukturen beispielhaft an einem glasfaserverstärkten Polypropylen dargestellt [37]: Die Faser als Nukleierungsmittel bewirkt in ihrer direkten Umgebung eine erhöhte Keimbildung und somit die Ausbildung eines transkristallinen Bereichs [26, 28, 30]. Daher können die veränderten mechanischen Eigenschaften im Bereich der Interphase mit einer erhöhten Kristallinität des Matrixmaterials begründet werden.

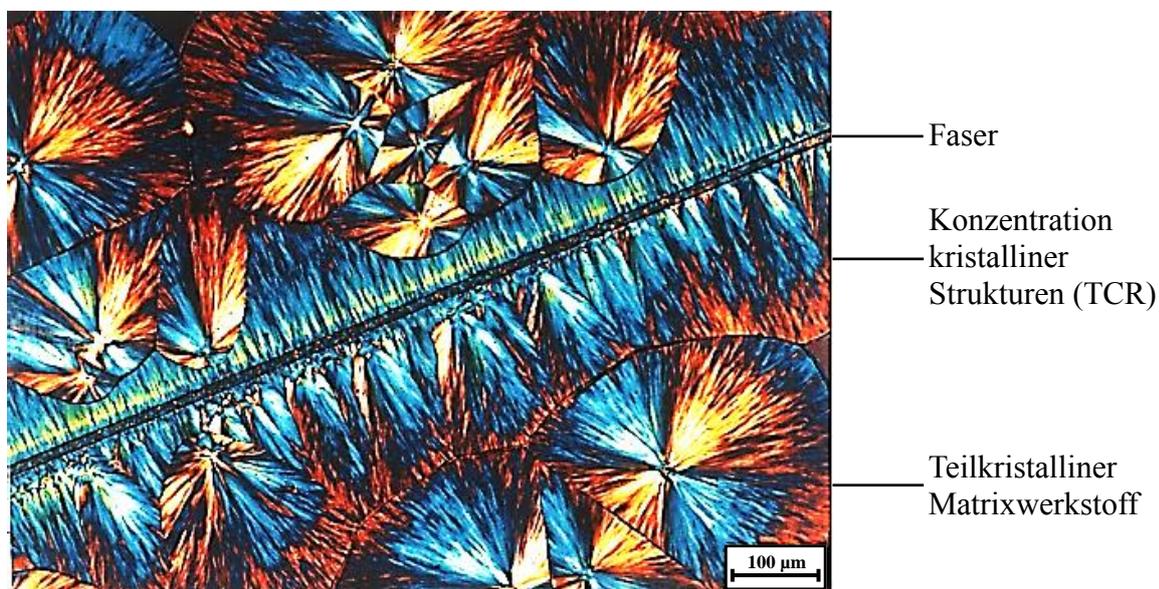


Abbildung 2.2: Ausbildung eines transkristallinen Bereichs (TCR) mit erhöhter Konzentration von Sphärolithen in Fasernähe aufgrund erhöhter Keimbildung [37]

Hinsichtlich einer mechanischen Beschreibung und mikromechanischen Abbildung der Verbundwerkstoffeigenschaften ist die Charakterisierung des Bereichs der Interphase von großem Interesse. Verschiedene Untersuchungen zeigen, dass die Messung der mechanischen

sowie geometrischen Eigenschaften der Interphase hohe Genauigkeiten der entsprechenden Prüfmethodik sowie der Probenpräparation bedingen [38-40]. Zur Bestimmung der spezifischen chemischen und physikalischen Eigenschaften der Interphase wird eine Vielzahl an experimentellen Methoden angewandt. Die Ergebnisse der Fourier-Transformations-Infrarotspektrometrie (FTIR), Kernspinresonanzspektroskopie (NMR) oder Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) werden zur Bestimmung von chemischen Effekten auf molekularer Ebene zwischen Faser, Schlichte und Matrix verwendet [41-43]. Unbekannte physikalische Kenngrößen wie die Spannungsverteilung oder der Gradient des Moduls über den Bereich der Interphase werden durch Dynamisch-Mechanische Analyse (DMA), Raman-Spektroskopie, Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) sowie Rasterkraftmikroskopie (AFM) oder eine Kombination dieser Methoden bestimmt [38, 40, 44, 45]. Hierbei werden insbesondere AFM-Messungen häufig verwendet. Cheng et al. schlagen eine AFM-Messmethode vor, mit der die Interphasenausbildung von PMMA im Grenzbereich zu Siliciumdioxid- oder Aluminiumoxidsubstraten untersucht wird [46]. In Abhängigkeit des Substrats ist eine Erhöhung des E-Moduls des Matrixmaterials zwischen 35 % und 50 % im Bereich der Interphase messbar. Trotz der hohen Auflösung sind die Ergebnisse AFM-basierter Messmethoden stark von der Oberflächenrauigkeit, Probenverkipfung sowie der Steifigkeit des Trägersubstrats abhängig [46]. Zudem lassen sich mittels AFM-Messungen ausschließlich oberflächennahe Eigenschaften bestimmen, welche deutlich von den globalen Phaseneigenschaften abweichen [47].

Im Kontext der genannten Messmethoden steht die Bestimmung der Interphasendicke im Vordergrund. Hierbei wird von verschiedenen Autoren ein Wert zwischen 0.03 μm und 3 μm abhängig von Matrixmaterial und Fasergehalt experimentell nachgewiesen [40, 45]. Für identische Faser- und Matrixwerkstoffe kann eine Abweichung der Interphasendicke bis zu einem Faktor von vier in Abhängigkeit der Messmethodik aufgezeigt werden [39]. Es wird deutlich, dass sich die gemessenen geometrischen Abmaße der Interphase mit zunehmender Messgenauigkeit kontinuierlich verringern [48].

Zur Untersuchung der Interphasengeometrie insbesondere für geringe Abmaße im Nanometerbereich wurde eine Methode basierend auf instrumentierten Eindringversuchen entwickelt. Hierzu wird die ursprünglich zur Charakterisierung dünner Schichten entwickelte Nanoindentierung zur Identifizierung von Glas-Kunststoff Interphasen angewandt [48]. In diesem Kontext findet insbesondere die Weiterentwicklung der Eindringversuche zur Nano-Scratch-Methodik vielseitig Anwendung, da hier die Interphase unabhängig von der Indentergeometrie charakterisiert werden kann [48-50]. Durch einen definierten Verfahrensweg

der Probe kratzt der zuvor in den Matrixwerkstoff eingedrungene Indenter mit konstanter Normalkraft bis auf die Faser. Aufgrund der konstanten Normalkraft dringt der Indenter im Vergleich zur steiferen Faser tiefer in die Matrix ein. Mit der Auswertung des sich ergebenden Höhenprofils in Abhängigkeit des Verfahrensweges zwischen der Matrix und der Faser ist die Berechnung der Interphasendicke in der untersuchten Schnittebene möglich. Dieses Vorgehen wird anhand verschiedener Anwendungsbeispiele zur Identifizierung der Interphase mit geometrischer Größenordnung unterhalb von $1\ \mu\text{m}$ validiert [34, 51].

Die Charakterisierung der Interphasengeometrie im Grenzbereich zwischen Faser und Matrix bildet die Grundlage zur Berechnung des Volumen- und Masseanteils der Interphase am gesamten Composite. Hinsichtlich einer mikromechanischen Beschreibung dreiphasiger Composite sind die Bestimmung des prozentualen Anteils sowie die mechanischen Eigenschaften der Interphase unabdingbar. Unter Verwendung dieser Informationen kann ein Materialmodell kalibriert und zur realistischen Vorhersage von Bauteilverhalten in FE-Simulationen genutzt werden. Seit Jahrzehnten dominieren im Maßstab industrieller Großserien spritzgegossene kurzglasfaserverstärkte Thermoplaste das Gebiet der faserverstärkten Bauteile [1]. Dennoch wird die Untersuchung kurzglasfaserverstärkter Probekörper hinsichtlich der Existenz einer Interphase unter Verwendung von Nanoindentierung wenig dokumentiert [52-54]. Die Studien beschreiben zunächst, dass eine fehlerfreie Aufnahme der Kraft-Verfahrensweg-Kurve für die Auflösung eines Bereichs zwischen Faser und Matrix nicht möglich ist [52]. Aufgrund des weicheren Matrixmaterials kommt es zu einer starken Materialanhäufung durch die Indenterbewegung, vor allem in der Grenzschicht zur Faser, sodass eine Interphasendicke nicht bestimmt werden kann. Zusätzlich wird in der angewandten Nano-Scratch-Methodik ein Verfahrensweg mit tangentialer Ausrichtung zur Fasergrenzschicht in der Schnittebene gewählt [53]. Folglich wird eine unverhältnismäßig große geometrische Ausbildung der Interphase [54] im Vergleich zu den dargestellten Referenzwerten gemessen [40, 45]. Der Einfluss des zur Herstellung der untersuchten Proben verwendeten Spritzgussprozesses wird bei keiner der genannten Untersuchungen betrachtet. Dennoch sollte die Wärmeverteilung beim Injektionsprozess der Polymerschmelze die thermodynamischen Kräfte und Interdiffusionsprozesse beeinflussen, die als ein Hauptmechanismus der Interphasenausbildung genannt werden [32]. In diesem Zusammenhang ist ebenfalls die Bedeutung der Faserbeschichtung erneut zu betrachten.

Neben experimentellen Charakterisierungsmethoden können computergestützte Berechnungsmodelle herangezogen werden, um spezielle Interphasencharakteristika unabhängig von experimentellen Fehlerquellen invers zu bestimmen [55]. Hierfür sind jedoch zunächst die

mechanischen Eigenschaften des Faser- und des polymeren Matrixwerkstoffs zu analysieren und mikromechanisch zu beschreiben.

2.3 Mechanische Eigenschaften

Kurzfaserverstärkte Thermoplaste werden im Hinblick ihrer mechanischen Eigenschaften als inhomogen und anisotrop bezeichnet. Dies bedeutet, dass das mechanische Verhalten des Composites aufgrund der eingebrachten Verstärkungsfasern ortsabhängig sowie abhängig von der Beanspruchungsrichtung ist. Die Anisotropie resultiert hierbei aus einer bauteilspezifischen Faserorientierung im Spritzgussprozess und wird in Abschnitt 2.3.1 erläutert.

Werden die Werkstoffe des Faserverbunds getrennt betrachtet, so weisen die Glasfasern ein linear-elastisches Materialverhalten auf [15]. Die Charakterisierung mit einem Elastizitätsmodul und einer Querkontraktionszahl ermöglicht die eindeutige Zuordnung jeder Belastung zu einer Deformation bis zur Entlastung oder sprödem Faserbruch. Im Gegensatz dazu weist das thermoplastische Matrixmaterial ein duktileres Werkstoffverhalten auf, weshalb eine Beschreibung mittels elastischer Kenngrößen nicht ausreichend ist. Zur vollständigen Charakterisierung des Werkstoffs wird neben der Elastizität zwischen nachfolgenden Materialverhalten unterschieden [56, 57]:

Viskosität: Eine eingebrachte Verformung bleibt auch nach der Entlastung erhalten, da die aufgewendete Arbeit vom Werkstoff vollständig dissipiert wird. Es existieren keine Rückstellvorgänge. Der Zusammenhang zwischen Spannung und Dehnung ist von der Verformungsgeschwindigkeit abhängig und nur unter Berücksichtigung der Vorgeschichte eindeutig bestimmbar.

Viskoelastizität: Beschreibt eine Überlagerung von viskosem und elastischem Materialverhalten. Der Zusammenhang zwischen Spannung und Dehnung ist von der Beanspruchungsdauer und Beanspruchungsgeschwindigkeit abhängig. Eine eingebrachte konstante Verformung führt zu einem zeitlichen inneren Spannungsabbau im Bauteil (Relaxation). Eine aufgebrachte konstante Last führt zu einer zeitlichen Zunahme der Verformung (Kriechen).

Plastizität: Eine eingebrachte Beanspruchung oberhalb der Fließgrenze hat eine irreversible Verformung zur Folge, wobei die erforderliche Energie in Wärme umgesetzt wird. Nach der Entlastung erfolgen analog zur Viskosität keine Rückstellvorgänge, der Werkstoff verbleibt in seinem verformten Zustand. Diese Deformation wird als plastisches Fließen bezeichnet

Aufgrund dieses komplexen Werkstoffverhaltens stellt die polymere Matrix den Schwerpunkt der mikromechanischen Modellbildung dar. Nachfolgend werden somit neben der prozessbedingten Mikrostruktur auch die Effekte des thermoplastischen Matrixwerkstoffs vorgestellt.

2.3.1 Anisotropie

Aufgrund der zylindrischen Geometrie der Kurzglasfasern sind die mechanischen Kennwerte des Verbundwerkstoffs von der Orientierung der Faser zur Lastrichtung abhängig. Wird der Verbund in Faserrichtung belastet, steigen im Vergleich zum Matrixmaterial Festigkeit, Steifigkeit und Zugfestigkeit an. Bei Belastung senkrecht zur Faserrichtung wird der Elastizitätsmodul erhöht, wohingegen die Zugfestigkeit annähernd unverändert bleibt. In Abbildung 2.3 ist ein REM-Schliffbild über die Dicke einer spritzgegossenen Platte zur Herstellung eines Zugprobekörpers aus PBT-GF20 dargestellt [58].

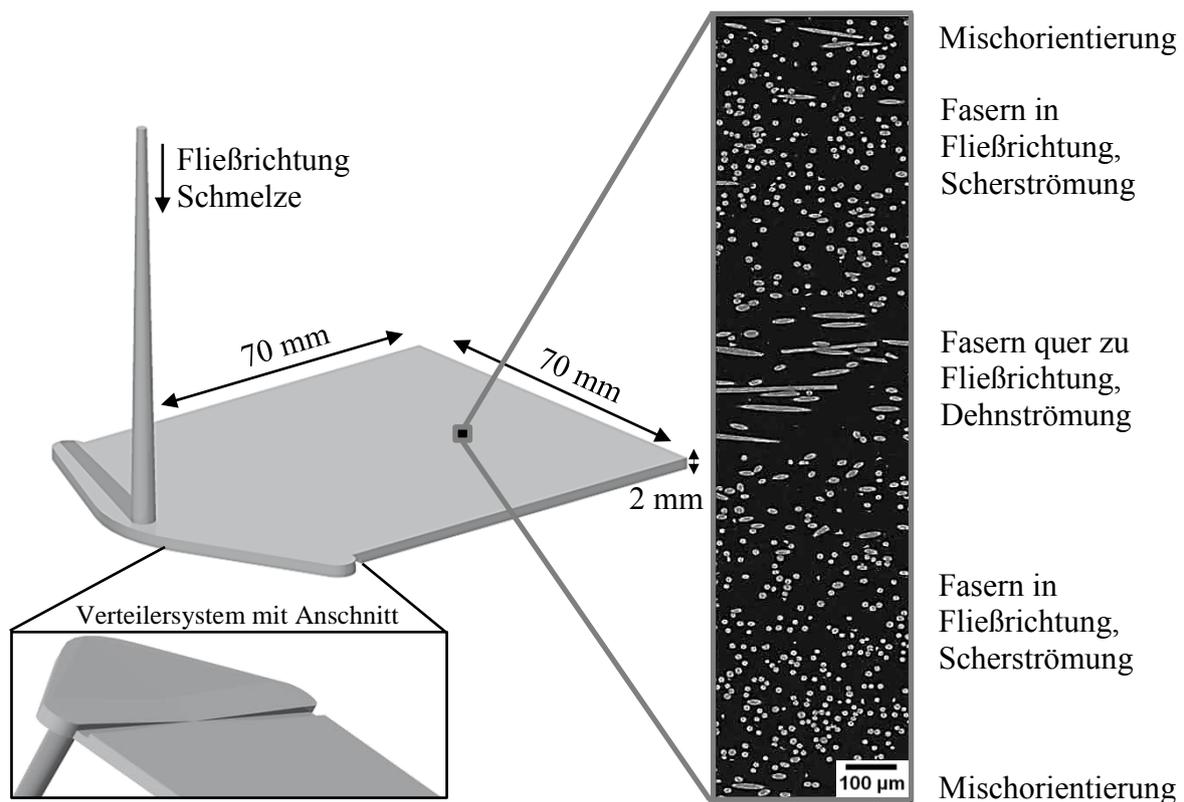


Abbildung 2.3: REM-Aufnahme der Faserorientierung über die Dicke einer spritzgegossenen Platte zur Herstellung von Zugprobekörpern nach Schöneich et al [58]

Das in Abbildung 2.3 verdeutlichte Angussystem wird auch als Kleiderbügelverteiler mit Filmanguss bezeichnet. Aufgrund der dargestellten Abnahme des Angussquerschnitts zur Plattenmitte sowie der kontinuierlichen Aufweitung des Verteilers wird die Schmelze mit

paralleler Fließfront in das Plattenwerkzeug geführt. Somit kann die lokale Inhomogenität der Faserorientierung insbesondere in den seitlichen Rändern der Platte reduziert werden. Unabhängig vom Angusstyp wird aus dem Schliffbild deutlich, dass sich aufgrund der Fließbewegung der Schmelze ein Schichtaufbau mit drei signifikanten Bereichen der Faserorientierung über der Plattendicke ausbildet. Dieser Schichtaufbau wird in Menges et al. detailliert charakterisiert [59]. Im Bereich der Wandhaftungszonen entsteht ein Bereich von ca. 2,5 % der Gesamtdicke mit Mischorientierung der Kurzfasern. Dies ist durch eine Koexistenz von in Fließrichtung orientierten Fasern (Kreise) sowie dazu senkrecht ausgerichteten Fasern (Ellipsen) erkennbar. In den Scherzonen sind die Fasern in Fließrichtung ausgerichtet. Zusammengefasst stellen die Scherzonen 80 % der Plattendicke dar. Die verbleibende Mittelschicht umfasst 15 % der Gesamtdicke, in der die Fasern quer zur Fließrichtung orientiert sind. Somit hat die Scherzone den größten Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften des Faserverbundwerkstoffs.

Die beschriebenen Bereiche mit definierten Faserorientierungen werden aufgrund unterschiedlicher Fließgeschwindigkeiten und den dadurch entstehenden Strömungen hervorgerufen. In der mittleren Schicht sind der Geschwindigkeitsgradient und die resultierende Schergeschwindigkeit nahezu null. Entsprechend überwiegt in diesem Bereich der Schmelze die Dehnströmung, sodass die Fasern senkrecht zur Fließrichtung orientiert werden. In der Scherzone liegt ein hoher Geschwindigkeitsgradient vor, sodass die Faser aufgrund der wirkenden Kräfte parallel zur Fließrichtung ausgerichtet wird [17]. Weiterhin wird von Mönlich [60] aufgezeigt, dass die Mittelschicht mit zunehmender Entfernung vom Anspritzpunkt abnimmt.

Zusammenfassend wird aus der Beschreibung der Faserorientierungsverteilung deutlich, dass bedingt durch den Herstellungsprozess die richtungsabhängigen mechanischen Eigenschaften eines Bauteils festgelegt werden. Zur Beschreibung des Einflusses der Faserorientierung auf die mechanischen Eigenschaften eines Composites werden verschiedene Probekörpergeometrien parallel und senkrecht zur charakteristischen Fließrichtung der Schmelze entnommen [61]. Hierbei wird angenommen, dass ein in Fließrichtung orientierter Zugprobekörper eine unidirektionale Faserorientierung in Zugrichtung aufweist, wohingegen mittels einer senkrecht zur Schmelzflussrichtung entnommenen Zugprobe das Werkstoffverhalten senkrecht zur Faserorientierung charakterisiert wird. Unter Berücksichtigung des beschriebenen Schichtaufbaus der Faserorientierung ist die angenommene Faserorientierung jedoch nur zu ca. 80 % gegeben. Aus diesem Grund wird von Kaiser [16] ein neuer Probekörper entwickelt, anhand dessen eine unidirektionale Faserorientierung ohne die

Ausbildung einer Mittel- oder Randschicht validiert wird. Die entwickelte Probekörpergeometrie basiert auf der Idee dickwandiger Rohrprobekörper. So können neben Zugversuchen auch Druck- und Schubeigenschaften des Verbundwerkstoffs untersucht werden [62]. Bei der Konstruktion wurden die in der Literatur gegebenen geometrischen Anforderungen an Wandstärke und parallelen Prüfbereich eingehalten [62]. Die Probekörpergeometrie ist in Abbildung 2.4 mit einer erneuten Darstellung der Faserorientierung über die Wanddicke abgebildet.

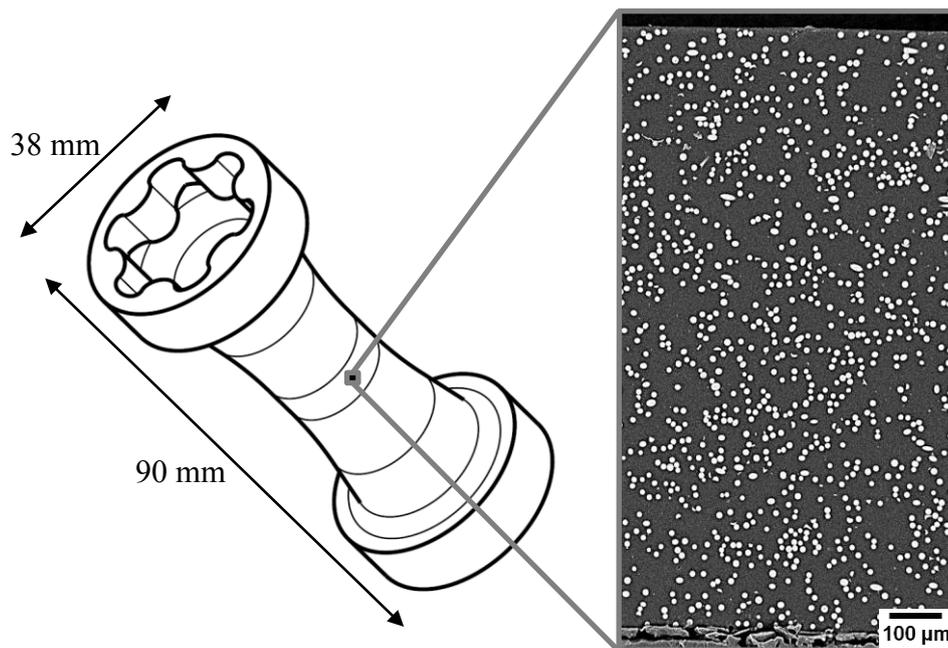


Abbildung 2.4: Rohrprobekörpergeometrie mit REM-Aufnahme der Faserorientierung über die Wanddicke nach Kaiser [16]

Im Vergleich zu existierenden Rohrprobekörpergeometrien in [63] oder [64] wird der entwickelte Probekörper um zwei wesentliche Merkmale erweitert: Zunächst wird der Formteilfüllvorgang im Spritzgussprozess hinsichtlich einer unidirektionalen Faserorientierung optimiert. Hierfür wird zur Herstellung des Rohrprobekörpers ein Angussystem basierend auf der Radialwendelverteilerwerkzeugtechnik verwendet, da somit eine gleichförmige Formteilfüllung ohne Bindenähte realisierbar ist [65]. Durch eine Abnahme der Wandstärke des Rohres wird zusätzliche eine hohe Fließgeschwindigkeit der Schmelze und damit eine hohe Scherströmung erzeugt.

Neben der Anguss- und Geometrieoptimierung wird der Probekörper beidseitig mit einer Torx®-ähnlichen Fixieraufnahme versehen (siehe Abbildung 2.4). Somit kann der Probekörper zusätzlich zu aufgetragenen Zug- oder Druckbelastungen an den Probenschultern auch Torsionsmomente aufnehmen. Durch Überlagerung einer Torsionsbelastung mit den

Lastfällen Zug und Druck können demnach auch biaxiale Werkstoffkennwerte charakterisiert werden [16, 66].

Die in Abbildung 2.4 dargestellte Faserorientierung über die Wanddicke des Rohrprobekörpers validiert die angestrebte Ausbildung einer dominierenden Scherzone. Im Vergleich zur dargestellten Plattengeometrie kann somit für den zentralen Prüfbereich des entwickelten Rohrprobekörpers eine unidirektionale Faserorientierung angenommen werden. Zur Validierung der unidirektionalen Faserorientierung über ein Volumen außerhalb der zweidimensionalen Schnittebene werden von Kaiser verschiedene Computertomographieaufnahmen mit Auflösungen im Mikrometerbereich (μ CT) durchgeführt. Der daraus berechnete Faserorientierungstensor bestätigt erneut die hohe Faserorientierung über den Probekörperquerschnitt [16].

Neben den genannten Vorteilen des Rohrprobekörpers ergeben sich aufgrund des geometrischen Aufbaus zwei Problemstellungen. Zum einen ist die Charakterisierung des Verbundwerkstoffs senkrecht zur Faserorientierung nicht möglich, da die beschriebene Geometrie ausschließlich zur Prüfung in Faserrichtung vorgesehen ist. Deshalb liegen die zur Beschreibung von transversal-isotropen Verbundwerkstoffen benötigten Materialparameter nicht vor. Ein zweites Problem stellt die Prüfung der Rohrprobekörper dar. Da hierbei nicht von einem ebenen Spannungszustand ausgegangen werden kann, ist die Einschnürung der Wanddicke des Rohrprobekörpers zur Bestimmung der wahren Spannung zu berücksichtigen. Dies wird im Rahmen bisheriger Untersuchungen nicht realisiert. Daher können zur Charakterisierung eines Verbundwerkstoffs mit dem Rohrprobekörper ausschließlich technische Spannungen aufgetragen werden [16].

2.3.2 Linear-viskoelastisches Deformationsverhalten

Das linear-viskoelastische Deformationsverhalten eines Faserverbundwerkstoffs wird ausschließlich durch mechanische Eigenschaften des Matrixmaterials determiniert, da die Fasern als linear-elastisch angesehen werden [15]. Aus diesem Grund werden nachfolgend die viskoelastischen Effekte teilkristalliner, unverstärkter Thermoplaste beschrieben. Es ist anzumerken, dass für die Faser-Matrix Interphase ebenfalls ein viskoelastisches Materialverhalten zu berücksichtigen ist [29]. In Tabelle 2.2 wird nach Stommel et al. [56] eine Klassifizierung des Materialverhaltens bei verschiedenen Lastfällen dargestellt. Es wird deutlich, dass Modellansätze zur Beschreibung von elastisch-viskoelastischen Effekten für

vielseitige Anwendungen vom Crash- bis zum periodischen Langzeitverhalten notwendig sind.

In der vorliegenden Arbeit werden ausschließlich linear-viskoelastische Effekte betrachtet. Diese Effekte setzen die Gültigkeit kleiner Deformationen sowie niedriger Spannungen voraus. Mit diesen Linearitätsgrenzen wird die Grundlage zur Beschreibung von Viskoelastizität durch die Theorie des Superpositionssystems von Boltzmann [67] gegeben, welche einen Zusammenhang zwischen dem Spannungs- und Dehnungstensor liefert. Zur Untersuchung der Spannungs-Dehnungsabhängigkeit viskoelastischer Werkstoffe sind die Einflussgrößen Zeit und Temperatur von Bedeutung [68]. Dementsprechend kann die Darstellung viskoelastischer Effekte in Zeit- sowie Temperatureinflüsse unterteilt werden.

Belastungszeitraum X	Lastverlauf	Materialmodellierung	Anwendungsbeispiel
<u>Crash</u> X < 1 Sekunde	Stoßartig monoton steigend	Elastoplastisch, viskoelastisch	Stoßbelastung auf eine Motorhaube
<u>Kurzzeit</u> 1 Sekunde < X, X < 1 Stunde	Monoton steigend	Elastisch, elastoplastisch	Montagevorgang eines Schnapphakens
<u>Langzeit</u> X > 1 Stunde	Konstant bzw. langsam steigend	Elastisch, viskoelastisch	Rohrleitung unter Innendruck
<u>Periodisch</u> n · X	Schwingend, zyklisch	Viskoelastisch	Betriebslastverläufe, Be- und Entlastung

Tabelle 2.2: Klassifizierung des zu berücksichtigenden Materialverhaltens in verschiedenen Belastungszeiträumen nach Stommel et al. [56]

Zeiteinfluss: Wird ein Thermoplast im Zugversuch mit verschiedenen Dehngeschwindigkeiten geprüft, so kann analog mit der Zunahme der Dehnrates eine Erhöhung der Steifigkeit gemessen werden. Dies ist mit dem viskosen Werkstoffverhalten zu begründen, wobei eine verzögerte Makromolekülorientierung als Reaktion einer makroskopischen Deformation auftritt. Im Fall von niedrigen Dehnrates werden innere Fließprozesse wie das Abgleiten von Molekülketten sowie Entschlaufungsvorgänge begünstigt, wohingegen bei hohen Dehnrates eine Molekülorientierung behindert wird [68]. Das zeitabhängige mechanische Verhalten ist anhand von Relaxations- und Kriechversuchen experimentell bestimmbar [69, 70]. Relaxation beschreibt die Abnahme der Spannung über die Zeit, um eine konstante Dehnung des Werkstoffs beizubehalten. Im Gegensatz dazu wird im Kriechversuch durch das

Aufbringen einer zeitlich konstanten Last eine steigende Deformation beobachtet. Beide Effekte sind mit dem entsprechenden Lastverlauf sowie dem resultierenden Materialverhalten in Tabelle 2.3 aufgetragen. In der experimentellen Untersuchung ideal thermoplastischer Kunststoffe im Relaxationsversuch verläuft die Spannung gegen Null, wohingegen für vernetzte Kunststoffe bei einer hohen Versuchsdauer ein konstanter Spannungswert identifiziert wird [71]. Demgegenüber wird für eine lange Versuchsdauer unter konstanter Last im Kriechversuch für Duroplasten eine konstante Grenzdehnung bestimmt. Für Thermoplaste kann dieser asymptotische Wert nicht ermittelt werden, da die Kriechverformung über die Zeit kontinuierlich ansteigt.

	Lastverlauf	Materialverhalten
Relaxation		
Kriechen		

Tabelle 2.3: Qualitative Beschreibung des Belastungsverlaufs und des resultierenden Materialverhaltens viskoelastischer Kunststoffe nach Brinson et al. [71]

Temperatureinfluss: Neben dem beschriebenen Zeiteinfluss wird eine Temperaturabhängigkeit des mechanischen Werkstoffverhaltens charakterisiert. Versuche bei konstanter Dehnrate und variiertem Umgebungstemperatur weisen nach, dass tiefe Temperaturen eine Versprödung und gleichzeitige Erhöhung der Steifigkeit bewirken. Aufgrund erstarrter Mikrobrownscher Bewegungen sind die Makromoleküle bei tiefen Temperaturen unbeweglich, wodurch die Molekülverschlaufungen als feste Vernetzungspunkte angesehen werden können [72]. Für hohe Temperaturen wird im Gegensatz dazu ein stark duktiler

Spannungs-Dehnungsverhalten deutlich [68]. Diese duktilen Effekte werden durch eine erhöhte Mobilität der Makromoleküle bei höheren Temperaturen aufgrund von Fließprozessen begründet [73].

Die gesamtheitliche Betrachtung von Zeit- und Temperatureinflüssen ermöglicht die Schlussfolgerung, dass hohe Temperaturen einen analogen Einfluss auf das mechanische Verhalten im Vergleich zu niedrigen Dehnraten nehmen. Aufgrund dieser Beobachtung und der Annahme identischer makromolekularer Mechanismen als Ursache der Zeit- und Temperaturabhängigkeit kann das Zeit-Temperatur-Verschiebungsprinzip (ZTV) angewandt werden [74]: Das für eine gegebene Dehnraten und Temperatur bestimmte Werkstoffverhalten wird bei Erhöhung der Temperatur sowie einer äquivalenten Steigerung der Dehnraten identisch reproduziert. Analog wird bei niedrigen Temperaturen und einer passend verringerten Dehnraten der Ausgangswert des Werkstoffverhaltens abgebildet. Aufgrund dieser Superposition kann beispielsweise durch einen kurzzeitigen Versuch bei hohen Temperaturen auf das Materialverhalten bei niedrigen Temperaturen und langen Zeiträumen geschlossen werden. Somit besteht die Möglichkeit, einen zeitintensiven Langzeitversuch durch Veränderung der Temperaturbedingungen zu verkürzen [74]. Im Umkehrschluss besteht durch eine Messung bei niedrigen Temperaturen die Möglichkeit, ein Werkstoffverhalten für sehr hohe Dehnraten zu charakterisieren, welches im Rahmen existierender Messmethoden nicht bekannt ist. Zur Anwendung dieser Effekte ist ein qualitativer Zusammenhang zwischen den Zeit- und Temperatureinflüssen notwendig. Hierfür wird das Arrhenius-Gesetz verwendet [74]: Eine Temperaturerhöhung von 10 Kelvin entspricht einer zehnfachen Verringerung der Dehnraten. Durch diesen exponentiellen Ansatz kann der Temperaturverschiebungsfaktor a_T mit dem nachfolgenden Zusammenhang dargestellt werden [68]:

$$\log a_T = \log \left(\frac{t}{t_{ref}} \right) = \log \left(\frac{\dot{\epsilon}_{ref}}{\dot{\epsilon}} \right) = k \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right) \quad (2.1)$$

Hierbei wird a_T entweder durch die Zeitraffung t/t_{ref} oder die Dehnratenänderung $\dot{\epsilon}_{ref}/\dot{\epsilon}$ relativ zu einem Referenzwert als Folge einer Temperaturänderung von T_{ref} auf T definiert. Der Faktor k setzt sich aus der allgemeinen Gaskonstante, der Aktivierungsenergie des Prozesses sowie einem logarithmischen Umrechnungsfaktor zusammen und bildet somit die werkstoffabhängige Konstante des ZTV. Mit dieser Definition steht ein Zusammenhang zwischen Zeit und Temperatur zur Verfügung, um zeitabhängige Messkurven bei verschiedenen Temperaturen mit dem temperaturabhängigen Faktor a_T zu verschieben. Zur

weiterführenden Beschreibung des Zeit-Temperatur-Verschiebungsprinzips und einer alternativen Formulierung von Gl. (2.1) anhand des WLF-Zusammenhangs wird auf die Ausführungen von Schwarzl [74] verwiesen.

In der vorliegenden Arbeit wird zur experimentellen Untersuchung der Zeit-Temperatur Abhängigkeit das Messprinzip der Dynamisch-Mechanischen Analyse (DMA) angewandt. Unter Berücksichtigung des ZTV kann hierbei das linear-viskoelastische Werkstoffverhalten in einem großen Zeit- oder Frequenzbereich abgebildet werden. Analog zu Relaxations- oder Kriechversuchen wird hierbei eine Probe unter definierter Spannung oder Dehnung beansprucht. Diese Beanspruchung erfolgt bei der DMA als eine dynamisch-sinusförmige Anregung über einen Schwingungserreger.

Unter Berücksichtigung des Spannungs-Dehnungsverhaltens des zu analysierenden Werkstoffs wird ein Lastniveau gewählt, bei dem keine Schädigungen wie beispielsweise plastisches Fließen auftreten. Die Werkstoffprüfung erfolgt im Bereich reversibler Dehnungen, wodurch von einer Charakterisierung ausschließlich linear-viskoelastischer Effekte ausgegangen werden kann.

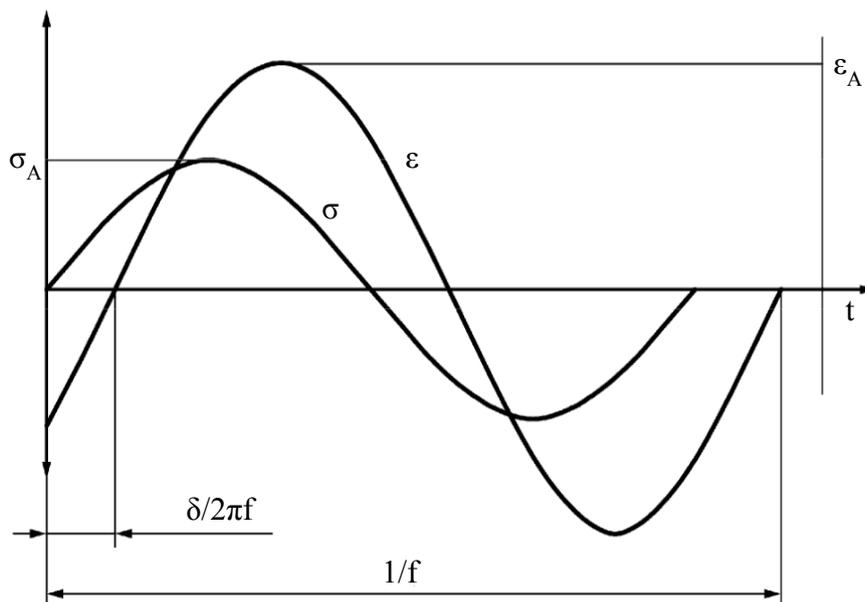


Abbildung 2.5: Phasenverschiebung zwischen dynamischer Spannung und Dehnung eines linear-viskoelastischen Werkstoffs nach DIN EN ISO 6721-1 [75]

Das linear-viskoelastische Materialverhalten wird anhand der Werkstoffantwort auf die dynamische Anregung bestimmt. Hierfür wird das Werkstoffverhalten als Deformations- bzw. Spannungsantwort über Kraft- und Wegaufnehmer gemessen und die resultierende Amplitude und Phasenverschiebung ausgewertet [75]. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird der Werkstoff unter Vorgabe einer sinusförmigen Deformation auf Zug belastet. Für ein rein

elastisches Werkstoffverhalten wird zwischen der dynamischen Spannungsantwort und der dynamischen Dehnung keine Phasenverschiebung beobachtet. Die Phasenverschiebung zwischen Spannung und Dehnung eines viskoelastischen Materials im eingeschwungenen Zustand ist in Abbildung 2.5 für eine sinusförmige Schwingung dargestellt.

Sowohl für elastische als auch linear-viskoelastische Werkstoffe hat die Spannungsantwort die identische Frequenz der Dehnungsanregung. Die frequenzabhängigen Kenngrößen zur Beschreibung des viskoelastischen Materialverhaltens berechnen sich aus den Messgrößen der DMA zu [72]:

$$|E^*| = \frac{\sigma_A}{\varepsilon_A} = \sqrt{[E'(\omega)]^2 + [E''(\omega)]^2}; \quad (2.2)$$

$$E^*(i\omega) = E'(\omega) + iE''(\omega)$$

$$E'(\omega) = |E^*| \cdot \cos\delta \quad (2.3)$$

$$E''(\omega) = |E^*| \cdot \sin\delta \quad (2.4)$$

$$\tan \delta(\omega) = \frac{E''(\omega)}{E'(\omega)} \quad (2.5)$$

Der komplexe Modul E^* wird aus den Amplituden der dynamischen Spannung σ_A und der dynamischen Dehnung ε_A berechnet. In Abhängigkeit des Phasenwinkels δ stellen der Speichermodul E' sowie der Verlustmodul E'' den Real- und Imaginärteil des komplexen Moduls dar. Der Speichermodul beschreibt die Steifigkeit des viskoelastischen Werkstoffs. Für ein rein elastisches Material mit $\delta = 0$ gilt $E^* = E'$. Der Verlustmodul ist ein Maß der während des Lastvorgangs irreversibel dissipierten Arbeit und beschreibt die viskosen Werkstoffeigenschaften. Über den Verlustfaktor $\tan \delta$ kann das Maß der Energieverluste bei einer Schwingung bzw. die mechanische Dämpfung des Gesamtsystems dargestellt werden. Aus diesem Grund wird der Verlustfaktor auch als Maß an Viskoelastizität eines Kunststoffes bezeichnet [56].

Ein wesentlicher Vorteil von Messungen mittels DMA besteht darin, dass die viskoelastischen Kenngrößen anhand einer einzigen Probe über einen großen Zeit- oder Frequenzbereich gemessen werden können. In einem Messvorgang werden bei einer konstanten Dehnungsamplitude die Anregungsfrequenz sowie die Umgebungstemperatur variiert, sodass für jede Temperatur mehrere Messkurven für einen definierten Frequenzbereich vorliegen.

Daraus können die in Gl. (2.2) - (2.5) definierten Kennwerte als Funktion beider Einflussgrößen berechnet werden. Die unter Verwendung des Zeit-Temperatur-Verschiebungsprinzips entwickelten Masterkurven von $E'(\omega)$ und $E''(\omega)$ bilden das viskoelastische Werkstoffverhalten über viele Frequenzdekaden zuverlässig ab [71].

2.4 Mikromechanische Modellierung kurzfaserverstärkter Composite

Zur Beschreibung des mechanischen Verhaltens kurzfaserverstärkter Composite mittels mikromechanischer Modelle werden zwei Hauptaspekte betrachtet: Zum einen sind die viskosen Eigenschaften des polymeren Matrixmaterials zu berücksichtigen. Der Faserwerkstoff wird mit elastischen Kennwerten hinreichend beschrieben. Zum anderen wird durch das Einbringen von Verstärkungsfasern eine Anisotropie des Verbundwerkstoffs erzeugt, die ebenfalls in die mikromechanische Modellbildung integriert werden muss. Die Umsetzung beider Aspekte sowie die Zusammenführung von viskoelastisch-anisotropen Effekten in verschiedenen Materialmodellen werden in den nachfolgenden Abschnitten erläutert.

2.4.1 Beschreibung viskoelastischer Effekte

Wie in Abschnitt 2.3.3 dargestellt, kann das linear-viskoelastische Materialverhalten als eine Überlagerung elastischer und viskoser Effekte angesehen werden. Diese Überlagerung wird in einem rheologischen Modell als Kombination einer elastischen Feder mit dem Federmodul E und einem Dämpfer mit der Viskosität η beschrieben. Zur Simulation einer linear-viskoelastischen Systemantwort ist eine vielseitige Kombination von Feder-Dämpfer-Systemen möglich [71]. Die Grundlage stellt die Reihenschaltung einer elastischen Feder mit einem linear viskosen Dämpfer zur Abbildung eines newtonschen Fluides dar. Diese Kombination wird als einfaches Maxwell-Modell bezeichnet [74]. Mit der Lösung des differentiellen Spannungs-Dehnungszusammenhangs kann das Relaxationsverhalten eines Maxwell-Elements in Gl. (2.6) beschrieben werden [76]:

$$\sigma(t) = \int_0^t E e^{-\frac{E}{\eta}(t-s)} \dot{\epsilon} ds = \int_0^t E e^{-\frac{t-s}{\tau}} \dot{\epsilon} ds \quad (2.6)$$

mit: $\tau = \frac{\eta}{E}$

Die Relaxationszeit τ repräsentiert hierbei die Viskosität des Dämpfers. Für eine sprunghafte Dehnungsbelastung $\varepsilon(t) = \varepsilon_0 H(t)$, beschrieben durch die Heaviside-Funktion $H(t) = 1$ für $t > 0$ und $H(t) = 0$ für $t < 0$ resultiert die Spannungsantwort aus Gl. (2.6) in:

$$\sigma(t) = \varepsilon_0 E e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (2.7)$$

Aus Gl. (2.7) wird deutlich, dass das viskoelastische Werkstoffverhalten mit einer konstanten Relaxationszeit nur für ein geringes Zeitintervall abgebildet wird. Im Fall einer Belastung mit einer hoher Dehngeschwindigkeit von größer $1/\tau$ verhält sich das System rein elastisch und wird durch den definierten Federmodul charakterisiert. Im Umkehrschluss wird das System für geringe Dehngeschwindigkeiten kleiner $1/\tau$ ausschließlich durch die Viskosität des Dämpfers beschrieben. Somit kann die Viskoelastizität nur in einem Bereich der Belastungsgeschwindigkeit entsprechend dem Wert von $1/\tau$ abgebildet werden. Folglich ist das Maxwell-Modell zur Beschreibung des viskoelastischen Materialverhaltens der mittels ZTV bestimmten Masterkurven in einem hohen Frequenz- oder Zeitbereich nicht anwendbar. Diese Limitierung kann durch eine Parallelschaltung mehrerer Maxwell-Elemente aufgehoben werden. Hierbei wird die Länge des abzubildenden Bereichs über die Anzahl der Maxwellelemente und der damit verbundenen Relaxationsmoduln E_i sowie Relaxationszeiten τ_i bestimmt [76]. Nach Gl. (2.7) ergibt sich die Relaxation des als verallgemeinerten Maxwell-Modells bezeichneten Feder-Dämpfer-Systems zu:

$$\sigma(t) = \varepsilon_0 \sum_{i=1}^n E_i e^{-\frac{t}{\tau_i}} \quad (2.8)$$

Wie in Tabelle 2.3 aufgezeigt, tritt eine vollständige Relaxation nur für ideale Thermoplaste auf. In der Praxis wird eine Relaxation meist bis zu einem zeitlich konstanten Spannungswert σ_∞ gemessen. Aus diesem Grund wird das verallgemeinerte Maxwell-Modell um eine zusätzlich parallel geschaltete Feder mit einem Modul E_∞ erweitert [74]. Dieses erweiterte verallgemeinerte Maxwell-Modell wird auch als Wiechert-Modell bezeichnet [71]. Das damit beschriebene Relaxationsverhalten ist in Gl. (2.9) dargestellt.

$$\sigma(t) = \varepsilon_0 \left(\sum_{i=1}^n E_i e^{-\frac{t}{\tau_i}} + E_\infty \right) \quad (2.9)$$

Mit diesem Relaxationsverhalten wird das linear-viskoelastische Werkstoffverhalten anhand von $2n + 1$ Materialparametern beschrieben. Zur Bestimmung dieser Kennwerte wird der

Relaxationsmodul als Funktion der Zeit oder Frequenz durch Pronyreihen dargestellt und für definierte Relaxationszeiten an experimentelle oder modellierte Masterkurven angepasst. Nachfolgend wird in Gl. (2.10) die Pronyreihe des zeitabhängigen Relaxationsmoduls gegeben. E_i und τ_i werden als Prony-Koeffizienten bezeichnet [77].

$$E(t) = \sum_{i=1}^n E_i e^{-\frac{t}{\tau_i}} + E_\infty \quad (2.10)$$

Im Fall einer frequenzabhängigen Darstellung des linear-viskoelastischen Materialverhaltens aus experimentellen Ergebnissen der DMA wird Gl. (2.7) mit der oszillatorischen Dehnungsbelastung von $\varepsilon(t) = \varepsilon_0 e^{i\omega t}$ modifiziert. Ausgehend von der differentiellen Form des verallgemeinerten Maxwell-Modells liefert ein exponentieller Dehnungseintrag in das System ebenfalls eine exponentielle Spannungsantwort [71]:

$$\begin{aligned} \sigma(t) &= \sigma^* e^{i\omega t} = \varepsilon_0 E^*(i\omega) e^{i\omega t} \\ \text{mit: } \sigma^* &= \varepsilon_0 E^*(i\omega) \end{aligned} \quad (2.11)$$

Hieraus wird deutlich, dass der komplexe Modul E^* für schwingende Belastungen die zeitabhängige Spannung direkt mit der zeitabhängigen Dehnung verknüpft. Zur Beschreibung des komplexen Moduls wird Gl. (2.2) verwendet. Der Speichermodul $E'(\omega)$ sowie der Verlustmodul $E''(\omega)$ sind aus DMA-Versuchen bestimmbar und werden analog zu Gl. (2.10) durch Pronyreihen beschrieben. Anhand der Prony-Koeffizienten E_i und τ_i sowie des Gleichgewichtsmoduls E_∞ wird der Real- und Imaginärteil des komplexen Moduls nach Park et al. [78] in Abhängigkeit der Frequenz ω dargestellt.

$$E'(\omega) = E_\infty + \sum_{i=1}^n E_i \frac{\omega^2 \tau_i^2}{\omega^2 \tau_i^2 + 1} \quad (2.12)$$

$$E''(\omega) = \sum_{i=1}^n E_i \frac{\omega \tau_i}{\omega^2 \tau_i^2 + 1} \quad (2.13)$$

Basierend auf dem verallgemeinerten Maxwell- bzw. Wiechertmodell können mit der dargestellten Methodik die linear-viskoelastischen Matrixeigenschaften mittels numerischer Methoden abgebildet werden.

2.4.2 Homogenisierung mehrphasiger Composite

In den vorangehenden Ausführungen wurden ausschließlich Effekte eines homogenen Matrixmaterials beschrieben. Wie in Abschnitt 2.3.1 dargelegt, ist ein kurzfaserverstärkter Thermoplast inhomogen und weist anisotrope Werkstoffeigenschaften auf. Zur Berechnung des makroskopischen Materialverhaltens eines Verbundwerkstoffs werden mikromechanische Homogenisierungsmethoden entwickelt, mit denen die beschriebene Anisotropie berücksichtigt wird. Eine Zusammenfassung grundlegender Unterscheidungsmerkmale der verschiedenen Homogenisierungsansätze nach Reuss und Voigt [79, 80], Eshelby [81] bzw. Mori et al. [82] sowie dem klassisch selbstkonsistenten Ansatz [83] wird von Kaiser [16] und Bornert et al. [84] gegeben. Basierend auf diesen Homogenisierungsmethoden existieren verschiedene Modelle, die zur Beschreibung mehrphasiger Composite unter Berücksichtigung einer viskoelastischen Matrix bzw. Interphase sowie einer definierten Füllstoffgeometrie angewandt werden können.

Eine umfassende mikromechanische Beschreibung mehrphasig umschlossener Füllstoffe anhand analytischer Modellbildung wird von Hervé und Zaoui vorgestellt [85, 86]. Diese basiert auf dem von Hashin entwickelten Composite-Sphere-Assemblage-Modell [87] und der Bestimmung der effektiven Steifigkeiten nach dem verallgemeinerten selbstkonsistenten Modell von Christensen et al. [88]. Hervé et al. beschreiben einen Verbundwerkstoff bestehend aus einer Matrixphase mit kugelförmigen Einschlüssen, welcher wiederum von einem homogen äquivalenten Medium umgeben wird. Der daraus abgeleitete makroskopische Kompressions- bzw. Schubmodul wird mit der Annahme isotroper Eigenschaften der einzelnen Phasen sowie ausschließlich für kugelförmige [85] oder zylindrische [86] Einschlüsse ermittelt.

Neben analytischen Lösungen wird die Effektive-Feld-Theorie mit Verwendung des Mori-Tanaka-Modells [82] zur Homogenisierung von Faserverbundwerkstoffen verwendet. Die damit verbundene Beschreibung des makroskopischen (effektiven) Spannungsfeldes wurde von Benveniste et al. [89] auf ein Composite, bestehend aus beschichteten Fasern eingebettet in einem Matrixmaterial, angewandt. Aufgrund der Modifizierung des klassischen Mori-Tanaka-Ansatzes kann hierbei die Beschichtung der Faser als eine unabhängige Phase mit eigenständigem mechanischem Verhalten in der Beschreibung des effektiven Materialverhaltens berücksichtigt werden.

Zur Berücksichtigung von beschichteten Einschlüssen einer beliebigen ellipsoiden Geometrie in einem anisotropen Referenzmedium wird von Hori et al. [90] das Double-Inclusion-Modell

(DI-Modell) eingeführt. Durch das Aufbringen makroskopisch entfernter Spannungen oder Dehnungen können sowohl die lokal im Einschluss als auch in der Beschichtung gemittelten Felder über Konzentrationstensoren analytisch berechnet werden. Es wird nachgewiesen, dass das DI-Modell sowie die Erweiterung zum Multi-Coated-Inclusion-Modell (MI-Modell) dasselbe effektive Verbundwerkstoffverhalten wie das klassische Mori-Tanaka-Modell liefert [90]. Zur Untersuchung der weiterführenden mikromechanischen Zusammenhänge wird auf Hu et al. [91] verwiesen, welche den DI-Ansatz sowohl dem Mori-Tanaka-Modell [82, 92-94] als auch dem Ponte Castañeda-Willis-Modell [95] gegenüberstellen.

Eine Umformulierung des klassischen DI-Modells für ein zweiphasigen Verbundwerkstoff wird von Aboutajeddine et al. [96] beschrieben. Hierbei wird analog zum DI-Modell der Einschluss von einer Matrixphase und einem unbegrenzten Referenzmedium umschlossen. Das Referenzmedium stellt keine dritte Phase dar, da es ausschließlich zur Beschreibung der makroskopisch entfernten Spannungen oder Dehnungen verwendet wird. Nach Aboutajeddine et al. kann zunächst die Lösung des Dehnungskonzentrationstensors im Einschluss mit der klassischen Lösung nach Eshelby [81] exakt analytisch bestimmt werden. Anschließend wird die Interaktion des Einschlusses mit dem umgebenden Material anhand der Annahme beschrieben, dass das Referenzmedium die mechanischen Eigenschaften des umgebenden Werkstoffs aufweist. Mit dieser Vereinfachung entfällt die zusätzliche Beschreibung des Konzentrationstensors zwischen Referenzmedium und Einschluss, der Einschluss interagiert ausschließlich mit der angrenzenden Phase. Somit ist als Interaktion nur ein Konzentrationstensor zwischen dem Einschluss und des umhüllenden Materials zu bestimmen, wodurch die Prognosegüte im Vergleich zum klassischen DI-Modell erhöht wird [96].

Dieser verbesserte DI-Ansatz wird von Dinzart et al. [97] für mehrphasige, elastische Composite erweitert. Hierfür wird ein selbstkonsistentes Modell für $n+1$ Phasen basierend auf dem Vorgehen nach Aboutajeddine et al. unter Verwendung des MI-Modells entwickelt. Es wird aufgezeigt, dass die Beschreibung des effektiven Kompressionsmoduls identisch zu analytischen Lösungen ist. Analog zum erweiterten DI-Modell weist auch die vorgestellte Weiterentwicklung des MI-Modells hinsichtlich verschiedener Phasenkontraste, Volumenanteile und Aspektverhältnisse eine zum klassischen MI-Modell verbesserte Prognosegüte auf [97]. Der Effekt von Interphasen an Grenzschichten kann auf mikromechanischer Grundlage ebenfalls durch Kombination der Interfacial Operators nach Hill [98-100] mit der Anwendung Greenscher Funktionen abgebildet werden [101-103]. Diese Lösungen werden weiterhin zur Beschreibung elastischer Composite mit mehrfach

beschichteten Einschlüssen von Lipinski et al. [104] sowie mit der Integration thermischer Eigenspannungen von Berbenni et al. [105] erweitert.

Alle bisher erläuterten mikromechanischen Methoden zur Homogenisierung mehrphasiger Composite sind ausschließlich zur Beschreibung linear-elastischer Eigenschaften der Einzelphasen anwendbar. Der Einfluss einer viskoelastischen Interphase in einem unidirektional endlosfaserverstärkten Composite wird in einer frühen Studie von Hashin [106] untersucht. Hierbei wird festgehalten, dass die viskoelastischen Eigenschaften der Interphase das Verbundwerkstoffverhalten insbesondere bei Schubbelastungen beeinflussen. Die beobachteten Effekte werden jedoch ohne die Berücksichtigung von Temperatureinflüssen diskutiert. In einer Untersuchung von Li et al. [107] wird das Relaxations- und Kriechverhalten hinsichtlich des Einflusses der Interphase in einem Faserverbundwerkstoff untersucht. Mit Verwendung des Composite-Cylinder-Assemblage-Modells von Hashin et al. [108] wird aufgezeigt, dass das Relaxations- und Kriechverhalten des Composites stark von dem Volumenanteil der Interphase abhängt und somit von einer viskoelastischen Zwischenschicht auszugehen ist.

Von Wei et al. [109] werden ebenfalls Relaxations- sowie Dämpfungsuntersuchungen an partikelverstärkten Composites mit viskoelastischer Interphase durchgeführt. Hierbei wird beobachtet, dass die Viskosität der Interphase das Werkstoffverhalten hauptsächlich im Bereich niedriger Frequenzen beeinflusst. Die frequenzabhängige Beschreibung des Einflusses einer viskoelastischen Interphase wird ebenfalls in einer Studie von Fisher et al. [39] für unidirektional endlosfaserverstärkte Composite durchgeführt. Das effektive Werkstoffverhalten wird anhand einer Erweiterung des Ansatzes von Benveniste et al. [89] modelliert und mit dem Mori-Tanaka-Modell verglichen. Weiterhin zeigt eine zweidimensionale FE-Simulation faserverstärkter Composite mit Interphase auf, dass zur realistischen Abbildung des makroskopischen Werkstoffverhaltens in der FEA eine Berücksichtigung der Interphase notwendig ist [39]. Darauf aufbauend verwenden Friebe et al. [110] zur Beschreibung von Faserverbundwerkstoffen mit Interphase eine zweistufige Homogenisierungsmethodik. In einem ersten Schritt wird die Faser mit der umgebenden Interphase nach Hori et al. [111] homogenisiert. Die effektive Steifigkeit des Composites wird anschließend anhand des klassischen DI- bzw. Mori-Tanaka-Modells ermittelt und liefert im Vergleich zur Methodik nach Aboutajeddine et al. konsistente Ergebnisse.

Im Zusammenhang der vorgestellten Ansätze zur Homogenisierung mehrphasiger, linear-viskoelastischer Composite greift die vorliegende Arbeit die Vorteile einer zweistufigen

Homogenisierung auf. Basierend auf dem von Aboutajeddine et al. [96] weiterentwickelten DI-Modell wird ein Reconsidered-Double-Inclusion-Modell (RDI-Modell) entwickelt, welches sowohl die Integration einer experimentell bestimmten Interphasengeometrie, als auch die Berücksichtigung linear-viskoelastischer Eigenschaften ermöglicht [112]. Hierfür sind zunächst der Nachweis einer Faser-Matrix Interphase, als auch die Charakterisierung der linear-viskoelastischen Eigenschaften des vorliegenden kurzfaserverstärkten Thermoplasts PBT-GF20 experimentell durchzuführen.

3 Experimentelle Charakterisierung

Der nachfolgende Abschnitt beschreibt die Charakterisierung des PBT-GF20 anhand des makroskopischen Spannungs-Dehnungsverhaltens sowie lokaler Untersuchungen im Bereich der Faser-Matrix Grenzschicht. Zunächst wird eine neue Prüfmethodik vorgestellt, mit der die wahre Spannungs-Dehnungsabhängigkeit des Verbundwerkstoffs in 0°- sowie 90°-Richtung durch Rohrprobekörper experimentell ermittelt werden kann. Darauf aufbauend werden mittels DMA die linear-viskoelastischen Eigenschaften des Matrixmaterials sowie des gesamten Composites experimentell bestimmt. Abschließend ermöglicht eine modifizierte Nano-Scratch-Technik die Identifizierung der Faser-Matrix Interphase und trägt somit zum Verständnis der Mikrostruktur kurzfaserverstärkter Kunststoffe bei.

3.1 Spannungs-Dehnungsabhängigkeit

Zur Beschreibung des Spannungs-Dehnungsverhaltens des kurzglasfaserverstärkten PBT-GF20 werden in der vorliegenden Arbeit Rohrprobekörper verwendet. Der Vorteil gegenüber klassischen Schulterstäben besteht hierbei in der unidirektionalen Ausrichtung der Kurzfasern im Prüfbereich. Somit kann von einem transversal-isotropen Werkstoffverhalten ausgegangen werden. Die Herstellung der Rohrprobekörper erfolgt im Spritzgussprozess mit den in Tabelle 3.1 dargestellten Prozessparametern. Hierfür wird das von Kaiser [16] entwickelte Spritzgusswerkzeug um zwei funktionale Eigenschaften erweitert:

1. Herstellung von Rohrprobekörpern geringerer Wandstärke: Mit dem Ziel einer Werkstoffprüfung senkrecht zur Faserorientierung muss eine Tangentialspannung auf die Rohroberfläche aufgebracht werden. Dies wird experimentell durch einen Innendruckaufbau im Prüfkörper realisiert. Zur Charakterisierung von Werkstoffeigenschaften mit Innendruckversuchen an zylindrischen Proben muss nach Kolupaev et al. [113] ein dünnwandiges Rohr mit folgendem geometrischen Zusammenhang vorliegen:

$$D_{innen} > 20 \cdot t_{wand} \quad (3.1)$$

Der verfügbare Rohrprobekörper genügt mit einer Wandstärke t_{wand} von 1.5 mm und einem Innendurchmesser D_{innen} von 17 mm diesen Anforderungen nicht. Aus diesem Grund wird die Wandstärke des Rohrprobekörpers auf 0.75 mm reduziert und anhand von Gl. (3.1) validiert. Zur Herstellung eines Probekörpers mit veränderter Wanddicke ist der Kern des Spritzgusswerkzeugs zu modifizieren. Aufgrund der Konizität der Rohrprobekörpergeometrie

wird ein asymmetrisch geteilter Kern verwendet, um den Einfluss der Trennebene im Mittelbereich des Rohrs auszuschließen. Die Kernhälften werden vor Beginn des Spritzgießens durch eine Schraubverbindung fixiert, sodass keine Schmelze in die Trennebene eintritt.

Prozessparameter	Einheit	PBT-GF20, 0.75 mm	PBT-GF20, 1.5 mm
Zylindertemperatur (Einfüllzone bis Düse)	°C	240	240
		250	250
		260	260
		260	260
		260	260
Werkzeugtemperatur	°C	90	90
Dosiervolumen	cm ³	84	84
Umfangsgeschwindigkeit	m/min	7.5	5
Staudruck	bar	-2	-3
Spritzdruck	bar	2000	2000
Volumenstrom	cm ³ /s	75	75
Umschaltvolumen	cm ³	13	12
Verlauf Nachdruck (Zeit - Druck)	s - bar	0.2 - 600	1 - 900
		2 - 600	2 - 800
		3 - 100	3 - 300
Restkühlzeit	s	4	4
Auswerferkraft	kN	30	30
Auswerferweg	mm	30	30

Tabelle 3.1: Prozessparameter zur Herstellung von Rohrprobekörpern aus PBT-GF20 mit einer Wandstärke von 0.75 mm und 1.5 mm im Spritzgussprozess

2. Optimierung des Entformungsvorgangs: Die Entformung der spritzgegossenen Rohrprobekörper mittels eines Negativhammers wird durch die Nachrüstung eines Auswerfersystems ersetzt. Für jeden Probekörper werden zwei Auswerferstifte mit einem Durchmesser von 6 mm vorgesehen, die die Entformungskraft jeweils auf den Radialwendelverteiler sowie der Probekörperschulter aufbringen. Hieraus folgt eine gleichmäßige Entformung des Probekörpers nach der Abformung im Werkzeug.

Mit dem optimierten Spritzgießwerkzeug werden Rohrprobekörper mit 1.5 mm und 0.75 mm Wandstärke hergestellt, um die mechanischen Werkstoffeigenschaften von PBT-GF20 in einem Winkel von 0° bzw. 90° zur Faserorientierung zu charakterisieren. Hierfür ist zunächst die benötigte Prüfmethodik zu entwickeln, da nach Abschnitt 2.3.1 weder eine Charakterisierung des Verbundwerkstoffs senkrecht zur Faserorientierung noch eine Bestimmung der wahren Spannung möglich ist. Nachfolgend wird die Lösung dieser experimentellen Problemstellungen anhand von Erweiterungen des am Lehrstuhl für Kunststofftechnologie (LKT) bestehenden Prüfstands zur biaxialen Zug-/Druck-Torsionsprüfung von Rohrprobekörpern [114] beschrieben.

Zur Aufbringung einer Tangentialspannung muss die Rohrprobekörpergeometrie radial belastet werden. Aufgrund der optischen Dehnungsmessung durch Bildkorrelation (DIC) auf der äußeren Probenoberfläche kann die Spannung nur durch eine innere Last erzeugt werden. Dazu wird ein Versuchsaufbau basierend auf dem flüssigkeitsgestützten Innendruckkonzept nach Pflamm-Jonas [63] entwickelt [115]. Eine flüssigkeitsgestützte Aufbringung des Innendrucks hat den Vorteil, dass sich das Fluid der Probekörperkontur anpasst, wodurch der Probekörper gleichmäßig über den Umfang belastet wird. Somit können herstellungs- sowie werkstoffbedingte Abweichungen in der Rohrprobekörpergeometrie ausgeglichen werden. Die auf den Umfang wirkende Kraft wird aus dem gemessenen Druck berechnet. Zur Vermeidung einer überlagerten axialen Beanspruchung aufgrund der Konizität wird der Druck nur im zylindrischen Bereich des Probekörpers aufgebracht, da hier keine projizierte Fläche in axialer Richtung vorliegt. In Abbildung 3.1 ist der Bereich des aufgebrachten Innendrucks im Rohrprobekörper anhand einer CAD-Schnittdarstellung des entwickelten Versuchsaufbaus dargestellt [115]. Gleichzeitig sind die formschlüssige Probekörper-einspannung sowie die Befüll- und Entlüftungskanäle abgebildet. Die Druckerzeugung erfolgt extern, sodass weder die optische Bildkorrelation noch die Aufbringung biaxialer Lasten beeinflusst werden. Der gesamte Prüfaufbau zur Innendruckerzeugung ist für einen maximalen Druck von 200 bar konstruiert.

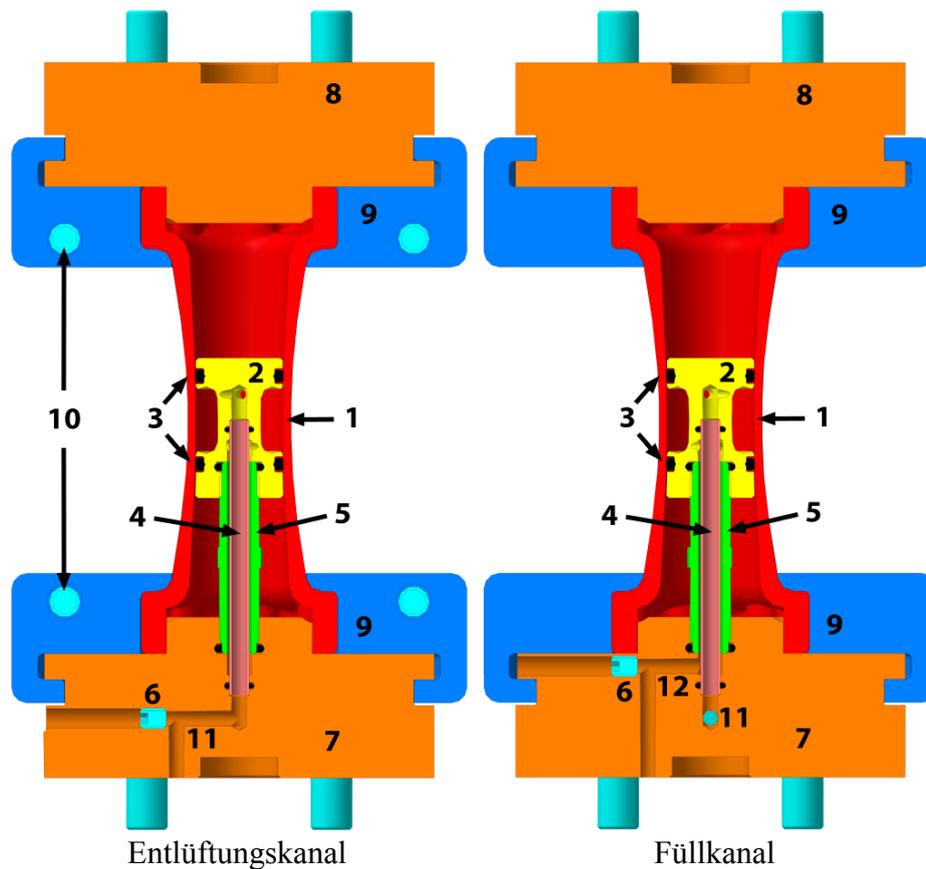


Abbildung 3.1: Schnittdarstellung der entwickelten Rohrprobekörpereinspannung zur Aufbringung einer Tangentialspannung mittels Innendruck nach Welsch [115]: (1) Rohrprobekörper, (2) Dichtstück mit O-Ringen, (3) O-Ringe zur Abdichtung am Probekörper, (4) Innenrohr, (5) Außenrohr, (6) Gewindestift als Verschluss, (7) Untere Probekörpereinspannung mit Kanälen und O-Ringen, (8) Obere Probekörpereinspannung, (9) Probenklemmung, (10) Spannschrauben der Probenklemmung, (11) Entlüftungskanal, (12) Füllkanal

Während einer Kraftaufbringung wird die wirkende wahre Spannung mit dem Quotienten aus der momentan wirkenden Kraft und der aktuellen Querschnittsfläche des Probekörpers berechnet. Die Kraft wird für Zug-, Druck- und Torsionsversuche mittels Kraftmesssensoren und zur Bestimmung der Tangentialspannung durch den aufgebrauchten Innendruck gemessen. Zur Beschreibung einer kraftabhängigen Querschnittsänderung aufgrund der Wanddickenänderung während des Versuchsablaufs müssen die auftretenden Dehnungen in alle drei Raumrichtungen bekannt sein. In Abhängigkeit von der Positionierung sowie der Tiefenschärfe der verfügbaren optischen Dehnungserfassung ist eine Messung der Dehnung in ausschließlich zwei Richtungen möglich. Die verbleibende Dehnung in Dickenrichtung wird für Probekörper mit Plattengeometrien vernachlässigt oder mit der ermittelten Querdehnung gleichgesetzt [116]. Wird anstelle einer ebenen Prüfgeometrie ein Rohrprobekörper verwendet, ist die tangentiale Dehnung durch den geschlossenen Umfang behindert, sodass sich die radiale Dehnung vergrößert. Aus diesem Grund können diese Querdehnungen weder

vernachlässigt noch als identisch angesehen werden. Somit ist ein Messprinzip zu entwickeln, um die unbekannte Radialdehnung während des Versuchsablaufs zu ermitteln. Dies wird durch eine Bestimmung der Wanddickenänderung im Prüfbereich des Rohrprobekörpers realisiert. Die Messung der Wanddickenänderung erfolgt über ein magnetostatisches Messsystem. Zu diesem Zweck wird ein Magnetsensor an der Außenseite des Probekörpers fixiert und eine ferromagnetische Messkugel auf der Innenseite positioniert, die vom Sensor angezogen wird. Erfolgt eine Änderung der Entfernung zwischen Kugel und Sensor, wird der Betrag der Abstandsänderung über eine veränderte magnetische Feldstärke gemessen. Die Messtoleranz des verwendeten Systems beträgt $\pm 3 \mu\text{m}$ und 1 % des Messwerts.

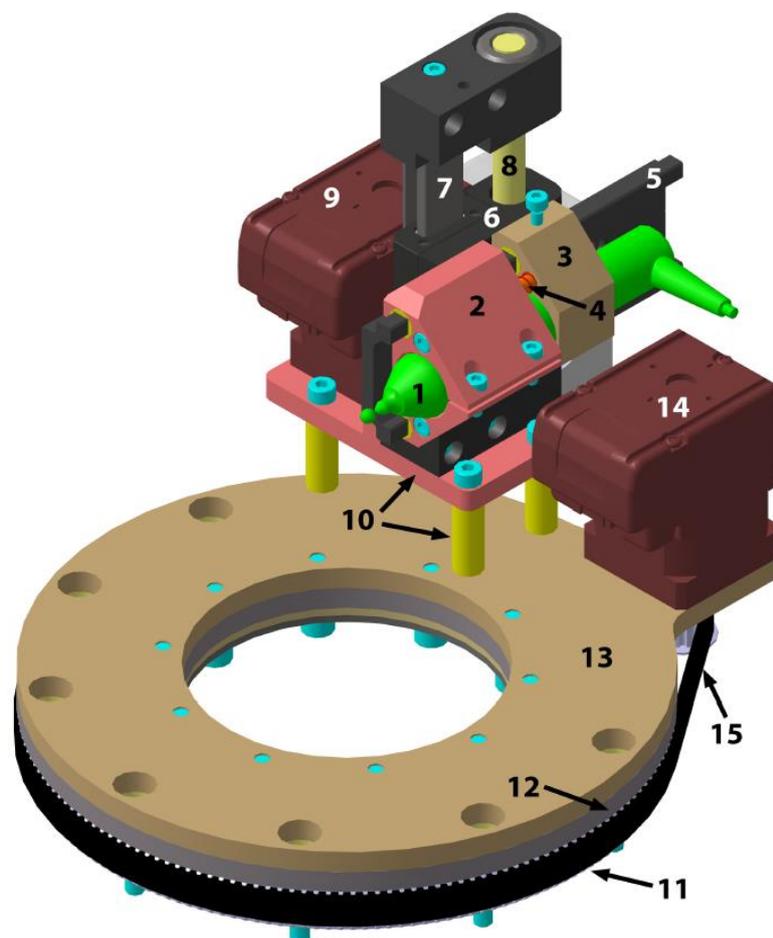


Abbildung 3.2: Darstellung des Dickenmessgeräts zur Bestimmung der radialen Dehnung [115]: (1) Dickenmessgerät mit Kugel, (2) Führungswagen mit Sensorklemmung, (3) Klemmung, (4) Federn für Anpresskraft, (5) Führungsschiene, (6) Führungswagen mit Spindelmutter, (7) Führungsschiene, (8) Spindel, (9) Antriebsmotor, (10) Grundplatte und Distanzhülsen, (11) Stehender Teil des Rundtischlagers, (12) Bewegter Teil des Rundtischlagers, (13) Grundplatte, (14) Antriebsmotor, (15) Zahnriemenantrieb

Der Prüfaufbau mit Dickenmessung am Rohrprobekörper wird in Abbildung 3.2 anhand einer CAD-Darstellung ersichtlich. Vor jeder Messung ist eine Bestimmung des mittleren Außendurchmessers sowie der mittleren Wanddicke des Rohrprobekörpers notwendig, da

während des Versuchs die Messung der Wanddicke nur an einem Punkt des Prüfbereichs erfolgen kann. Die Messung der geometrischen Größen vor der Versuchsdurchführung wird durch ein Abrastern der Oberfläche des Prüfbereichs mit dem Dickenmessgerät ermöglicht. Die dazu benötigten Antriebe zur vertikalen und horizontalen Verschiebung sind in Abbildung 3.2 bezeichnet.

Mit den vorangehend beschriebenen Versuchsaufbauten wird die wahre Spannungs-Dehnungsabhängigkeit des Verbundwerkstoffs sowohl in Faserrichtung als auch in Querrichtung experimentell bestimmt. Die wahre Zugspannung σ_a wird nach Gl. (3.2) unter Berücksichtigung der axialen Querschnittsfläche berechnet. Neben der gemessenen Axialkraft F_a werden zur Berechnung der Querschnittsänderung der mittlere Außendurchmesser D_0 , die mittlere Wanddicke s_0 bei Versuchsbeginn sowie die Tangentialdehnung ε_t als auch die Radialdehnung ε_r benötigt. Die Tangentialdehnung wird mittels optischer Bildkorrelation bestimmt, wohingegen die Radialdehnung aus dem Verhältnis der aktuellen Wanddicke s_{ak} zum Ausgangswert s resultiert.

$$\sigma_a = \frac{F_a}{A_a} = \frac{F_a}{\pi \left(D_0 s_0 (1 + \varepsilon_t) \left(\frac{s_{ak}}{s} \right) - s_0^2 \left(\frac{s_{ak}}{s} \right)^2 \right)}$$

$$\text{mit: } A_a = \pi (D_0 s_0 (1 + \varepsilon_t) (1 + \varepsilon_r) - s_0^2 (1 + \varepsilon_r)^2) \quad (3.2)$$

$$\text{und: } \varepsilon_r = \frac{s_{ak}}{s} - 1$$

Analog wird die Tangentialspannung mit den identischen Messwerten aus Gl. (3.2) sowie des gemessenen Drucks p anhand von Gl. (3.3) berechnet:

$$\sigma_t = \frac{F_p}{A_r} = \frac{p (D_0 (1 + \varepsilon_t) - 2s_0 (1 + \varepsilon_r))}{2s_0 (1 + \varepsilon_r)} = \frac{p \left(D_0 (1 + \varepsilon_t) - 2s_0 \left(\frac{s_{ak}}{s} \right) \right)}{2s_0 \left(\frac{s_{ak}}{s} \right)} \quad (3.3)$$

Mit den in Gl. (3.2) und (3.3) dargestellten Zusammenhängen können die Versuchsergebnisse von Zug- sowie Innendruckversuchen an Rohrprobekörpern hinsichtlich der wahren Spannung ausgewertet werden. In diesem Zusammenhang werden quasi-statische Zugversuche mit einer Dehnrates von 1 mm/min sowie Innendruckversuche mit einer Geschwindigkeit von 2 cm³/min durchgeführt. In Abbildung 3.3 sind die repräsentativen Spannungs-Dehnungskurven dieser Versuche für den Werkstoff PBT-GF20 sowie das unverstärkte Matrixmaterial PBT bis zum Versagenspunkt dargestellt.

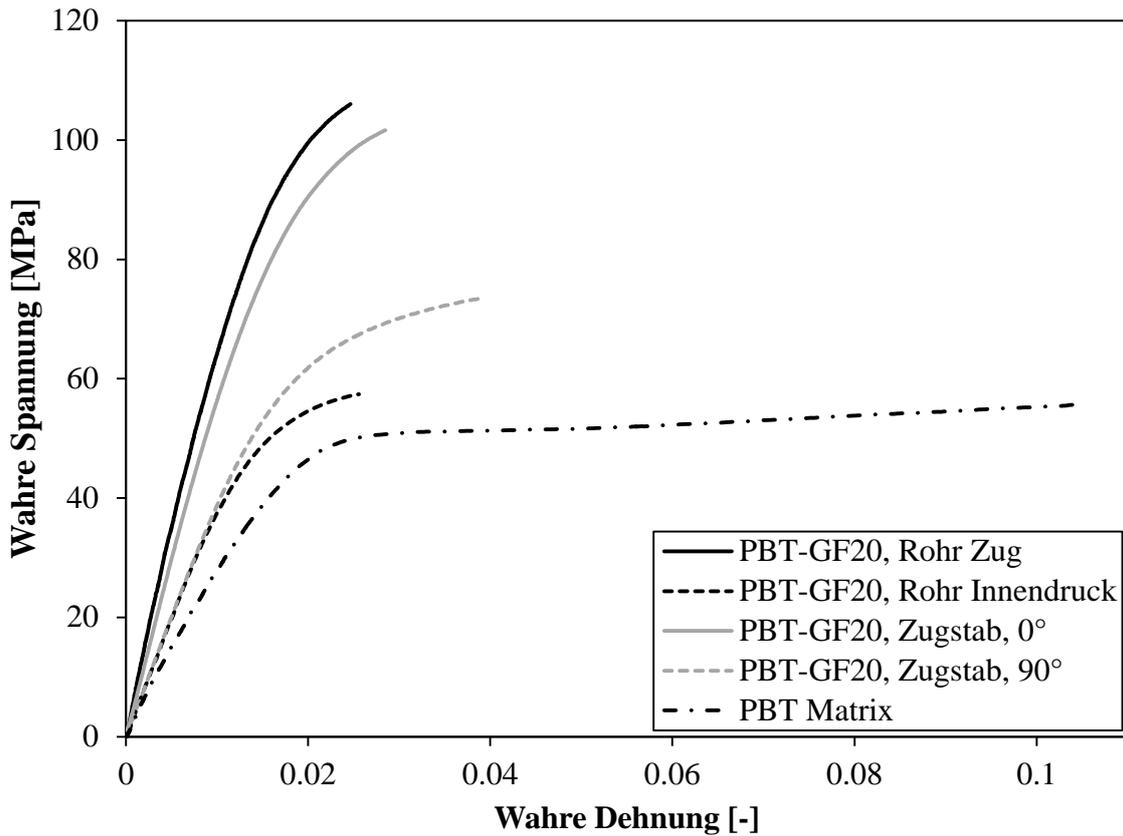


Abbildung 3.3: Vergleich der experimentell bestimmten Spannungs-Dehnungsabhängigkeiten von PBT-GF20 mit 0°/90°-Faserorientierung von Flachzugstäben sowie Rohrprobekörpern

Für die Durchführung der abgebildeten Zugversuche des Verbundwerkstoffs in Faserrichtung sowie des Matrixmaterials werden Rohrprobekörper mit einer Wandstärke von 1.5 mm verwendet. Die Innendruckversuche zur Charakterisierung des Werkstoffs senkrecht zur Faserorientierung werden anhand der weiterentwickelten Probekörper mit 0.75 mm Wandstärke durchgeführt. Als Vergleichswerte sind zusätzlich Ergebnisse von Becker-Flachzugstäben [116] in 0° bzw. 90° zur Fließrichtung aufgetragen. Im Gegensatz zum Matrixmaterial wird für den Verbundwerkstoff unabhängig der Faserorientierung ein sprödes Spannungs-Dehnungsverhalten mit geringer plastischer Deformation bestimmt. Der im Zugversuch an Rohrprobekörpern gemessene mittlere E-Modul des PBT-GF20 in Faserrichtung beträgt 7390 MPa und weicht somit um 0.1 % von der Angabe des Herstellers Celanese® ab [117]. Die mittlere Bruchdehnung von 2.5 % sowie die Zugfestigkeit von 106 MPa des Rohrprobekörpers liegen mit 16.7 % bzw. 15.2 % Abweichung unter dem Bereich der vorgegebenen Herstellerangaben. Dies ist mit einer niedrigeren Dehnrates sowie einer geringeren Prüftemperatur des durchgeführten Zugversuchs zu begründen. Bei niedrigerer Prüftemperatur weist die polymere Matrix eine geringere Viskosität auf, wodurch die Streckdehnung verringert wird.

Die Ergebnisse der Innendruckversuche weisen die Anisotropie des kurzfaserverstärkten Werkstoffs nach. Anhand der Spannungs-Dehnungskurve wird ein E-Modul von 3930 MPa berechnet. Dieser Wert stimmt mit den Ergebnissen von Flachzugstäben überein, die spritzgegossenen Platten nach Abbildung 2.3 entnommen wurden. Somit kann die entwickelte Prüfmethodik zur Charakterisierung anisotroper Werkstoffeigenschaften kurzfaserverstärkter Thermoplaste anhand des Rohrprobekörpers validiert werden. Im Vergleich zu Flachzugstäben wird bei der Prüfung des Rohrprobekörpers senkrecht zur Faserorientierung eine geringere Zugfestigkeit bestimmt. Hierdurch kann analog zum Zugversuch in 0° -Richtung die Verfälschung der Messergebnisse aufgrund der Mittelschicht in spritzgegossenen Platten quantifiziert werden. Der Unterschied in der gemessenen Bruchdehnung zwischen Innendruck und 90° -Zugstäben ist mit dem Herstellungsprozess und der Rohrprobekörpergeometrie zu erklären: Mit Hilfe einer Bruchflächenanalyse nach Innendruckversuchen wird deutlich, dass ein Versagen fast ausschließlich an der Trennebene des Werkzeugs erfolgt. Bedingt durch die Kerbwirkung des Grats am Probekörper entstehen somit örtlich überhöhte Spannungen, die für ein verfrühtes Versagen verantwortlich sind.

Das unverstärkte PBT wird durch einen E-Modul von 2680 MPa sowie einer Streckspannung von 52 MPa bei einer Dehnung von 3 % charakterisiert. Hierbei weicht der E-Modul um 0.7 % von den Herstellerangaben ab. In Analogie der Messergebnisse des Verbundwerkstoffs wird eine Unterschreitung von 8.7 % der Streckspannung sowie von 25 % der Streckdehnung im Vergleich zum Datenblatt ermittelt [118]. Dies ist erneut auf den Unterschied der Prüfbedingungen zwischen den vorliegenden Versuchen und der Prüfmethodik des Herstellers zurückzuführen. Zur Validierung der isotropen Eigenschaften des Matrixmaterials werden die experimentellen Ergebnisse der Zugversuche mit Innendruckversuchen unter Berücksichtigung des identischen Matrixmaterials verglichen. Unabhängig von der Versuchsdurchführung wird eine identische Steifigkeit und Streckgrenze ermittelt, sodass eine Isotropie des Matrixwerkstoffs angenommen werden kann.

Zusammenfassend wird der vorstehend beschriebene Prüfaufbau sowie die methodische Auswertung der Messergebnisse mittels der dargestellten Spannungs-Dehnungskurven zur Prüfung von kurzfaserverstärkten Thermoplasten in $0^\circ/90^\circ$ -Richtung validiert. Die ermittelten Spannungs-Dehnungszusammenhänge kennzeichnen den gesamten Bereich elastisch-plastisch anisotroper Verbundwerkstoffeigenschaften.

3.2 Lineare Viskoelastizität

Anhand der in Abbildung 3.3 experimentell ermittelten Spannungs-Dehnungskurven wird der Bereich linear-elastischer Werkstoffeigenschaften des Verbund- sowie Matrixwerkstoffs identifiziert. Wie in Abschnitt 2.3.2 beschrieben, muss zur Charakterisierung linear-viskoelastischer Eigenschaften ein Lastniveau innerhalb des Bereichs reversibler Dehnungen gewählt werden. Die nachfolgend dargestellten Ergebnisse linear-viskoelastischer Werkstoffeigenschaften werden unter Vorgabe einer sinusförmigen Deformation auf Zug bestimmt. Aufgrund der dehnungsgeregelten Belastung ist dem Diagramm in Abbildung 3.3 ein Grenzwert der Dehnung zu entnehmen. Für einen Wert kleiner 0.5 % der wahren Dehnung kann sowohl für den verstärkten als auch unverstärkten Werkstoff von einem reversiblen Materialverhalten ausgegangen werden.

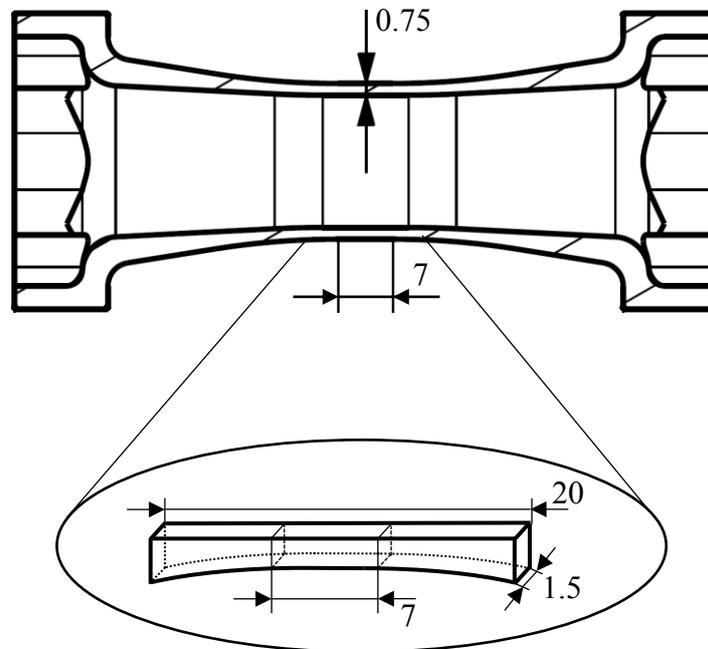


Abbildung 3.4: Entnommener Probekörper zu Charakterisierung linear-viskoelastischer Effekte mittels DMA

Zur Durchführung der DMA wird ein dynamisch-mechanischer Analysator mit der Bezeichnung „Eplexor 25 N“ der Firma Gabo[®] verwendet. Durch eine maximal verfügbare Prüfkraft von 25 N kann kein Rohrprobekörper verwendet werden, da dieser eine zu hohe Steifigkeit aufweist. Eine Plattengeometrie ist aufgrund des Einflusses der inhomogenen Faserorientierungen ebenfalls auszuschließen. Infolgedessen wird dem Rohrprobekörper im parallelen Prüfbereich mit unidirektionaler Faserorientierung eine dünne Probe entnommen. Diese für die DMA geeignete Geometrie ist in Abbildung 3.4 dargestellt. Mit einer Probenbreite von 1.5 mm ergibt sich nach Ehrenstein et al. [72] ein empfohlener

Zugklemmenabstand von 4.5 mm, sodass bei symmetrischer Einspannung ausschließlich der parallele Bereich charakterisiert wird. Vor Beginn des Versuchsablaufs ist jede Probe zu vermessen. Verschiedene Voruntersuchungen ergeben hierbei, dass bereits eine Abweichung der Probengeometrie von 10 μm einen hohen Einfluss auf die Messergebnisse und somit auf die ermittelten Speicher- und Verlustmoduln hat. Daher werden alle verwendeten Probekörper unter Zuhilfenahme von lichtmikroskopischen Aufnahmen vermessen. Die dehnungs-geregelte Anregung der Probe wird über die statische und dynamische Last definiert. Während des Versuchs erzeugt dabei eine konstante statische Dehnung die kontinuierliche Zugbelastung. Zur Charakterisierung der Werkstoffe PBT und PBT-GF20 wird eine statische Dehnung von 0.2 % verwendet. Das linear-viskoelastische Materialverhalten wird durch die phasenverschobenen Werkstoffantwort auf die dynamische Last bestimmt. Diese entspricht der in Abbildung 2.5 dargestellten dynamischen Anregung mit einer konstanten Amplitude um einen Wert der statischen Last. Zum Erhalt der Zugbelastung während des Versuchsablaufs muss die dynamische Dehnung niedriger als die statisch aufgebrachte Dehnung gewählt werden. Aus diesem Grund wird die dynamische Dehnung auf 0.1 % festgelegt.

Die Bestimmung des komplexen Moduls E^* erfolgt über die Messung der resultierenden Spannungsamplitude und Phasenverschiebung und wird direkt von der Maschinensoftware ausgegeben. Somit können die linear-viskoelastischen Kenngrößen des Speicher- und Verlustmoduls ausgewertet werden. Die dynamische Anregung wird für verschiedene Frequenzen und Temperaturen wiederholt und der davon abhängige komplexe Modul E^* sowie der Verlustfaktor $\tan \delta$ aufgetragen. Zur Beschreibung des viskoelastischen Werkstoffverhaltens wird in der vorliegenden Arbeit ein Bereich der Frequenz von 0.5 Hz bis 50 Hz sowie der Temperatur von $-20\text{ }^\circ\text{C}$ bis $160\text{ }^\circ\text{C}$ analysiert. Eine Variation beider Einflussgrößen in einem Versuchsdurchgang wird anhand eines Temperature-Frequency-Sweeps realisiert. Hierbei wird für jede Temperatur der definierte Frequenzbereich anhand von fünf Messungen pro Dekade abgefahren. Zwischen 0.5 Hz und 50 Hz werden folglich für jede Temperatur 11 Messungen durchgeführt. Mit einer Schrittweite von $2\text{ }^\circ\text{C}$ ergeben sich 1003 Messwerte zur Beschreibung des Werkstoffverhaltens. In Abbildung 3.5 und 3.6 sind die DMA-Ergebnisse des komplexen Moduls E^* sowie des Verlustfaktors $\tan \delta$ in Abhängigkeit der Temperatur für das Matrixmaterial PBT sowie den Verbundwerkstoff PBT-GF20 aufgetragen.

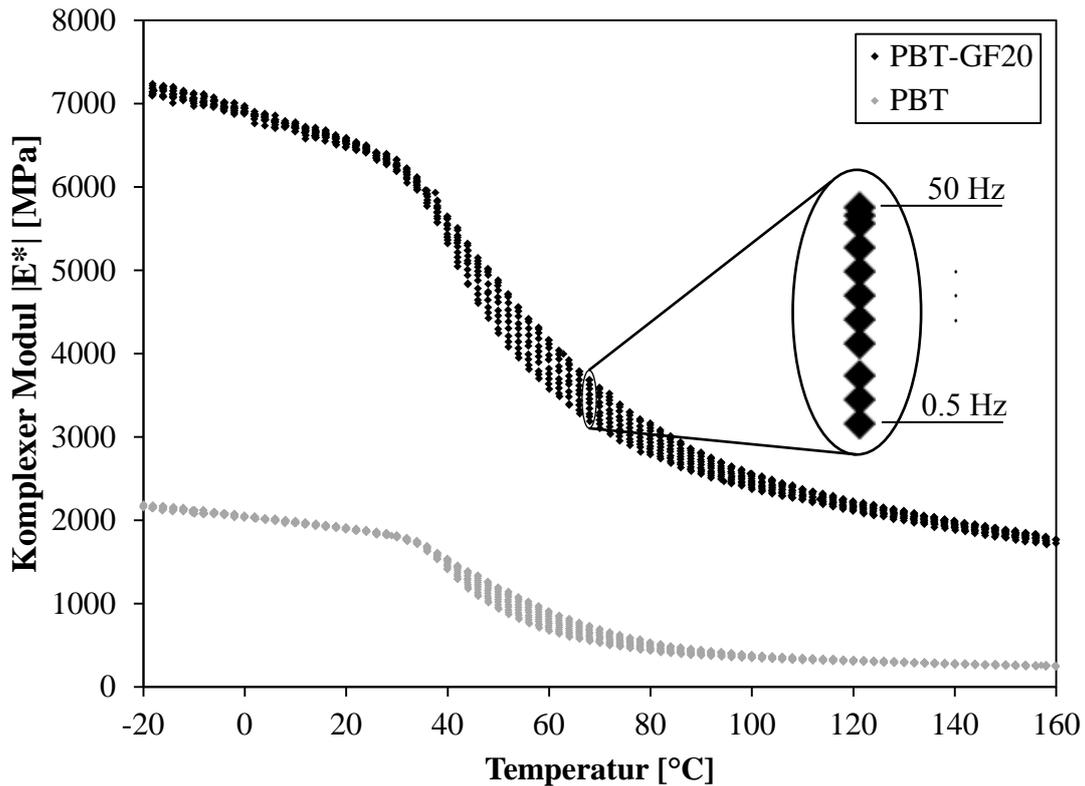


Abbildung 3.5: Experimentell bestimmter komplexer Modul E^* von PBT und PBT-GF20

Die Temperaturabhängigkeit der Messwerte in Abbildung 3.5 korreliert mit den in Abschnitt 2.3.2 beschriebenen Effekten, wobei für tiefe Temperaturen eine Steifigkeitserhöhung sowie für hohe Temperaturen ein stark duktileres Werkstoffverhalten beobachtet wird. Insbesondere im Glasübergangsbereich zwischen 40 °C und 80 °C wird der Einfluss der Belastungsfrequenz sichtbar (siehe Abbildung 3.5): Bei konstanter Temperatur verhält sich der Werkstoff aufgrund eingeschränkter Molekülkettenbewegungen für hohe Frequenzen steifer. Der in Abbildung 3.6 aufgetragene Verlustfaktor $\tan \delta$ wird mit der Definition in Gl. (2.5) als Maß der Energieverluste bezogen auf die wiedergewinnbare Energie verwendet [75]. Im Bereich des Glasübergangs wird das Maximum der Energiedissipation nachgewiesen. Ein hoher Verlustmodul kennzeichnet in diesem Bereich das Maximum der mechanischen Dämpfung bzw. innerer Reibung aufgrund von Molekülbewegungen. Beim Erweichen des Thermoplasts im Glasübergangsbereich beginnen die Molekülketten der angeregten Schwingung zu folgen. Dies ist jedoch nur unter großer innerer Reibung möglich, welche bei einer weiteren Temperaturerhöhung durch die erhöhte Molekülbeweglichkeit abfällt. Das Maximum des Verlustfaktors kann zur Charakterisierung der spezifischen Glastemperatur verwendet werden [72]. Die anhand von Abbildung 3.6 bestimmte Glastemperatur von 60 °C stimmt mit den Angaben des Herstellers überein [118]. Weiterhin werden in Abbildung 3.6 die abweichenden viskoelastischen Eigenschaften zwischen Matrix- und Verbundwerkstoff

sichtbar. Der maximale Wert des Verlustfaktors von PBT-GF20 beträgt die Hälfte des Wertes von PBT. Somit besitzt der Verbundwerkstoff aufgrund der elastischen Verstärkungsfasern verminderte viskose Eigenschaften und weist eine geringere Energiedissipation im Glasübergangsbereich auf.

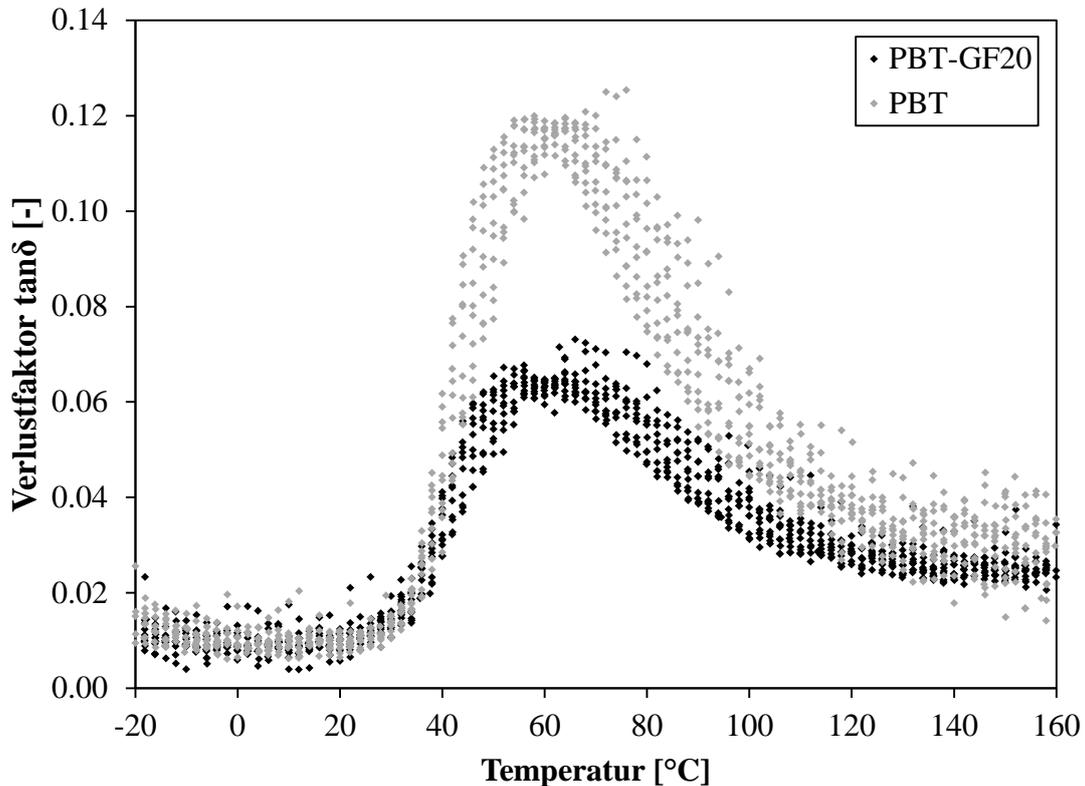


Abbildung 3.6: Experimentell bestimmter Verlustfaktor $\tan \delta$ von PBT und PBT-GF20

Die komplexen Messgrößen der DMA können ebenfalls in Abhängigkeit der Frequenz aufgetragen werden. In Abbildung 3.7 ist der komplexe Modul des Verbundwerkstoffs in Abhängigkeit der anregenden Frequenz für den Temperaturbereich von -20 °C bis 160 °C aufgetragen. Mit Hilfe dieser Darstellung wird der Zusammenhang zwischen Frequenz- und Temperaturabhängigkeit verdeutlicht. Somit kann unter Verwendung des Zeit-Temperatur-Verschiebungsprinzips nach Gl. (2.1) eine Masterkurve des viskoelastischen Materialverhaltens in einem erweiterten Frequenzbereich beschrieben werden. Hierzu wird eine Referenztemperatur von 60 °C gewählt. Alle weiteren Messkurven sind um einen Temperaturverschiebungsfaktor a_T zu verschieben. Entsprechend der Äquivalenz von Temperatur und Frequenz sind die in Abbildung 3.7 dargestellten Kurven bei Temperaturen oberhalb der Referenz in den Bereich niedriger Frequenzen zu verschieben. In Analogie werden die Messungen bei tiefen Temperaturen anhand der bestimmten a_T -Faktoren zu höheren Frequenzen verschoben.

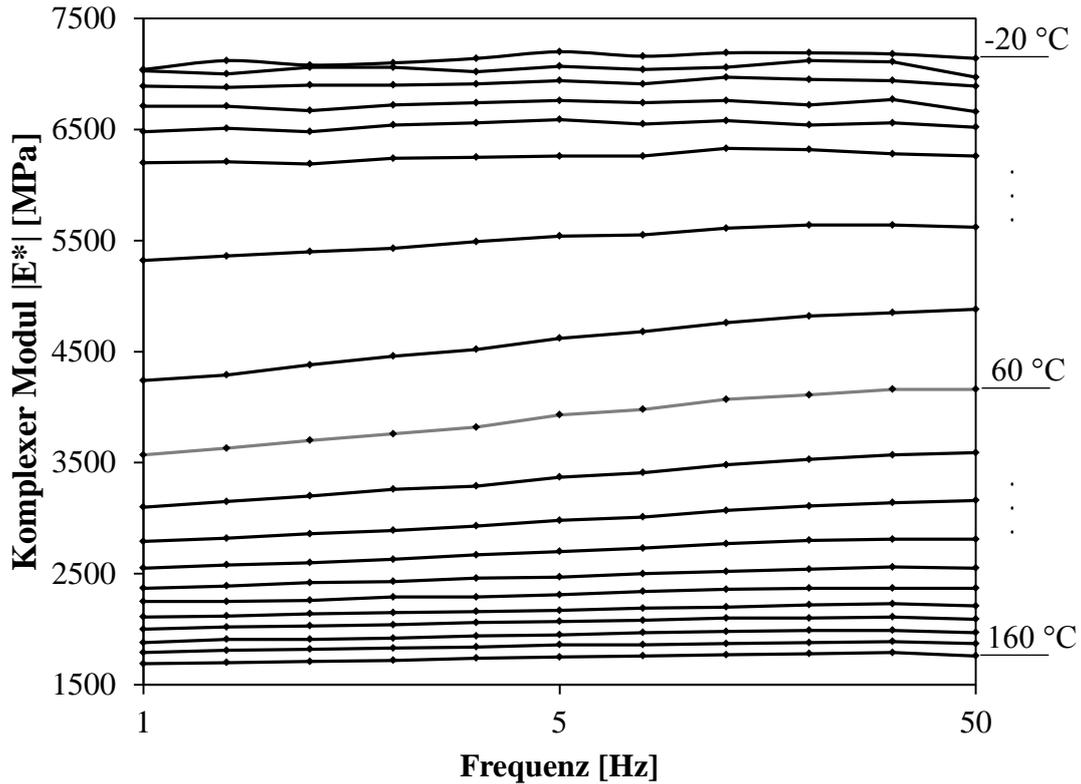


Abbildung 3.7: Komplexer Modul E^* des PBT-GF20 in Abhängigkeit der Frequenz bei Versuchstemperaturen von -20 °C bis 160 °C ; Temperaturdifferenz der Messreihen: 10 K

In Abbildung 3.7 wird verdeutlicht, dass die Messkurven insbesondere im Glasübergangsbereich zwischen 40 °C und 80 °C nicht ohne Unterbrechung zu einer Masterkurve verschiebbar sind. Aus diesem Grund werden zur Erstellung von Masterkurven ausschließlich Messungen mit Temperaturschritten von 2 K verwendet, da somit eine durchgängige Masterkurve erstellt werden kann. Die aus den Messergebnissen in Abbildung 3.5 und 3.6 erstellten Masterkurven des Speichermoduls sind in Abbildung 3.8 für den Matrix- sowie Verbundwerkstoff dargestellt. Die Masterkurve des Verlustmoduls ist in Abbildung 3.9 aufgetragen. Zur Erstellung der abgebildeten Masterkurven wird der in Gl. (2.1) beschriebene Zusammenhang des ZTV verwendet und die a_T -Faktoren für eine durchgängige Verbindung der Messreihen bei einer Referenztemperatur von 60 °C angepasst. Anhand der dargestellten Masterkurven kann das verallgemeinerte Maxwell-Modell nach Gl. (2.9) zur Beschreibung des experimentell charakterisierten linear-viskoelastischen Materialverhaltens im Bereich von $1 \times 10^{-12}\text{ Hz}$ bis $1 \times 10^{12}\text{ Hz}$ kalibriert werden. Hierbei sind die Prony-Koeffizienten E_i und τ_i in Gl. (2.12) und (2.13) zur Abbildung der linear-viskoelastischen Messgrößen $E'(\omega)$ und $E''(\omega)$ anzupassen. Die Ergebnisse dieser Kalibrierung zur mikromechanischen Modellierung faserverstärkter Thermoplaste mit Interphase werden in Abschnitt 5.2 beschrieben.

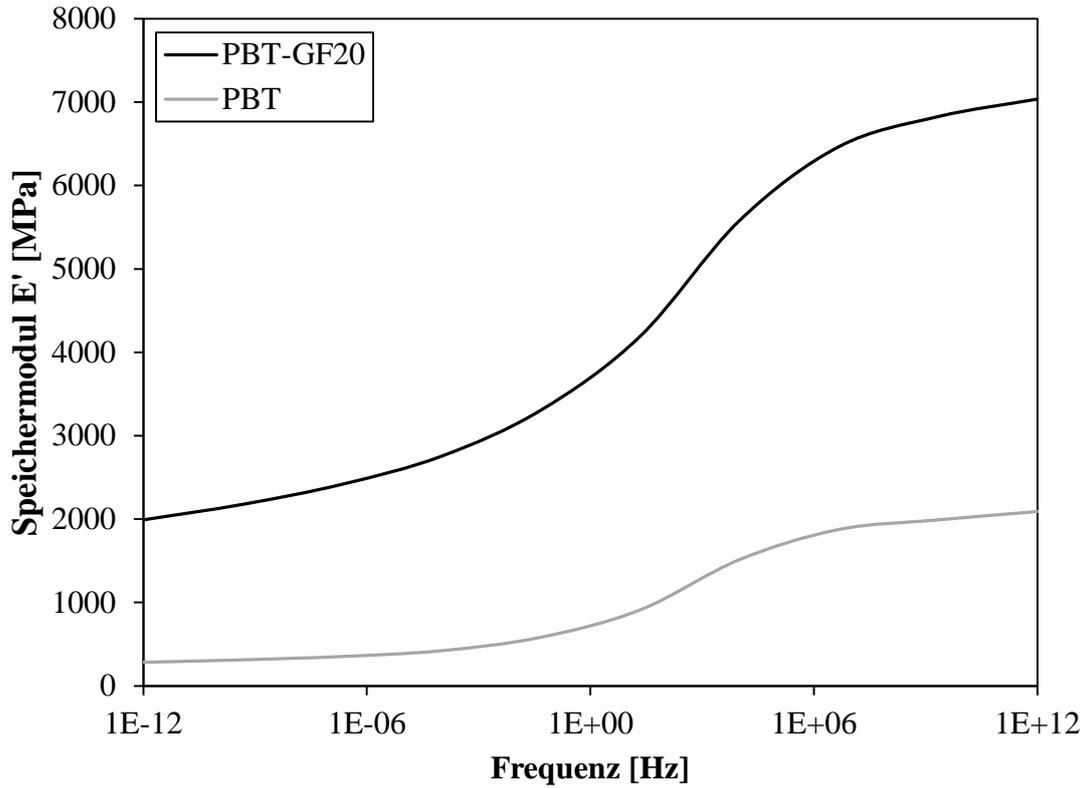


Abbildung 3.8: Masterkurve des Speichermoduls $E'(\omega)$ von PBT und PBT-GF20, entwickelt nach dem ZTV anhand der Messwerte in Abbildung 3.5 und 3.6

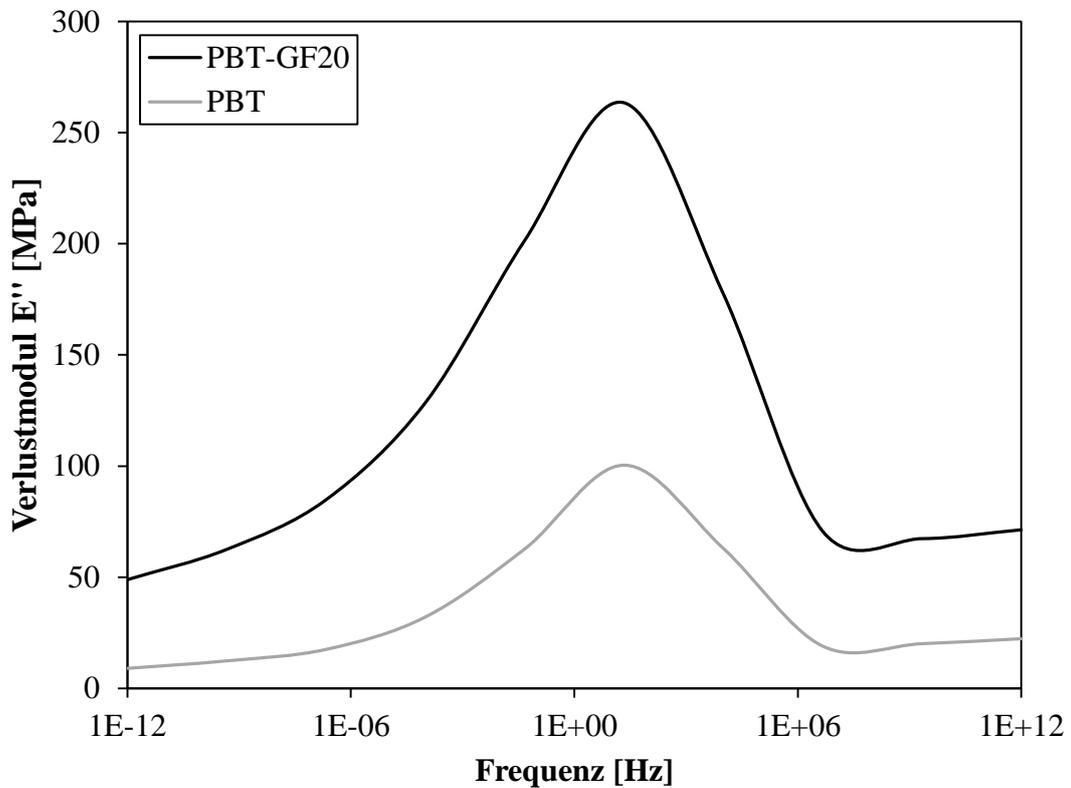


Abbildung 3.9: Masterkurve des Verlustmoduls $E''(\omega)$ von PBT und PBT-GF20, entwickelt nach dem ZTV anhand der Messwerte in Abbildung 3.5 und 3.6

3.3 Identifikation der Faser-Matrix Interphase

Die Ausbildung einer Faser-Matrix Interphase in teilkristallinen Verbundwerkstoffen wird nach Abschnitt 2.2 durch zwei Mechanismen gekennzeichnet: Zunächst kann die Entstehung der Interphase aufgrund von thermodynamischen Interdiffusionsprozessen zwischen der Faserbeschichtung und dem Matrixmaterial oder der Faser beschrieben werden. Zudem wirken die Glasfasern als lokale Keimbildungszentren, wodurch eine lokal erhöhte Kristallinität im Bereich der Grenzschicht zwischen Faser und Matrix ausgebildet wird. Beide Ursachen treffen auf den in der vorliegenden Arbeit untersuchten Verbundwerkstoff PBT-GF20 zu. Neben einer herstellungsbedingten Faserbeschichtung der Kurzglasfasern stellt das verwendete Matrixmaterial PBT einen teilkristallinen Thermoplast mit einem Kristallisationsgrad von 40 % bis 50 % dar [72]. Somit ist für das verwendete PBT-GF20 von der Ausbildung einer Faser-Matrix Interphase auszugehen, die in der mikromechanischen Modellbildung zur realitätsnahen Beschreibung des Werkstoffverhaltens berücksichtigt werden muss. Hierfür ist die experimentelle Bestimmung des Volumenanteils der Interphase am gesamten Verbundwerkstoff von Bedeutung. Dieser Volumenanteil kann mit der Charakterisierung der Interphasendicke bei bekanntem Faserdurchmesser und Faservolumenanteil berechnet werden. Wie in Abschnitt 2.2 dargestellt, ist die benötigte Interphasendicke für spritzgegossene, kurzglasfaserverstärkte Thermoplaste nicht bekannt. Daher wird nachfolgend eine Methodik zur experimentellen Charakterisierung der Faser-Matrix Interphase in Faserverbundwerkstoffen am Beispiel von PBT-GF20 entwickelt [119].

Die in Abschnitt 2.2 zusammengefasste Nano-Scratch-Methodik bietet zur Charakterisierung der Interphasendicke eine ausreichende Genauigkeit. Bedingt durch die hohe Steifigkeitsdifferenz zwischen Faser und Matrix ist diese Methode für das verwendete PBT-GF20 jedoch nicht anwendbar. Deshalb wird der Nano-Scratch-Versuch im Rahmen dieser Arbeit weiterentwickelt. Das experimentelle Vorgehen wird nachfolgend anhand der Probenvorbereitung, der Versuchsdurchführung sowie der Darstellung und Diskussion der Ergebnisse erläutert.

Probenvorbereitung: Zur verbesserten Oberflächenpräparation sowie der Vermeidung von Messfehlern durch inhomogene Glasfaserorientierung werden Proben mit unidirektionaler Faserorientierung benötigt. Darum werden die zu untersuchenden Proben dem parallelen Prüfbereich des in Abschnitt 2.3.1 vorgestellten Rohrprobekörpers entnommen. Die somit festgelegte Probengeometrie ist in Abbildung 3.10 (a) schematisch dargestellt. Die Oberflächenpräparation hat insbesondere für nanotribologische Verfahren einen signifikanten

Einfluss auf die Qualität der Messwerte [120]. Die Probengeometrie nach Abbildung 3.10 (a) wird zunächst in einen UV-härtenden Kunststoff auf der Basis von Methacrylsäureester eingebettet. Zum Anschleifen der Probenoberfläche wird Siliziumkarbid-Schleifpapier mit einer Körnung von 600 bis 1200 verwendet. Die anschließende Politur erfolgt mittels Aluminiumoxidpartikeln einer Größe von $1\ \mu\text{m}$ sowie $0.6\ \mu\text{m}$. Die präparierte Probe ist in Abbildung 3.10 (b) dargestellt. Resultierend aus der abgebildeten Lichtmikroskopieaufnahme der Mikrostruktur wird äquivalent zu Abbildung 2.4 die unidirektionale Faserorientierung der hergestellten Proben validiert.

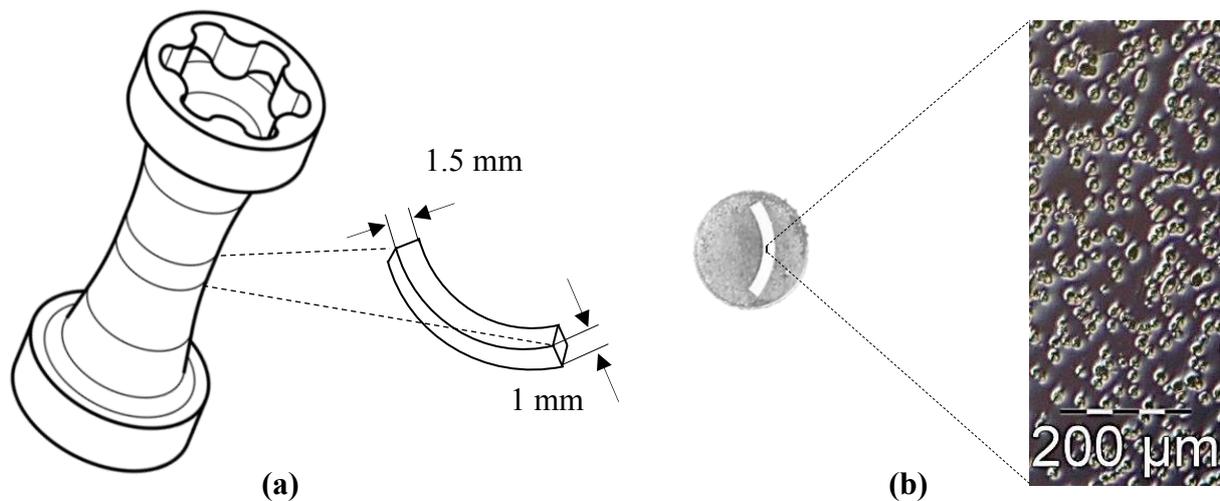


Abbildung 3.10: (a) Entnommene Probengeometrie; (b) Eingebettete und polierte Probe mit mikroskopischem Nachweis unidirektionaler Faserorientierung

Versuchsdurchführung: Alle Nano-Scratch-Versuche werden mit einer Cubecorner-Diamantspitze des Herstellers Synton-MDP durchgeführt. In Abbildung 3.11 ist der Abdruck der verwendeten Cubecorner-Spitze in PBT dargestellt. Die Cubecorner-Geometrie weist drei Seitenflächen auf, die mit einem Winkel von 119.8° , 119.75° und 120.45° abgetrennt sind. Wird der Indenter senkrecht auf eine Oberfläche aufgesetzt, sind alle Schliffflächen um 35.26° zur Oberflächennormalen ausgerichtet. Aufgrund der Unterteilung in drei Seitenflächen werden im Querschnitt des Indents zwei unterschiedliche Kontaktwinkel mit der Probe deutlich. Um Messfehler infolge von Materialanhäufung vor der Spitze während des Scratches (pile-up) zu vermeiden, wird der Indenter mit der angekerbten Seite und dem kleineren Kontaktwinkel in Bewegungsrichtung ausgerichtet. Alle nanotribologischen Untersuchungen werden mit einem Hysitron® TI 900 TriboIndenter und einer Performech®-Steuerung durchgeführt. Zusätzlich wird ein Rotationstisch mit Ultraschall-Piezoantrieb zur Durchführung der Nano-Scratch-Versuche verwendet. Während der Versuche bestimmen drei

Messwertwandler simultan die wirkenden Normal- und Tangentialkräfte sowie den Verfahrweg mit einer Auflösung von $3 \mu\text{N}$ bzw. 4 nm .

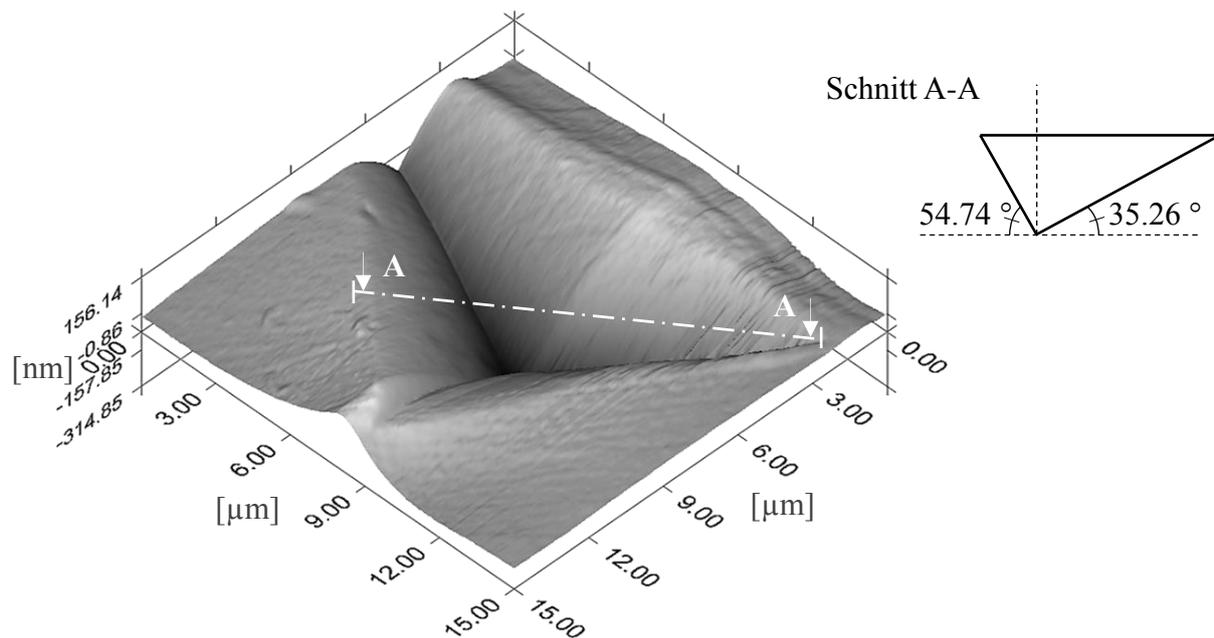


Abbildung 3.11: Nano-Eindringversuch mit Cubecorner-Diamantspitze in PBT, schematischer Querschnitt des Indenters

Die Nano-Scratches werden für alle Versuchsdurchführungen mit einem Verfahrweg beginnend von dem Matrixmaterial bis auf die Glasfaser in der Schnittebene umgesetzt. Hierbei wird im Gegensatz zu in der Literatur bekannten Messmethoden eine konstante Eindringtiefe des Indenters über den gesamten Verfahrweg realisiert. Zusätzlich wird die Homogenität der Interphasenverteilung um die Glasfaser untersucht, indem die Probe nach jedem Scratch um einen Winkel von 45° gedreht wird. Somit können Nano-Scratch-Versuche ohne den Einfluss der Indenterspitzen-Orientierung in verschiedenen Richtungen auf der Schnittebene durchgeführt werden. Die definierten Funktionen von normaler sowie tangentialer Probenverschiebung während des Versuchs sind in Abbildung 3.12 aufgetragen. Vor Versuchsbeginn wird zusätzlich die horizontale Probenverkipfung gemessen und korrigiert, sodass als normale Verschiebung ausschließlich die Eindringtiefe des Indenters bestimmt wird. Die in Abbildung 3.12 aufgetragene Versuchsdauer hängt von der Verfahrgeschwindigkeit während des Nano-Scratches ab. Unter Berücksichtigung vorangehender Studien [121, 122] wird aus Vorversuchen eine Verfahrgeschwindigkeit von $0.1 \mu\text{m/s}$ übernommen. Anhand der dargestellten Verschiebungen während des Versuchsablaufs ist ersichtlich, dass zwei Durchläufe des Nano-Scratches zur Charakterisierung der Faser-Matrix Interphase benötigt werden.

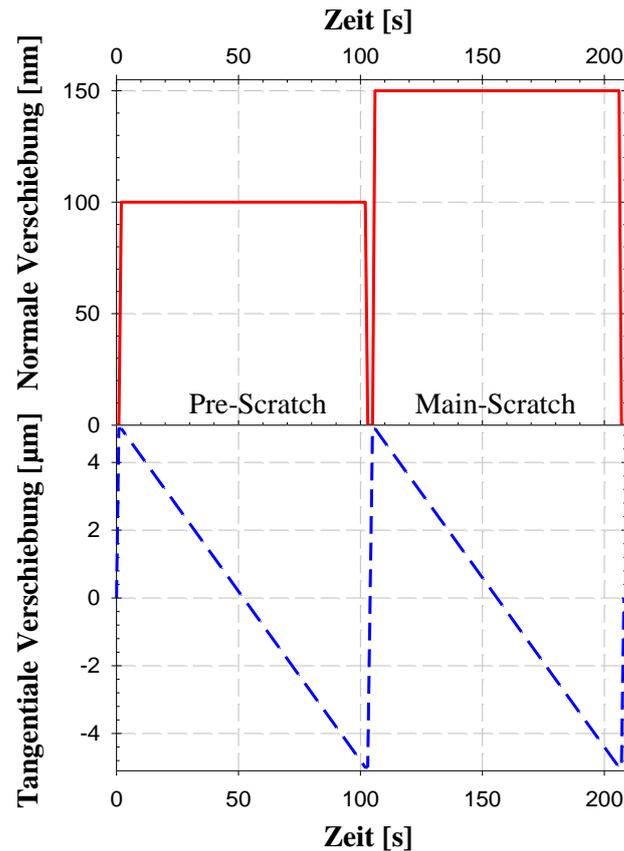


Abbildung 3.12: Verschiebungsfunktionen der durchgeführten Nano-Scratch-Versuche in Abhängigkeit der Versuchsdauer

Der initiale Pre-Scratch mit einer konstanten Eindringtiefe von 100 nm dient der Entfernung von Oberflächenartefakten sowie einer Reduktion präparationsbedingter Rauheiten [122, 123]. Dadurch kann der Einfluss unterschiedlicher Rauheiten von Matrix und Faser bereits vor der Untersuchung der Interphase im Main-Scratch ausgeschlossen werden. Der Main-Scratch mit einer Eindringtiefe von 150 nm folgt im Versuchsablauf dem identischen Verfahrensweg des Pre-Scratches von 10 μm auf der Probenoberfläche. Dieses experimentelle Vorgehen wird für acht Messungen über dem Faserumfang sowie für verschiedene Fasern in der Schnittebene zur Bestimmung repräsentativer Messwerte mit identischen Parametern wiederholt.

Experimentelle Ergebnisse: Die experimentelle Charakterisierung einer Interphase wird von Hodzic et al. [49] über die Auswertung der Eindringtiefe in Abhängigkeit des Verfahrensweges im Nano-Scratch-Versuch durchgeführt. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird diese Methodik anhand von Messungen der aufbrachten Normalkraft bei konstanter Eindringtiefe des Indenters weiterentwickelt. Dieses Vorgehen bietet zwei Vorteile:

1. *Weniger Materialanhäufung (pile-up):* Kurzglasfaserverstärkte Thermoplaste weisen eine hohe Abweichung der Oberflächenhärte zwischen Faser und Matrix auf. Im Fall einer

konstanten Normalkraft muss die gewählte Last auf die Indenterspitze an die Härte der Glasfaser angepasst werden, um eine hinreichende Eindringtiefe des Indenters zu ermöglichen. Das weiche Matrixmaterial wird bei dieser gewählten Normalkraft im Vergleich zur Glasfaser stark deformiert, sodass ein Nano-Scratch im Bereich der Matrix einen hohen Oberflächenabtrag erzeugt. Eine ausgeprägte Materialanhäufung verfälscht die gemessene Eindringtiefe und beeinflusst somit die Auflösung der identifizierten Interphasendicke [52]. Diese Problemstellung ist anhand eines Vorversuchs mit konstanter Normalkraft in Abbildung 3.13 (a) dargestellt. Für einen hohen Materialabtrag im Bereich der Matrix wird im Gegensatz dazu auf der Glasfaseroberfläche eine nicht auswertbare Eindringtiefe beobachtet. Die vorgestellte Messmethode mit konstanter Eindringtiefe ermöglicht dahingegen eine Regelung der Normalkraft in Abhängigkeit der Oberflächenhärte. Somit wird eine ausreichende Eindringtiefe des Indenters auf der Glasfaser bei gleichzeitiger Reduktion der Matrixmaterialanhäufung erreicht.

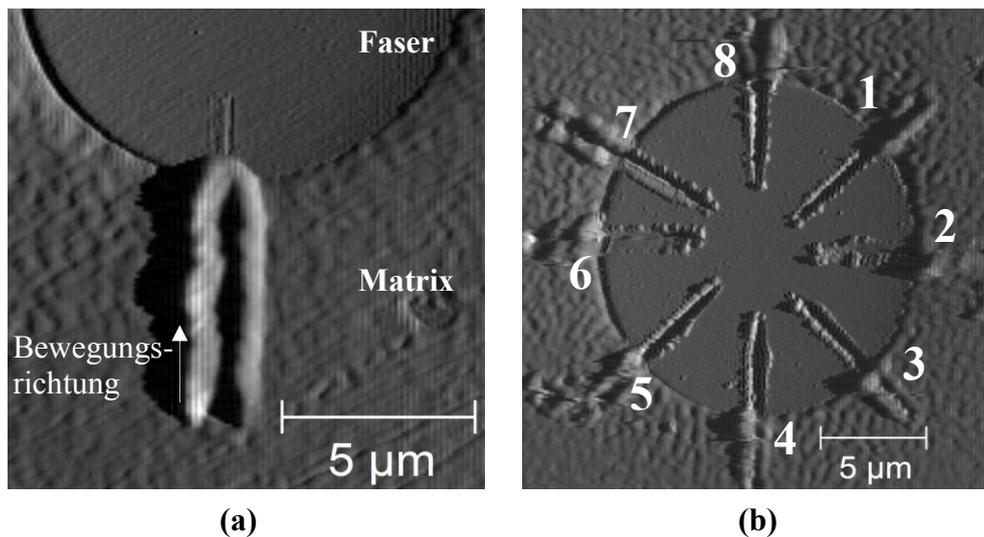


Abbildung 3.13: (a) Nano-Scratch mit konstanter Normalkraft; (b) Nano-Scratch mit konstanter Eindringtiefe sowie acht Messungen über den Faserumfang in der Schnittebene

2. *Kein Einfluss der Indentergeometrie:* Vorangehende Untersuchungen bestätigen einen signifikanten Einfluss der Indentergeometrie auf die Ergebnisse von Nano-Scratch Versuchen [50, 54]. Dabei wird insbesondere auf die Berechnung der variierenden Kontaktfläche des Indenters mit der Werkstoffoberfläche aufgrund unterschiedlicher Eindringtiefen eingegangen. Die dafür benötigten Winkel der Indenterspitze sind vor jeder Versuchsreihe erneut zu bestimmen, da eine reibungsbedingte Abnutzung des Indenters vorliegt. Dementsprechend stellt die Indenterspitzengeometrie eine zusätzliche Fehlerquelle bei der Bestimmung der Interphasendicke dar. Die modifizierte Nano-Scratch Methodik bedingt eine konstante Eindringtiefe über den gesamten Verfahrensweg. Demnach besteht während des

Versuchsablaufs eine gleichbleibende Kontaktfläche des Indenters mit der Probenoberfläche, wodurch der Einfluss der Indentergeometrie auf die Messwerte ausgeschlossen werden kann.

Die durchgeführten Nano-Scratch Versuche sind in Abbildung 3.13 (b) exemplarisch für eine Faser in der Schnittebene dargestellt. Diesbezüglich wird die Probe auf dem Rotationstisch nach jeder Messung um einen Winkel von 45° gedreht, sodass für jede Faser acht Messwerte der Interphasendicke ausgewertet werden. Zur statistischen Absicherung der Messergebnisse werden insgesamt 40 Nano-Scratch Versuche an fünf Fasern durchgeführt. Die experimentellen Daten der Normalkraft in Abhängigkeit des Verfahrensweges des Indenters auf der Probenoberfläche werden anhand von zwei Methoden ausgewertet.

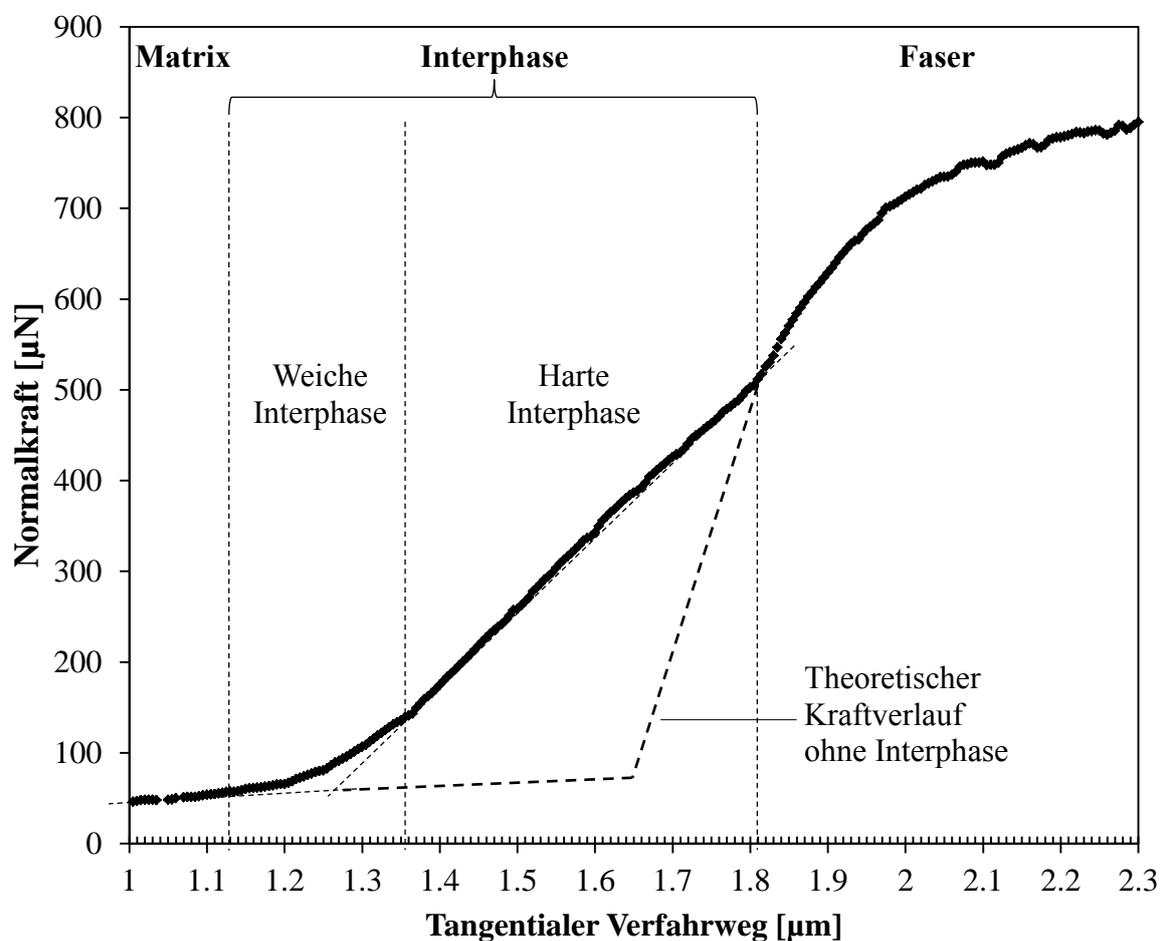


Abbildung 3.14: Experimentell gemessener Verlauf der Normalkraft in Abhängigkeit des tangentialen Verfahrensweges in PBT-GF20

Tangentenmethode: Die Auswertung des Kurvenanstiegs der gemessenen Normalkräfte wird nach dem Vorgehen von Hodzic et al. [49] für die vorliegenden Ergebnisse angepasst. Zur Regelung einer definierten Eindringtiefe wird aufgrund der abweichenden mechanischen Eigenschaften von Matrix und Faser ein Anstieg der benötigten Normalkraft gemessen. Ein repräsentativer Verlauf der Normalkraft in Abhängigkeit des Verfahrensweges ist in Abbildung

3.14 aufgetragen. Liegt im untersuchten Verbundwerkstoff eine direkte Faser-Matrix-Anbindung ohne Interphase vor, wird ein konstanter Anstieg der Messwerte identifiziert. Die Messergebnisse des PBT-GF20 weisen im Übergang der Normalkraft zwischen Matrix und Faser unterschiedliche Anstiege auf, die auf die Existenz einer Zwischenschicht mit modifizierten mechanischen Eigenschaften rückzuführen sind. Die Auswertung dieser Anstiege in Abhängigkeit der Indenterbewegung über den tangentialen Verfahrweg ermöglicht einen direkten Rückschluss auf die geometrische Ausbreitung der Interphase. Die in Abbildung 3.14 dargestellte geometrische Charakterisierung der Interphasen-Schichtdicke zeigt die Aufteilung in zwei repräsentative Bereiche. Die Interaktion der Schlichte mit dem Matrixmaterial bewirkt die Entwicklung einer weichen Interphase, wohingegen in Fasernähe eine härtere Zwischenschicht detektiert wird. Mit diesen experimentellen Ergebnissen kann die Schichtdicke der Faser-Matrix Interphase in PBT-GF20 als Gesamtheit beider identifizierter Bereiche charakterisiert werden. Beispielhaft ergibt sich für die Messwerte in Abbildung 3.14 eine Interphasendicke von $0.68 \mu\text{m}$.

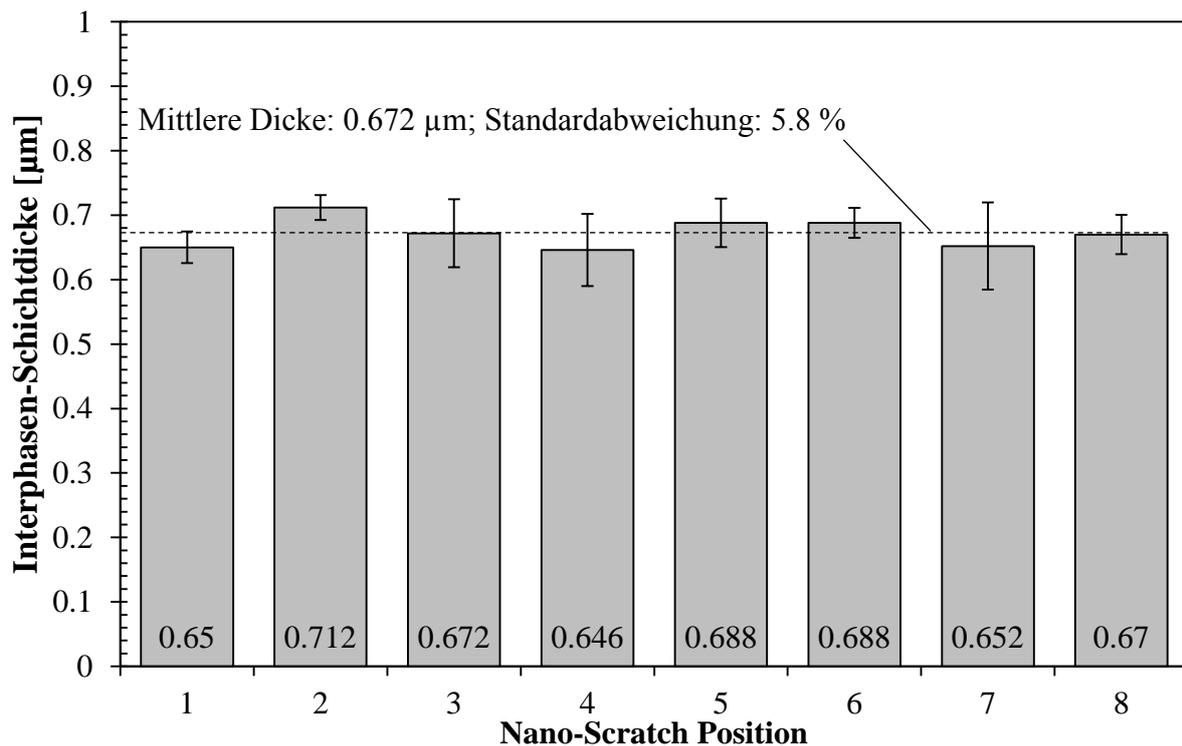


Abbildung 3.15: Mittlere Interphasen-Schichtdicke bestimmt anhand der Tangentenmethode in Abhängigkeit der Messstelle 1 bis 8 nach Abbildung 3.13 (b)

Zur Evaluierung der Interphase in PBT-GF20 wird das beschriebene Vorgehen für alle Messwerte der Nano-Scratch-Versuche wiederholt. Zusammenfassend wird eine mittlere Interphasendicke von $0.672 \mu\text{m}$ mit einer Standardabweichung von 5.8 % gemessen. Die mittlere Verteilung der Interphasendicke an den Messstellen 1 bis 8 ist in Abbildung 3.15 aufgetragen.

Koeffizientenbildung: Im Nano-Scratch-Versuch mit konstanter Eindringtiefe werden neben den Normalkräften auch die für den Vorschub benötigten Tangentialkräfte ausgewertet. Die Tangentialkraft wird von der Steuerung des TriboIndenters geregelt, um eine konstante Vorschubgeschwindigkeit zu ermöglichen. Hierbei wird in Abhängigkeit des Verfahrensweges ein Verlauf analog zur Normalspannung in Abbildung 3.14 gemessen. Zur Charakterisierung der Interphasendicke wird in dieser Methode das Verhältnis der Tangential- zur Normalkraft über den Verfahrensweg aufgetragen. Der somit äquivalent zum Reibungswert berechnete Koeffizient wird in Abbildung 3.16 anhand der Messwerte in Abbildung 3.14 bestimmt.

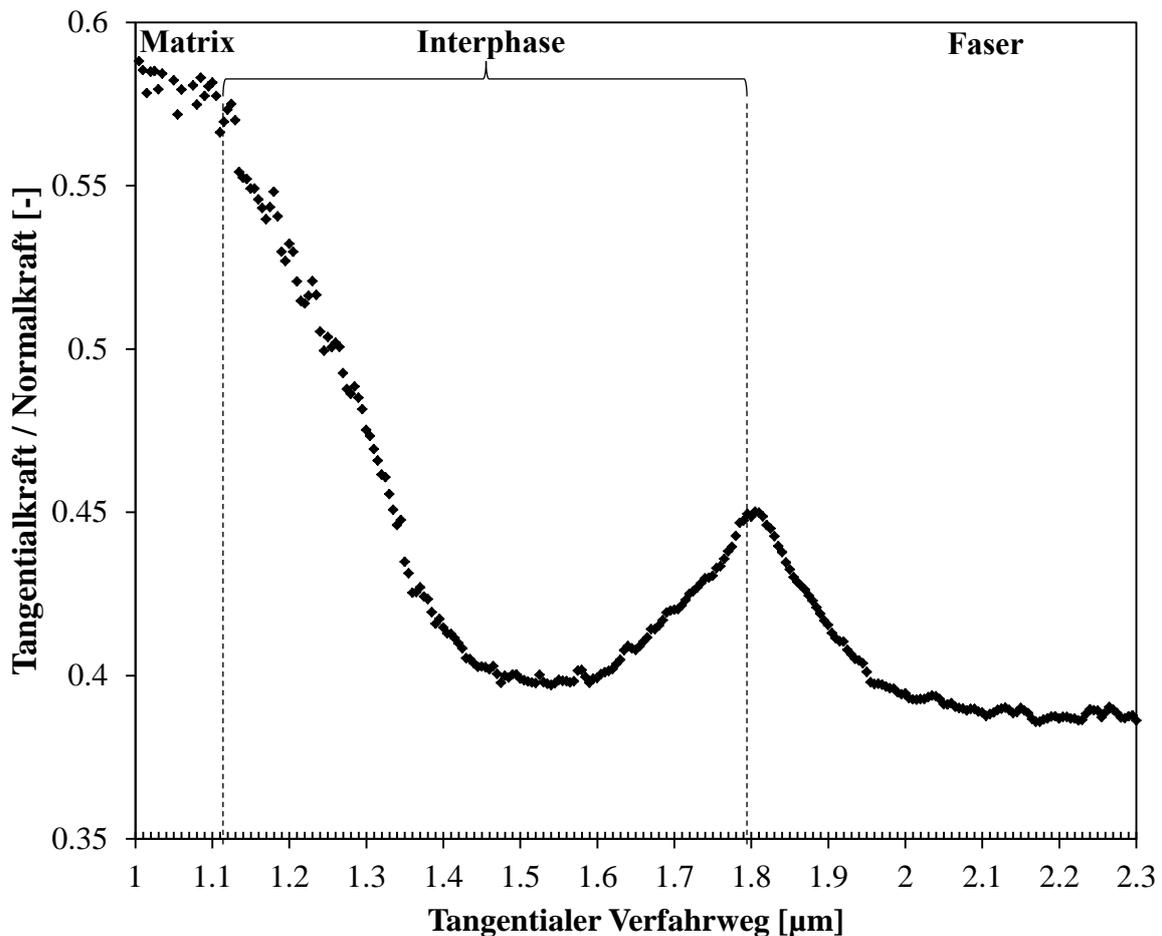


Abbildung 3.16: Experimentell gemessener Verlauf des Koeffizienten der Tangentialkraft/Normalkraft in Abhängigkeit des tangentialen Verfahrensweges in PBT-GF20

In Abbildung 3.16 wird entfernt von der Faser-Matrix Grenzschicht auf der Matrix oder der Faser ein ortsunabhängiger Koeffizient berechnet. Dahingegen wird im Bereich der Interphase für alle durchgeführten Versuche ein signifikanter Verlauf der Koeffizienten in Abhängigkeit des Verfahrensweges gemessen. Im Übergangsbereich der Matrix zur Interphase fällt der Quotient der Kraftwerte stark ab und ermöglicht mit einem lokalen Maximum eine deutliche Auflösung des Übergangs zum Fasermaterial. Somit wird die Interphase anhand der Koeffizientenbildung von Tangential- zur Normalkraft mit der in Abbildung 3.17

bezeichneten Schichtdicke von $0.69 \mu\text{m}$ experimentell charakterisiert. Die charakterisierte mittlere Interphasendicke der vorgestellten Methode beträgt $0.631 \mu\text{m}$ mit einer Standardabweichung von 10.6% . Die dabei bestimmten Messwerte in Abhängigkeit der Messstellenposition am Faserquerschnitt sind in Abbildung 3.17 verdeutlicht.

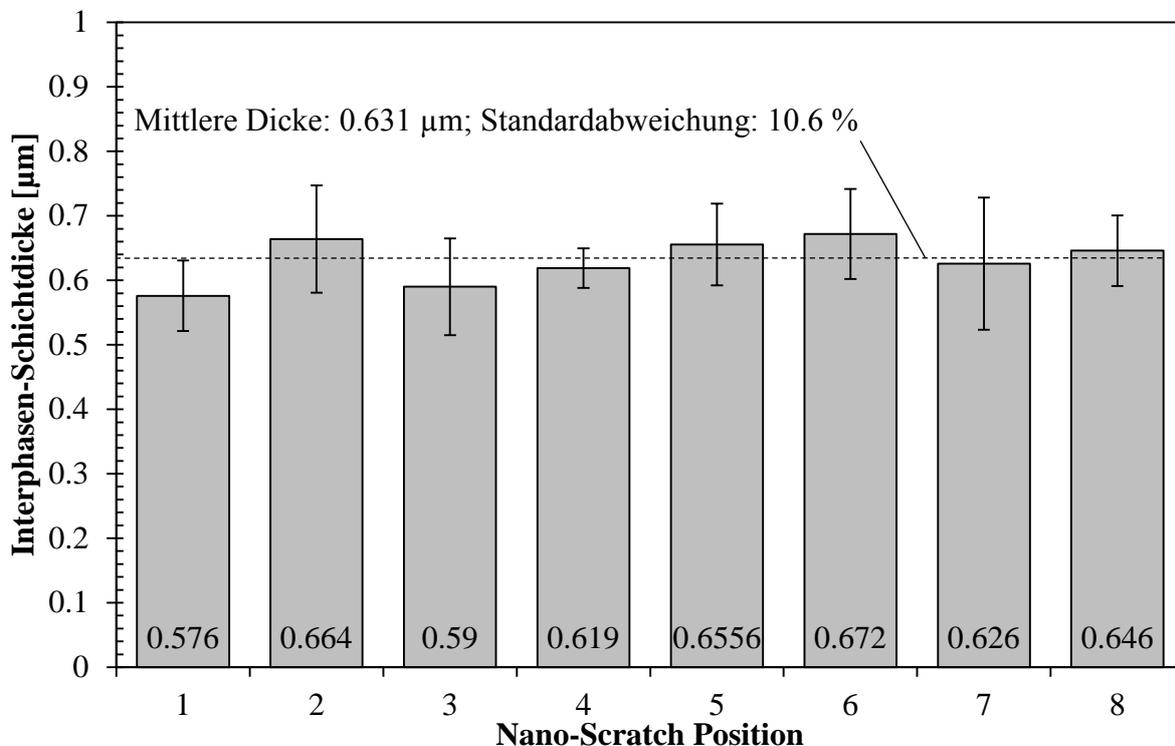


Abbildung 3.17: Mittlere Interphasen-Schichtdicke bestimmt anhand des Koeffizienten der Tangentialkraft/ Normalkraft in Abhängigkeit der Messstellen 1 bis 8 nach Abbildung 3.13 (b)

Die Gegenüberstellung der beschriebenen Messmethoden zeigt eine Abweichung des Mittelwerts der Interphasen-Schichtdicke von 6% . Im weiteren Vergleich wird mit der Tangentenmethode nach Abbildung 3.14 eine signifikant geringere Standardabweichung ermittelt. Außerdem wird die Inhomogenität der Interphase mit der Darstellung der Normalkraft in Abhängigkeit des tangentialen Verfahrensweges ersichtlich. Dahingegen ist mit der Koeffizientenbildung aus Tangential- und Normalkraft eine vereinfachte Evaluierung der Interphasendicke möglich, da die Grenzen der Zwischenschicht deutlich identifizierbar sind. Zudem kann das Vorgehen der Tangentenmethode mittels der dargestellten Ergebnisse der Koeffizientenbildung validiert werden.

Anhand verschiedener Studien wird eine inhomogene Ausbreitung der Interphase in der untersuchten Grenzebene dargestellt [54, 124-126]. Die Inhomogenität der Interphase in Abhängigkeit einer teilkristallinen thermoplastischen Matrix in Verbindung mit Kurzglasfasern wird dabei nicht betrachtet. Aus diesem Grund werden nach Abbildung 3.13 acht Messstellen in der Schnittebene zur Evaluierung einer Homogenität der Interphasendicke

definiert. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Abhängigkeit der gewählten Auswertungsmethode in Abbildung 3.15 sowie 3.17 zusammengefasst. Die dargestellten Abweichungen der mittleren Interphasendicken für jede Position sowie die entsprechende Standardabweichung repräsentieren das Maß der inhomogenen Zwischenschichtbildung. Mit einer maximalen Standardabweichung der Interphasendicke zwischen den Positionen 1 bis 8 von 10.4 % bzw. 16.4 % in Abhängigkeit der Messmethodik wird eine signifikante Inhomogenität der Interphase in der Schnittebene nicht validiert.

Die Interphasendicke von 0.672 μm bzw. 0.631 μm beider Methoden ermöglicht eine Berechnung des Massenanteils der Interphase im gesamten Verbundwerkstoff PBT-GF20. Wird eine gemittelte Interphasendicke beider Messmethoden gebildet, kann mit einem Faserradius von 7 μm ein Volumenanteil von 16.3 % der Interphase an einer Faser berechnet werden. Mit einer angenommenen Dichte von 1000 kg/m^3 im Bereich der Faser-Matrix Anbindung nach Petersen et al. [21] ergibt sich ein Massenanteil von 7.2 %. Zur Berechnung des prozentualen Anteils der Interphase am gesamten Verbundwerkstoff wird die Mischungsregel angewandt. Hierfür sind zwei Annahmen zu treffen: Erstens wird ausschließlich eine zylindrische Fasergeometrie berücksichtigt. Zweitens ist aufgrund der Messergebnisse in Abbildung 3.15 und 3.17 von einer homogenen Interphasenausbildung um die gesamte Glasfaser auszugehen. Somit wird ein Masseanteil der Interphase im PBT-GF20 zu 1.3 % sowie ein Volumenanteil von 2.0 % berechnet.

Mit den voranstehenden Versuchsergebnissen wird die Existenz einer Faser-Matrix Interphase im Verbundwerkstoff PBT-GF20 validiert. Es bleibt zu überprüfen, inwiefern die ermittelte Schichtdicke ausschließlich der aufgetragenen Schichte entspricht oder die in Abschnitt 2.2 erläuterten Mechanismen eine modifizierte Interphase bewirken. Zur Bestimmung des Gewichtsanteils der Schichte an einer Glasfaser können Veraschungsversuche verwendet werden [21, 22]. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit werden normgerechte Veraschungsversuche [127, 128] von beschichteten Glasfasern ohne Matrixmaterial bei 625 °C sowie einer Verweildauer von 3 Stunden durchgeführt. Das Fasergewicht wird zu Beginn sowie nach der Messung mit einer Genauigkeit von 0.001 g gemessen. Aufgrund der ermittelten Differenz kann der Gewichtsanteil der Schichte an einer Glasfaser experimentell bestimmt werden. Insgesamt wird ein mittlerer Gewichtsanteil der Schichte von 0.72 % mit einer Standardabweichung von 3.4 % aus fünf Wiederholungen mit gleichem Ausgangsgewicht ausgewertet. Unter Berücksichtigung der genannten Annahmen beträgt die errechnete Dicke der Faserbeschichtung 0.063 μm und somit weniger als ein Zehntel der

identifizierten Interphase. Schlussfolgernd kann die Faserbeschichtung nicht mit der ausgebildeten Faser-Matrix Interphase im untersuchten PBT-GF20 gleichgesetzt werden.

Zusammenfassend wird anhand einer entwickelten Nano-Scratch-Methodik die Faser-Matrix Interphase mit einer mittleren Schichtdicke von $0.652 \mu\text{m}$ und einem Volumenanteil von 2.0 % am gesamten Verbundwerkstoff identifiziert. Somit ist das betrachtete PBT-GF20 als dreiphasiger Verbundwerkstoff zu beschreiben, wobei der Einfluss der Interphase auf das mechanische Verbundwerkstoffverhalten in der mikromechanischen Modellbildung zu berücksichtigen ist.

4 Mikromechanische Modellierung

Basierend auf den voranstehenden experimentellen Ergebnissen ist ein mikromechanischer Ansatz zu entwickeln, um sowohl anisotrope, linear-viskoelastische Eigenschaften als auch den Einfluss einer Faser-Matrix Interphase für kurzfaserverstärkte Verbundwerkstoffe zu berücksichtigen. Vor dem Hintergrund der in Abschnitt 2.4.2 dargestellten mehrphasigen Homogenisierungsmethoden wird im Rahmen der vorliegenden Arbeit ein zweistufiger Ansatz entwickelt. Im ersten Schritt wird das modifizierte DI-Modell nach Aboutajeddine et al. [96] aufgegriffen und zur Beschreibung dreiphasiger, viskoelastischer Verbundwerkstoffe erweitert. Darauf aufbauend erfolgt im zweiten Schritt die Berechnung der effektiven Composite-Steifigkeit nach Mori et al. [82]. Diese klassische Homogenisierungsmethode wird hierbei zur Berücksichtigung der Konzentrationstensoren von Faser, Interphase und Matrixmaterial neu formuliert. Der vorgestellte zweistufige Ansatz wird anschließend sowohl anhand von bestehenden mikromechanischen Modellen als auch von experimentellen Ergebnissen evaluiert [112].

4.1 Erweiterung des DI-Modells (RDI)

Nachfolgend werden die Dehnungskonzentrationstensoren zur Beschreibung der Interaktion zwischen den linear-viskoelastischen Werkstoffen des Einschlusses, der umgebenden Beschichtung sowie des Matrixmaterials im Verbundwerkstoff formuliert. Hierfür wird der klassische DI-Ansatz in einem Reconsidered-Double-Inclusion-Modell (RDI-Modell) erweitert.

4.1.1 Konstitutivgleichungen

Die Konstitutivgleichung linear-viskoelastischer Werkstoffe ist als Stieltjesintegral in Gl. (4.1) bezeichnet [129]. Für alle nachfolgenden Gleichungen werden tensorielle Größen in symbolischer Darstellung mit fett gedruckten Buchstaben gekennzeichnet. Das dyadische Produkt als Verknüpfung zweier Tensoren wird durch ein Leerzeichen zwischen den verwendeten Größen beschrieben. Nach dem Boltzmann-Gesetz für linear-viskoelastisches Materialverhalten kann die nachfolgende lokale Konstitutivgleichung eingeführt werden:

$$\boldsymbol{\sigma}(\mathbf{r}, t) = \int_{-\infty}^t \mathbf{C}(\mathbf{r}, t - t') : \frac{d\boldsymbol{\varepsilon}(\mathbf{r}, t')}{dt'} dt' \quad (4.1)$$

Hierbei stellen $\boldsymbol{\sigma}$ und $\boldsymbol{\varepsilon}$ die Spannungs- bzw. Dehnungstensoren zweiter Stufe dar, wohingegen der viskoelastische Steifigkeitstensor \mathbf{C} vierstufig ist. Vor dem Hintergrund verschiedener Studien zur Beschreibung linear-viskoelastischer Effekte [130-132] wird Gl. (4.1) anhand des Korrespondenzprinzips mit der Laplace-Carson-Transformation in den Frequenzbereich überführt. Die allgemeine Form der Laplace-Carson-Transformation wird in Gl. (4.2) mit der komplexen Frequenz p dargestellt.

$$\mathcal{LC}\{f\}(p) = \hat{f}(p) = p \int_0^{\infty} f(t) e^{-pt} dt \quad (4.2)$$

Mit dieser Transformation wird Gl. (4.1) im symbolischen Frequenzbereich als eine linear-elastische Konstitutivgleichung umformuliert:

$$\hat{\boldsymbol{\sigma}}(\mathbf{r}, p) = \hat{\mathbf{C}}(\mathbf{r}, p) : \hat{\boldsymbol{\varepsilon}}(\mathbf{r}, p) \quad (4.3)$$

Somit werden die nachfolgend entwickelten Zusammenhänge im transformierten Bereich dargestellt. Die Notation \hat{f} entspricht dabei der Laplace-Carson-Transformation von f . Die Feldgleichungen im transformierten Bereich werden unter Berücksichtigung eines viskoelastisch-heterogenen Mediums V mit den Grenzen ∂V beschrieben. Unter Ausschluss von Volumen- oder Trägheitskräften wird die Gleichgewichtsbedingung des Spannungstensors $\hat{\boldsymbol{\sigma}}$ in Gl (4.4) definiert.

$$\mathbf{div} \hat{\boldsymbol{\sigma}} = 0 \quad (4.4)$$

Das Dehnungsfeld $\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}$ wird mittels des symmetrischen Anteils des Deformationsgradienten beschrieben:

$$\hat{\boldsymbol{\varepsilon}} = \frac{1}{2} (\nabla \hat{\mathbf{u}} + (\nabla \hat{\mathbf{u}})^t) \quad (4.5)$$

Das Deformationsfeld $\hat{\mathbf{u}}$ im transformierten Raum kann mit der Randbedingung eines auf ∂V aufgetragenen homogenen Dehnungsfelds $\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}^0$ abgebildet werden:

$$\hat{\mathbf{u}} = \hat{\boldsymbol{\varepsilon}}^0 \cdot \mathbf{r} \text{ auf } \partial V \quad (4.6)$$

Unter Berücksichtigung der Hauptsymmetrie von $\hat{\mathbf{C}}$ mit $\hat{C}_{ijkl} = \hat{C}_{ijlk} = \hat{C}_{jikl} = \hat{C}_{klij}$ sowie der Gl. (4.3) bis (4.5) wird der folgende Gleichgewichtszusammenhang ermittelt:

$$\mathbf{div}(\hat{\mathbf{C}} : \nabla \hat{\mathbf{u}}) = 0 \quad (4.7)$$

Der lokale Steifigkeitstensor $\hat{\mathbf{C}}^\alpha$ wird durch den homogenen viskoelastischen Modul $\hat{\mathbf{C}}^0$ des unendlich ausgedehnten Referenzmediums sowie der räumlichen Fluktuationen $\delta \hat{\mathbf{C}}$ formuliert:

$$\hat{\mathbf{C}}(\mathbf{r}) = \hat{\mathbf{C}}^0 + \delta \hat{\mathbf{C}}(\mathbf{r}) \quad (4.8)$$

Die Zusammenführung von Gl. (4.7) sowie (4.8) ergibt den nachfolgenden Navier-Cauchy-Zusammenhang mit:

$$\mathbf{div}[(\hat{\mathbf{C}}^0 : \nabla \hat{\mathbf{u}}) + (\delta \hat{\mathbf{C}} : \nabla \hat{\mathbf{u}})] = 0 \quad (4.9)$$

Weiterhin wird der Green'sche linear-viskoelastische Verzerrungstensor $\hat{\mathbf{G}}^0$ des homogenen Referenzmediums definiert:

$$\begin{aligned} \hat{C}_{ijkl}^0 \hat{G}_{km,lj}^0(\mathbf{r} - \mathbf{r}') + \delta_{im} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') &= 0 \\ \text{mit } \hat{G}_{km}^0(\mathbf{r} - \mathbf{r}') &= 0 \text{ auf } \partial V \end{aligned} \quad (4.10)$$

Mit dem Kronecker-Delta-Operator δ_{im} wird die dreidimensionale Dirac-Funktion durch den Ausdruck von $\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ beschrieben. Zusammenfassend kann aus Gl. (4.9) sowie (4.10) die Lippmann-Schwinger-Integralgleichung abgeleitet werden [129]. Für das detaillierte Vorgehen wird auf die Arbeiten von Dederichs et al. [133] oder Kröner [134] verwiesen. Hieraus ergibt sich die integrale Form des Dehnungsfelds zu:

$$\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}(\mathbf{r}) = \hat{\boldsymbol{\varepsilon}}^0 - \int_V \hat{\mathbf{F}}^0(\mathbf{r} - \mathbf{r}') : \delta \hat{\mathbf{C}}(\mathbf{r}') : \hat{\boldsymbol{\varepsilon}}(\mathbf{r}') dV' \quad (4.11)$$

Der modifizierte Green'sche Deformationstensor vierter Stufe $\hat{\mathbf{F}}^0$ des Referenzmediums wird in Bezug auf die gegebenen Randbedingungen von Kröner definiert [134, 135]:

$$\hat{\Gamma}_{ijkl}^0(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = -\frac{1}{2} \left(\hat{G}_{ik,jl}^0(\mathbf{r} - \mathbf{r}') + \hat{G}_{jk,il}^0(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \right) \quad (4.12)$$

Im Folgenden wird das in Gl. (4.11) definierte Dehnungsfeld zur Berechnung der mittleren Dehnungen in einem mit modifizierten Matrixmaterial beschichteten Einschluss in einem homogenen Referenzmedium angewandt.

4.1.2 Konzentrationstensoren

Die zu berücksichtigenden Steifigkeiten des inhomogenen Verbundwerkstoffs sind in Abbildung 4.1 als repräsentatives Volumenelement (RVE) für den Einschluss I , der Beschichtung C sowie des Referenzmediums dargestellt. Daraufhin wird die Gesamtheit von Einschluss und Beschichtung als Double-Inclusion (DI) mit $V^{DI} = V^I + V^C$ bezeichnet.

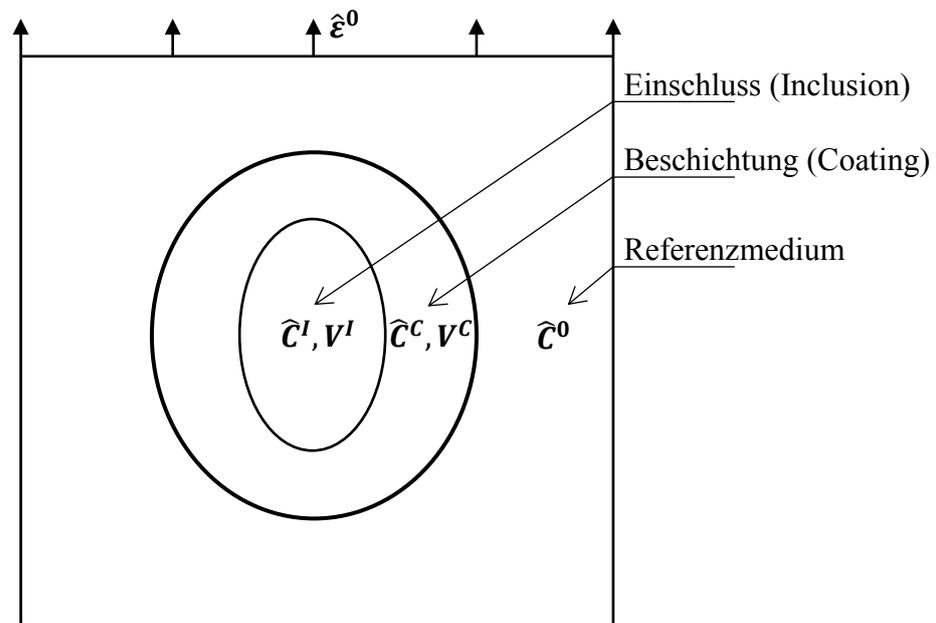


Abbildung 4.1: Repräsentatives Volumenelement zur Beschreibung der Konzentrationstensoren im Verbundwerkstoff

Es wird angenommen, dass sowohl das Referenzmedium mit \hat{C}^0 als auch die Beschichtung mit \hat{C}^C sowie der Einschluss mit \hat{C}^I ein linear-viskoelastisches Materialverhalten aufweisen. Das gesamte RVE wird mit einer homogenen äußeren Dehnung $\hat{\epsilon}^0$ belastet. Basierend auf der Definition des RVE in Abbildung 4.1 wird der heterogene Anteil $\delta\hat{C}$ des Steifigkeitstensors in Gl. (4.8) wie folgt aufgeteilt:

$$\begin{aligned} \delta \widehat{\mathcal{C}}(\mathbf{r}) &= \Delta \widehat{\mathcal{C}}^{I/0} \phi^I(\mathbf{r}) + \Delta \widehat{\mathcal{C}}^{C/0} \phi^C(\mathbf{r}) \\ \text{mit: } \Delta \widehat{\mathcal{C}}^{I/0} &= \widehat{\mathcal{C}}^I - \widehat{\mathcal{C}}^0; \Delta \widehat{\mathcal{C}}^{C/0} = \widehat{\mathcal{C}}^C - \widehat{\mathcal{C}}^0 \end{aligned} \quad (4.13)$$

Die Funktion $\phi^i(\mathbf{r})$ wird diesbezüglich für $i = I, C$ mit Gl. (4.14) definiert.

$$\phi^i(\mathbf{r}) = \begin{cases} 1, & \mathbf{r} \in V^i \\ 0, & \mathbf{r} \notin V^i \end{cases} \quad (4.14)$$

Zur Bestimmung des gesamten Dehnungsfelds im RVE wird Gl. (4.11) mit Gl. (4.13) erweitert:

$$\begin{aligned} \widehat{\boldsymbol{\varepsilon}}(\mathbf{r}) &= \widehat{\boldsymbol{\varepsilon}}^0 - \int_{V^I} \widehat{\boldsymbol{\Gamma}}^0(\mathbf{r} - \mathbf{r}') : \Delta \widehat{\mathcal{C}}^{I/0} : \widehat{\boldsymbol{\varepsilon}}(\mathbf{r}') dV' \\ &\quad - \int_{V^C} \widehat{\boldsymbol{\Gamma}}^0(\mathbf{r} - \mathbf{r}') : \Delta \widehat{\mathcal{C}}^{C/0} : \widehat{\boldsymbol{\varepsilon}}(\mathbf{r}') dV' \end{aligned} \quad (4.15)$$

Weiterhin werden die mittleren Dehnungen des Einschlusses, der Beschichtung sowie der gesamten DI berechnet. Die entsprechenden Kenngrößen sind durch einen Überstrich nach Gl. (4.16) gekennzeichnet. Dabei wird die Mittelung der Dehnung $\widehat{\boldsymbol{\varepsilon}}^\alpha$ über ein Volumen V^α für $\alpha = I, C, DI$ beschrieben.

$$\overline{\widehat{\boldsymbol{\varepsilon}}}^\alpha = \frac{1}{V^\alpha} \int_{V^\alpha} \widehat{\boldsymbol{\varepsilon}}(\mathbf{r}) dV^\alpha \quad (4.16)$$

Die Kombination von Gl. (4.16) mit Gl. (4.15) ermöglicht die Berechnung der mittleren Dehnung $\overline{\widehat{\boldsymbol{\varepsilon}}}^{DI}$ in der Double-Inclusion zu:

$$\overline{\widehat{\boldsymbol{\varepsilon}}}^{DI} = \widehat{\boldsymbol{\varepsilon}}^0 - \frac{V^I}{V^{DI}} \widehat{\boldsymbol{T}}_0^{DI} : \Delta \widehat{\mathcal{C}}^{I/0} : \overline{\widehat{\boldsymbol{\varepsilon}}}^I - \frac{V^C}{V^{DI}} \widehat{\boldsymbol{T}}_0^{DI} : \Delta \widehat{\mathcal{C}}^{C/0} : \overline{\widehat{\boldsymbol{\varepsilon}}}^C \quad (4.17)$$

In Gl. (4.17) wird der vierstufige Tensor $\widehat{\boldsymbol{T}}_0^{DI}$ mit $\widehat{\boldsymbol{T}}_0^{DI}(\widehat{\mathcal{C}}^0) = \int_{V^{DI}} \widehat{\boldsymbol{\Gamma}}^0(\mathbf{r} - \mathbf{r}') dV$ für $\mathbf{r} \in V^{DI}$ und $\mathbf{r}' \in V^I, V^C \subset V^{DI}$ im Fall einer ellipsoiden DI als homogen betrachtet [81]. Somit hängt der Tensor $\widehat{\boldsymbol{T}}_0^{DI}$ vom viskoelastischen Modul $\widehat{\mathcal{C}}^0$ des Referenzmediums sowie der äußeren ellipsoiden Geometrie des Einschlusses mit dem Volumen V^{DI} ab [90, 136]. Zudem kann die mittlere Dehnung $\overline{\widehat{\boldsymbol{\varepsilon}}}^{DI}$ über eine Volumenmittelung der gemittelten Dehnungen des Einschlusses $\overline{\widehat{\boldsymbol{\varepsilon}}}^I$ und der Beschichtung $\overline{\widehat{\boldsymbol{\varepsilon}}}^C$ beschrieben werden:

$$\bar{\boldsymbol{\varepsilon}}^{DI} = \frac{V^I}{V^{DI}} \bar{\boldsymbol{\varepsilon}}^I + \frac{V^C}{V^{DI}} \bar{\boldsymbol{\varepsilon}}^C \quad (4.18)$$

Darüber hinaus wird die mittlere Dehnung des Einschlusses $\bar{\boldsymbol{\varepsilon}}^I$ anhand der Gl. (4.15) und (4.16) unter Berücksichtigung der Vereinfachung ellipsoider Einschlüsse nach Eshelby [81] mit dem folgenden Zusammenhang dargestellt:

$$\bar{\boldsymbol{\varepsilon}}^I = \hat{\boldsymbol{\varepsilon}}^0 - \hat{\mathbf{T}}_0^I : \Delta \hat{\mathbf{C}}^{I/0} : \bar{\boldsymbol{\varepsilon}}^I - \frac{1}{V^I} \int_{V^I} \int_{V^C} \hat{\mathbf{\Gamma}}^0(\mathbf{r} - \mathbf{r}') : \Delta \hat{\mathbf{C}}^{C/0} : \hat{\boldsymbol{\varepsilon}}(\mathbf{r}') dV' dV \quad (4.19)$$

Der Tensor $\hat{\mathbf{T}}_0^I(\hat{\mathbf{C}}^0) = \int_{V^I} \hat{\mathbf{\Gamma}}^0(\mathbf{r} - \mathbf{r}') dV'$ kann erneut im Fall von $\mathbf{r} \in V^I$ und $\mathbf{r}' \in V^I$ sowie eines ellipsoiden Einschlusses als homogen angesehen werden. Es ist anzumerken, dass der Tensor $\hat{\mathbf{T}}_0^\alpha$ ($\alpha = I, DI$) mit dem klassischen Eshelby-Tensor $\hat{\mathbf{S}}^\alpha$ über den Zusammenhang $\hat{\mathbf{T}}_0^\alpha = \hat{\mathbf{S}}^\alpha : (\hat{\mathbf{C}}^0)^{-1}$ verknüpft ist [137]. Zusammenfassend werden mit Gl. (4.17), (4.18) und (4.19) drei analytische Gleichungen zur Beschreibung des Einschlusses sowie der DI anhand der mittleren Dehnungen $\bar{\boldsymbol{\varepsilon}}^C$ sowie $\bar{\boldsymbol{\varepsilon}}^I$ formuliert. Somit können die in Abbildung 4.2 dargestellten Dehnungskonzentrationstensoren eingeführt werden:

$$\begin{aligned} \bar{\boldsymbol{\varepsilon}}^I &= \hat{\mathbf{A}}^{IC} : \bar{\boldsymbol{\varepsilon}}^C \\ \bar{\boldsymbol{\varepsilon}}^I &= \hat{\mathbf{A}}^{I0} : \hat{\boldsymbol{\varepsilon}}^0 \end{aligned} \quad (4.20)$$

Werden Gl. (4.17) und (4.18) gleichgesetzt, wird die Abhängigkeit der Konzentrationstensoren $\hat{\mathbf{A}}^{I0}$ und $\hat{\mathbf{A}}^{IC}$ wie folgt beschrieben:

$$\hat{\mathbf{A}}^{I0} = \left[\frac{V^I}{V^{DI}} (\mathbf{I} + \hat{\mathbf{T}}_0^{DI} : \Delta \hat{\mathbf{C}}^{I/0}) + \frac{V^C}{V^{DI}} (\mathbf{I} + \hat{\mathbf{T}}_0^{DI} : \Delta \hat{\mathbf{C}}^{C/0}) : (\hat{\mathbf{A}}^{IC})^{-1} \right]^{-1} \quad (4.21)$$

Zur Berechnung von $\hat{\mathbf{A}}^{I0}$ ist weiterhin der Konzentrationstensor $\hat{\mathbf{A}}^{IC}$ mit einem Ansatz zur Auflösung des Integrals in Gl. (4.19) auszuwerten. Hierfür werden im nächsten Schritt das klassische DI-Modell sowie die als RDI-Modell bezeichnete Erweiterung erläutert.

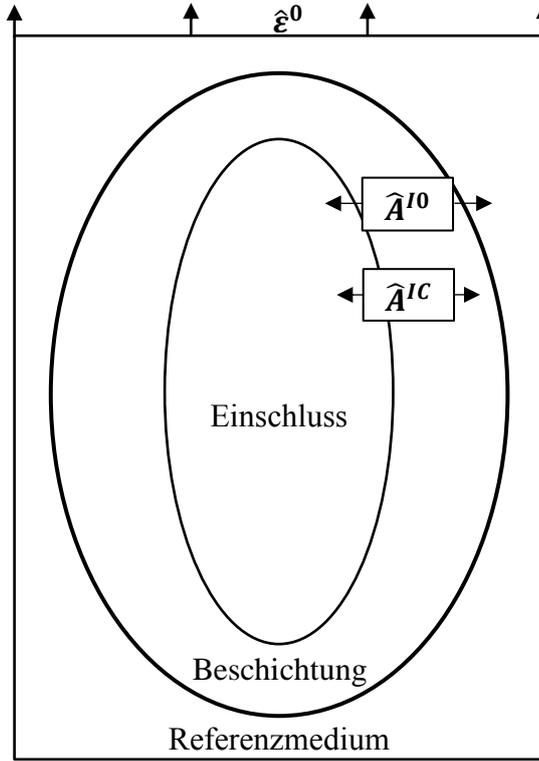


Abbildung 4.2: Beschreibung der Dehnungskonzentrationstensoren im RVE der DI

1. *DI-Modell*: Die gemittelte Dehnung über den Einschluss I kann mit dem klassischen Vorgehen nach Hori et al. [90] formuliert werden. Hierbei wird zunächst das gesamte Volumenintegral in Gl. (4.19) in zwei Anteile aufgeteilt:

$$\begin{aligned} \bar{\hat{\epsilon}}^I &= \hat{\epsilon}^0 - \hat{\mathbf{T}}_0^I : \Delta \hat{\mathbf{C}}^{I/0} : \bar{\hat{\epsilon}}^I - \frac{1}{V^I} \int_{V^I} \int_{V^C} \hat{\mathbf{F}}^0(\mathbf{r} - \mathbf{r}') : \Delta \hat{\mathbf{C}}^{C/0} : \bar{\hat{\epsilon}}^C dV' dV \\ &\quad - \frac{1}{V^I} \int_{V^I} \int_{V^C} \hat{\mathbf{F}}^0(\mathbf{r} - \mathbf{r}') : \Delta \hat{\mathbf{C}}^{C/0} : (\hat{\epsilon}(\mathbf{r}') - \bar{\hat{\epsilon}}^C) dV' dV \end{aligned} \quad (4.22)$$

Darauf aufbauend setzt das DI-Modell voraus, dass der letzte Term in Gl. (4.22) unter Berücksichtigung von $(\hat{\epsilon}(\mathbf{r}') - \bar{\hat{\epsilon}}^C)$ für $\mathbf{r}' \in V^C$ vernachlässigt werden kann. Mit dem Zusammenhang des DI-Volumens von $V^{DI} = V^I + V^C$ ergibt sich für Gl. (4.22):

$$\begin{aligned} \bar{\hat{\epsilon}}^I &= \hat{\epsilon}^0 - \hat{\mathbf{T}}_0^I : \Delta \hat{\mathbf{C}}^{I/0} : \bar{\hat{\epsilon}}^I \\ &\quad - \frac{1}{V^I} \int_{V^I} \int_{V^{DI}} \hat{\mathbf{F}}^0(\mathbf{r} - \mathbf{r}') : \Delta \hat{\mathbf{C}}^{C/0} : \bar{\hat{\epsilon}}^C dV' dV + \frac{1}{V^I} \int_{V^I} \int_{V^I} \hat{\mathbf{F}}^0(\mathbf{r} - \mathbf{r}') : \Delta \hat{\mathbf{C}}^{C/0} : \bar{\hat{\epsilon}}^C dV' dV \end{aligned} \quad (4.23)$$

Mit der erneuten Anwendung der Ergebnisse von Eshelby für ellipsoide Einschlüsse [81] sowie $\mathbf{r} \in V^I \subset V^{DI}$ und $\mathbf{r}' \in V^{DI}$ kann der erste Integralterm in (4.23) mit dem homogenen Tensor $\hat{\mathbf{T}}_0^{DI}$ vereinfacht werden. Der zweite Term mit doppeltem Volumenintegral wird

analog mit $\hat{\mathbf{T}}_0^I$ durch $r \in V^I$ und $r' \in V^I$ verkürzt. Wird zusätzlich die Differenz dieser Tensoren durch $\Delta\hat{\mathbf{T}}_0^I = \hat{\mathbf{T}}_0^{DI} - \hat{\mathbf{T}}_0^I$ ersetzt, kann der Zusammenhang in Gl. (4.23) vereinfacht umschrieben werden:

$$\bar{\boldsymbol{\varepsilon}}^I = \boldsymbol{\varepsilon}^0 - \hat{\mathbf{T}}_0^I : \Delta\hat{\mathbf{C}}^{I/0} : \bar{\boldsymbol{\varepsilon}}^I - \Delta\hat{\mathbf{T}}_0^I : \Delta\hat{\mathbf{C}}^{C/0} : \bar{\boldsymbol{\varepsilon}}^C \quad (4.24)$$

Entsprechend besteht in Gl. (4.24) unter Berücksichtigung von Gl. (4.17) und (4.18) die Grundlage zur Berechnung des nach Abbildung 4.2 benötigten Dehnungskonzentrationstensors $\hat{\mathbf{A}}^{IC}$. Dieser wird nach Gl. (4.20) mit der Abhängigkeit von $\bar{\boldsymbol{\varepsilon}}^I$ und $\bar{\boldsymbol{\varepsilon}}^C$ bezeichnet und für das dargestellte Vorgehen im DI-Modell nach Gl. (4.24) mit $\hat{\mathbf{A}}^{IC,1}$ beschrieben:

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{A}}^{IC,1} = & \left[\mathbf{I} + \hat{\mathbf{T}}_0^I : \Delta\hat{\mathbf{C}}^{I/0} - \frac{V^I}{V^{DI}} (\mathbf{I} + \hat{\mathbf{T}}_0^{DI} : \Delta\hat{\mathbf{C}}^{I/0}) \right]^{-1} \\ & : \left[\frac{V^C}{V^{DI}} (\mathbf{I} + \hat{\mathbf{T}}_0^{DI} : \Delta\hat{\mathbf{C}}^{C/0}) - \Delta\hat{\mathbf{T}}_0^I : \Delta\hat{\mathbf{C}}^{C/0} \right] \end{aligned} \quad (4.25)$$

Der Dehnungskonzentrationstensor des Einschlusses $\hat{\mathbf{A}}^{I0}$ wird nach Gl. (4.21) mit dem ermittelten Wert von $\hat{\mathbf{A}}^{IC,1}$ in Gl. (4.25) berechnet und als $\hat{\mathbf{A}}^{I0,1}$ angegeben.

2. *RDI-Modell*: Das im Rahmen der vorliegenden Arbeit entwickelte RDI-Modell basiert auf der Modifikation des DI-Modells durch Aboutajeddine et al. [96]. Dieses Modell wird zur Berücksichtigung der Beschichtung des Einschlusses sowie der Beschreibung linearviskoelastischer Eigenschaften erweitert. An dieser Stelle wird als Ausgangspunkt ebenfalls Gl. (4.19) betrachtet. Mit dem Ersetzen von $\boldsymbol{\varepsilon}^0$ nach Gl. (4.17) wird Gl. (4.19) zunächst erweitert:

$$\begin{aligned} \bar{\boldsymbol{\varepsilon}}^{DI} - \bar{\boldsymbol{\varepsilon}}^I = & \left[\hat{\mathbf{T}}_0^I - \frac{V^I}{V^{DI}} \hat{\mathbf{T}}_0^{DI} \right] : \Delta\hat{\mathbf{C}}^{I/0} : \bar{\boldsymbol{\varepsilon}}^I - \frac{V^C}{V^{DI}} \hat{\mathbf{T}}_0^{DI} : \Delta\hat{\mathbf{C}}^{C/0} : \bar{\boldsymbol{\varepsilon}}^C \\ & + \frac{1}{V^I} \int_{V^I} \int_{V^C} \hat{\mathbf{\Gamma}}^0(\mathbf{r} - \mathbf{r}') : \Delta\hat{\mathbf{C}}^{C/0} : \hat{\boldsymbol{\varepsilon}}(\mathbf{r}') dV' dV \end{aligned} \quad (4.26)$$

Der Term des doppelten Volumenintegrals kann mit der Annahme von $\hat{\mathbf{C}}^0 = \hat{\mathbf{C}}^C$ aufgelöst werden. Dieses von Aboutajeddine et al. [96] eingeführte Vorgehen wird durch die Definition der Beschichtung als Referenzmedium begründet. Die Motivation besteht dabei in dem geometrischen Aufbau des Verbundwerkstoffs, wobei der Einschluss ausschließlich von der

Beschichtung umgeben ist und somit kein Kontakt mit dem Matrixmaterial existiert. Aus diesem Grund ergibt sich mit der vorgestellten Annahme für Gl. (4.26):

$$\bar{\boldsymbol{\varepsilon}}^{DI} - \bar{\boldsymbol{\varepsilon}}^I = \left[\hat{\mathbf{T}}_c^I - \frac{V^I}{V^{DI}} \hat{\mathbf{T}}_c^{DI} \right] : \Delta \hat{\mathbf{C}}^{I/C} : \bar{\boldsymbol{\varepsilon}}^I \quad (4.27)$$

Die mittlere Dehnung $\bar{\boldsymbol{\varepsilon}}^{DI}$ in Gl. (4.27) kann weiterhin durch den Term in Gl. (4.18) ersetzt werden. Demzufolge wird erneut ein direkter Zusammenhang der mittleren Dehnungen $\bar{\boldsymbol{\varepsilon}}^I$ und $\bar{\boldsymbol{\varepsilon}}^C$ beschrieben und mittels des Dehnungskonzentrationstensors $\hat{\mathbf{A}}^{IC,2}$ für das RDI-Modell nach Gl. (4.20) zusammengefasst:

$$\hat{\mathbf{A}}^{IC,2} = [\mathbf{I} + \hat{\mathbf{T}}_c^C : \Delta \hat{\mathbf{C}}^{I/C}]^{-1} \quad (4.28)$$

Darin wird der Tensor $\hat{\mathbf{T}}_c^C$ mit nachfolgendem Term gegeben:

$$\hat{\mathbf{T}}_c^C = \hat{\mathbf{T}}_c^{DI} - \frac{V^{DI}}{V^C} (\hat{\mathbf{T}}_c^{DI} - \hat{\mathbf{T}}_c^I) \quad (4.29)$$

Der Dehnungskonzentrationstensor des Einschlusses $\hat{\mathbf{A}}^{I0,2}$ wird für das RDI-Modell analog zu Gl. (4.21) mit Gl. (4.28) und (4.29) bestimmt. Mit den dargestellten Dehnungskonzentrationstensenoren des DI- sowie RDI-Modells wird im nächsten Abschnitt eine erweiterte Mori-Tanaka Homogenisierung zur Beschreibung dreiphasiger, linear-viskoelastischer Verbundwerkstoffe aufgebaut.

4.2 Homogenisierung

Zur Homogenisierung des RVE nach Abbildung 4.2 sind die Volumenanteile der einzelnen Phasen des Verbundwerkstoffs mit $f^\alpha = V^\alpha/V$ und $\alpha = I, C, M$ zu definieren. Dabei wird das gesamte Volumen V durch den Zusammenhang $f^M + f^I + f^C = 1$ repräsentiert. Diesbezüglich wird das zur Homogenisierung modifizierte RVE in Abbildung 4.3 unter Berücksichtigung der beschriebenen Volumenanteile dargestellt. Die Homogenisierung des abgebildeten Verbundwerkstoffs besteht in der Definition des effektiven linear-viskoelastischen Steifigkeitstensors $\hat{\mathbf{C}}^{eff}$, der den makroskopischen Spannungstensor $\hat{\boldsymbol{\Sigma}}$ mit dem makroskopisch beaufschlagten Dehnungstensor $\hat{\mathbf{E}}$ verknüpft:

$$\hat{\Sigma} = \hat{C}^{eff} : \hat{E} \quad (4.30)$$

Die effektive Steifigkeit \hat{C}^{eff} wird mit der Definition der Dehnungskonzentrationstensoren beschrieben, die die mittleren Dehnungen des Einschlusses, der Beschichtung sowie der Matrix nach Gl. (4.31) mit der makroskopischen Dehnung \hat{E} verbinden:

$$\begin{aligned} \bar{\varepsilon}^\alpha &= \hat{A}^\alpha : \hat{E} \\ \text{mit: } \alpha &= I, C, M \end{aligned} \quad (4.31)$$

Für jede Phase des Composites wird mit der Konstitutivgleichung in Gl. (4.3) und den Dehnungskonzentrationstensoren in Gl. (4.31) die mittlere Spannung in Gl. (4.32) bezeichnet:

$$\begin{aligned} \bar{\sigma}^\alpha &= \hat{C}^\alpha : \bar{\varepsilon}^\alpha = \hat{C}^\alpha : \hat{A}^\alpha : \hat{E} \\ \text{mit: } \alpha &= I, C, M \end{aligned} \quad (4.32)$$

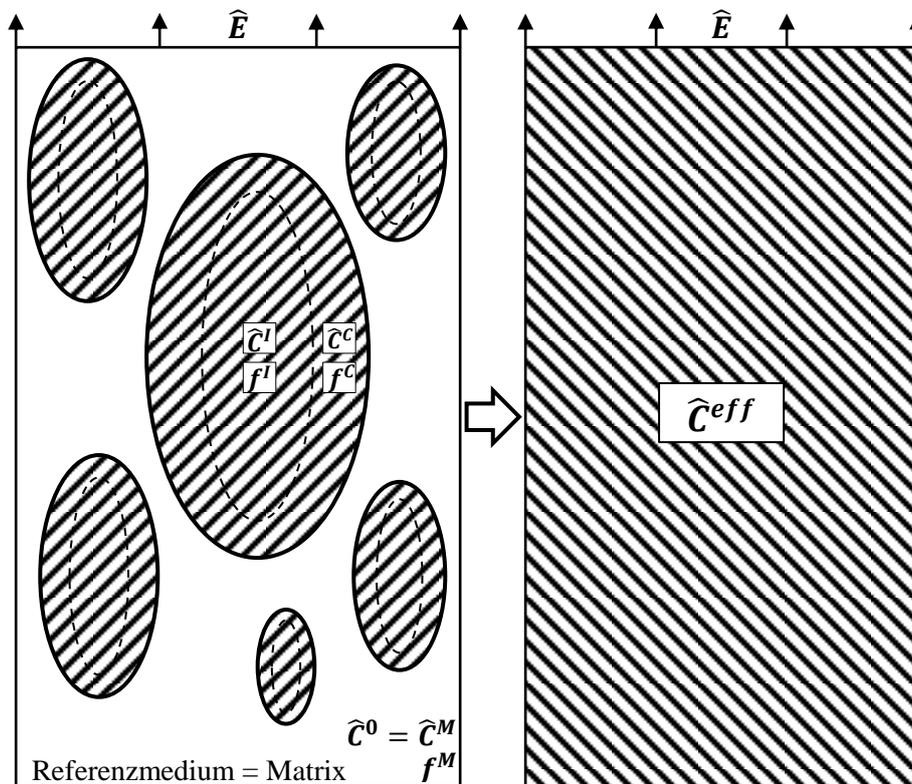


Abbildung 4.3: RVE der erweiterten Mori-Tanaka Homogenisierung basierend auf dem DI- sowie RDI-Modell zur Bestimmung des effektiven linear-viskoelastischen Werkstoffverhaltens

Dementsprechend werden die makroskopischen Spannungs- und Dehnungstensoren in Abhängigkeit der drei Phasen des Verbundwerkstoffs zusammengefügt:

$$\widehat{\boldsymbol{\Sigma}} = f^M \widehat{\boldsymbol{\sigma}}^M + f^I \widehat{\boldsymbol{\sigma}}^I + f^C \widehat{\boldsymbol{\sigma}}^C \quad (4.33)$$

$$\widehat{\mathbf{E}} = f^M \widehat{\boldsymbol{\varepsilon}}^M + f^I \widehat{\boldsymbol{\varepsilon}}^I + f^C \widehat{\boldsymbol{\varepsilon}}^C \quad (4.34)$$

Nach Gl. (4.31) und (4.34) können die Dehnungskonzentrationstensoren zusammengefasst werden:

$$f^M \widehat{\mathbf{A}}^M = \mathbf{I} - f^C \widehat{\mathbf{A}}^C - f^I \widehat{\mathbf{A}}^I \quad (4.35)$$

Schlussendlich wird mit Gl. (4.30) bis (4.35) der Steifigkeitstensor $\widehat{\mathbf{C}}^{eff}$ zur Bestimmung des effektiven linear-viskoelastischen Werkstoffverhaltens ermittelt:

$$\widehat{\mathbf{C}}^{eff} = \widehat{\mathbf{C}}^M + f^I (\widehat{\mathbf{C}}^I - \widehat{\mathbf{C}}^M) : \widehat{\mathbf{A}}^I + f^C (\widehat{\mathbf{C}}^C - \widehat{\mathbf{C}}^M) : \widehat{\mathbf{A}}^C \quad (4.36)$$

Somit verdeutlicht Gl. (4.36), dass die in Abschnitt 4.1 ermittelten Dehnungskonzentrationstensoren nach der DI- bzw. RDI-Formulierung die Grundlage der homogenisierten Composite-Steifigkeit bilden. Zur Bestimmung dieser Tensoren im Rahmen der durchgeführten Homogenisierung wird das klassische Mori-Tanaka-Verfahren [82] für dreiphasige linear-viskoelastische Composite erweitert. Demnach entspricht die mittlere Dehnung im Matrixmaterial $\widehat{\boldsymbol{\varepsilon}}^M$ der homogenen äußeren Dehnung des Referenzmediums $\widehat{\boldsymbol{\varepsilon}}^0$. Somit wird das Referenzmedium als Matrixmaterial mit $\widehat{\boldsymbol{\varepsilon}}^0 = \widehat{\boldsymbol{\varepsilon}}^M$ sowie $\widehat{\mathbf{C}}^0 = \widehat{\mathbf{C}}^M$ in den Gl. (4.20) und (4.21) ersetzt. Diese Gleichungen werden im Kontext der Homogenisierung mit den in Abbildung 4.3 dargestellten Volumenanteilen f^I , f^C sowie $f^{DI} = 1 - f^M$ umformuliert. Folglich ergibt sich aus Gl. (4.20):

$$\begin{aligned} \widehat{\boldsymbol{\varepsilon}}^C &= \widehat{\mathbf{A}}^C : \widehat{\mathbf{E}} = (\widehat{\mathbf{A}}^{IC})^{-1} : \widehat{\boldsymbol{\varepsilon}}^I \\ \widehat{\boldsymbol{\varepsilon}}^I &= \widehat{\mathbf{A}}^I : \widehat{\mathbf{E}} = \widehat{\mathbf{A}}^{IM} : \widehat{\boldsymbol{\varepsilon}}^M \end{aligned} \quad (4.37)$$

Mit der Beschreibung von $\widehat{\mathbf{A}}^I$ aus Gl. (4.21) wird der Konzentrationstensor $\widehat{\mathbf{A}}^{IM}$ unter Berücksichtigung der Volumenanteile sowie $\widehat{\mathbf{C}}^0 = \widehat{\mathbf{C}}^M$ gebildet:

$$\widehat{\mathbf{A}}^{IM} = \left[\frac{f^I}{1 - f^M} (\mathbf{I} + \widehat{\mathbf{T}}_M^{DI} : \Delta \widehat{\mathbf{C}}^{I/M}) + \frac{f^C}{1 - f^M} (\mathbf{I} + \widehat{\mathbf{T}}_M^{DI} : \Delta \widehat{\mathbf{C}}^{C/M}) : (\widehat{\mathbf{A}}^{IC})^{-1} \right]^{-1} \quad (4.38)$$

Der Dehnungskonzentrationstensor des Einschlusses nach Gl. (4.31) kann folglich anhand von Gl. (4.35), (4.37) und (4.38) in der vorliegenden Homogenisierungsmethodik für beide vorgestellten mikromechanischen Modelle beschrieben werden.

$$\widehat{\mathbf{A}}^{I,1,2} = \left[\frac{f^I}{1-f^M} (\mathbf{I} + f^M \widehat{\mathbf{T}}_M^{DI} : \Delta \widehat{\mathbf{C}}^{I/M}) + \frac{f^C}{1-f^M} (\mathbf{I} + f^M \widehat{\mathbf{T}}_M^{DI} : \Delta \widehat{\mathbf{C}}^{C/M}) : (\widehat{\mathbf{A}}^{IC,1,2})^{-1} \right]^{-1} \quad (4.39)$$

Zur Darstellung der Dehnungskonzentrationstensoren $\widehat{\mathbf{A}}^{IC,1,2}$ entsprechend dem DI-Modell (1) bzw. dem RDI-Modell (2) werden im Nachfolgenden die Gleichungen beider Modelle des Abschnitts 4.1 zur Homogenisierung verwendet. Im Fall des DI-Modells wird der Tensor $\widehat{\mathbf{A}}^{IC,1}$ nach Gl. (4.25) bestimmt:

$$\widehat{\mathbf{A}}^{IC,1} = \left[\mathbf{I} + \widehat{\mathbf{T}}_M^I : \Delta \widehat{\mathbf{C}}^{I/M} - \frac{f^I}{1-f^M} (\mathbf{I} + \widehat{\mathbf{T}}_M^{DI} : \Delta \widehat{\mathbf{C}}^{I/M}) \right]^{-1} : \left[\frac{f^C}{1-f^M} (\mathbf{I} + \widehat{\mathbf{T}}_M^{DI} : \Delta \widehat{\mathbf{C}}^{C/M}) - \Delta \widehat{\mathbf{T}}_M^I : \Delta \widehat{\mathbf{C}}^{C/M} \right] \quad (4.40)$$

Der Zusammenhang der mittleren Dehnungen im RDI-Modell über den Konzentrationstensor $\widehat{\mathbf{A}}^{IC,1}$ ist in Gl. (4.41) basierend auf Gl. (4.28) und (4.29) dargestellt.

$$\widehat{\mathbf{A}}^{IC,2} = [\mathbf{I} + \widehat{\mathbf{T}}_C^C : \Delta \widehat{\mathbf{C}}^{I/C}]^{-1} \quad (4.41)$$

Analog zu Gl. (4.24) folgt:

$$\widehat{\mathbf{T}}_C^C = \widehat{\mathbf{T}}_C^{DI} - \frac{1-f^M}{f^C} (\widehat{\mathbf{T}}_C^{DI} - \widehat{\mathbf{T}}_C^I) \quad (4.42)$$

Abschließend wird zur Berechnung des effektiven Steifigkeitstensors $\widehat{\mathbf{C}}^{eff}$ der Dehnungskonzentrationstensor $\widehat{\mathbf{A}}^C$ für beide betrachteten Modelle mit Gl. (4.43) formuliert:

$$\widehat{\mathbf{A}}^{C,1,2} = (\widehat{\mathbf{A}}^{IC,1,2})^{-1} : \widehat{\mathbf{A}}^{I,1,2} \quad (4.43)$$

Damit einhergehend stehen alle benötigten Zusammenhänge zur Berechnung der effektiven Composite-Steifigkeit zur Verfügung, die im nächsten Abschnitt anhand von mikromechanischen Modellen sowie experimentellen Ergebnissen überprüft werden.

4.3 Evaluierung des RDI-Modells

Das vorgestellte RDI-Modell wird anhand der Ergebnisse des klassischen DI-Modells sowie der analytischen Lösung nach Hervé et al. [138] für den Fall isotroper Eigenschaften des Einschlusses, der Beschichtung sowie des Matrixmaterials evaluiert. Weiterhin werden experimentelle DMA-Ergebnisse von rußhaltigen Styrol-Butadien-Kautschuken einer Studie von Diani et al. [139] zur Überprüfung der Prognosegüte des RDI-Modells hinsichtlich verschiedener DI-Volumenanteile entnommen.

4.3.1 Validierung anhand mikromechanischer Modelle

Im Rahmen der Evaluierung des RDI-Modells mittels mikromechanischer Modelle wird von einem dreiphasigen Composite bestehend aus Einschlüssen, deren Beschichtung sowie dem Matrixwerkstoff ausgegangen. Alle Phasen weisen linear-viskoelastisch isotrope Eigenschaften auf. Die Einschlüsse sowie die umgebende Beschichtung bilden eine geschlossene, sphärische DI-Geometrie, wodurch die effektive linear-viskoelastische Steifigkeit $\widehat{\mathbf{C}}^{eff}$ ebenfalls isotrope Eigenschaften aufweist. Somit kann $\widehat{\mathbf{C}}^{eff}$ in einen volumetrischen und deviatorischen Anteil mit dem effektiven Kompressionsmodul \widehat{k}^{eff} sowie dem effektiven Schubmodul $\widehat{\mu}^{eff}$ aufgeteilt werden:

$$\widehat{\mathbf{C}}^{eff} = 3\widehat{k}^{eff}\mathbf{J} + 2\widehat{\mu}^{eff}\mathbf{K} \quad (4.44)$$

Hierbei stellen die Tensoren \mathbf{J} und \mathbf{K} die orthogonalen Projektionstensoren nach Walpole [140] mit der Definition $J_{ijkl} = \frac{1}{3}\delta_{ij}\delta_{kl}$ und $K_{ijkl} = \frac{1}{2}(\delta_{ik}\delta_{jl} + \delta_{il}\delta_{jk} - \frac{2}{3}\delta_{ij}\delta_{kl})$ dar. Aufgrund des in Gl. (4.36) homogenisierten effektiven Steifigkeitstensors berechnen sich der effektive Kompressionsmodul \widehat{k}^{eff} als auch der effektive Schubmodul $\widehat{\mu}^{eff}$ zu:

$$\widehat{k}^{eff} = \widehat{k}^M + f^I(\widehat{k}^I - \widehat{k}^M)\widehat{A}^{I,k} + f^C(\widehat{k}^C - \widehat{k}^M)\widehat{A}^{C,k} \quad (4.45)$$

$$\widehat{\mu}^{eff} = \widehat{\mu}^M + f^I(\widehat{\mu}^I - \widehat{\mu}^M)\widehat{A}^{I,\mu} + f^C(\widehat{\mu}^C - \widehat{\mu}^M)\widehat{A}^{C,\mu} \quad (4.46)$$

Die Konzentrationstensoren $\hat{A}^{\alpha,\mu}$ und $\hat{A}^{\alpha,k}$ mit $\alpha = I, C$ stellen die volumetrischen bzw. deviatorischen Anteile der Zusammenhänge in Gl. (4.39) und (4.43) dar. Jeder der bezeichneten Dehnungskonzentrationstensoren beinhaltet den Tensor $\hat{\mathbf{T}}_{\alpha}^{I,DI}(\hat{\mathbf{C}}^{\alpha})$ mit $\alpha = M, C$. Für sphärische Einschlüsse sowie Beschichtungen kann dieser Tensor nach Eshelby bzw. Mura [81, 136] mit den orthogonalen Projektionstensoren formuliert werden:

$$\hat{\mathbf{T}}_{\alpha}^{I,DI}(\hat{\mathbf{C}}^{\alpha}) = \frac{J}{3\hat{k}^{\alpha} + 4\hat{\mu}^{\alpha}} + \frac{3(\hat{k}^{\alpha} + 2\hat{\mu}^{\alpha})\mathbf{K}}{5\hat{\mu}^{\alpha}(3\hat{k}^{\alpha} + 4\hat{\mu}^{\alpha})} \quad (4.47)$$

Folglich sind zur Beschreibung der effektiven Composite-Steifigkeit anhand des DI- und RDI-Modells mit den Gleichungen aus Abschnitt 4.2 sowie Gl. (4.45) bis (4.47) alle benötigten Formulierungen gegeben. Zum Vergleich sowie zur Validierung des entwickelten RDI-Modells wird neben dem DI-Modell eine Mori-Tanaka-Homogenisierung auf dem analytischen mikromechanischen Ansatz nach Hervé et al. [138] als Referenzmodell aufgebaut. Dieses stellt für den vorliegenden Anwendungsfall sphärischer Einschlüsse ein exakt-analytisches Modell dar und wird nachfolgend zur Integration des Steifigkeitstensors der Beschichtung sowie linearer Viskoelastizität erweitert. Die analytischen Dehnungskonzentrationsabhängigkeiten werden von Hervé et al. übernommen und im transformierten Bereich in die volumetrischen und deviatorischen Anteile mit $\hat{\theta}_{C,I}$ bzw. $\hat{e}_{C,I}$ aufgeteilt:

$$\hat{\theta}_C = \frac{(3\hat{k}^M + 4\hat{\mu}^M)(3\hat{k}^I + 4\hat{\mu}^C)}{(3\hat{k}^C + 4\hat{\mu}^M)(3\hat{k}^I + 4\hat{\mu}^C) + 12c(\hat{\mu}^M - \hat{\mu}^C)(\hat{k}^C - \hat{k}^I)} \hat{\theta}_M \quad (4.48)$$

$$\hat{\theta}_I = \frac{(3\hat{k}^M + 4\hat{\mu}^M)(3\hat{k}^C + 4\hat{\mu}^C)}{(3\hat{k}^C + 4\hat{\mu}^M)(3\hat{k}^I + 4\hat{\mu}^C) + 12c(\hat{\mu}^M - \hat{\mu}^C)(\hat{k}^C - \hat{k}^I)} \hat{\theta}_M$$

$$\hat{e}_C = \frac{15(1 - \nu^M)X_0}{(1 - c)}$$

$$\frac{(X_0 - 1) \left(A + 60c(1 - \nu^C) \left(\eta_1 c^{7/3} - \eta_2 (7 - 10\nu^C) \right) \right) + 35(1 - \nu^C) \eta_2 \eta_3 (1 - c)}{\Delta} \hat{e}_M \quad (4.49)$$

$$\hat{e}_I = 225(1 - \nu^M)(1 - \nu^C)X_0$$

$$\frac{-4(X_0 - 1) \left(\eta_1 c^{7/3} - \eta_2 (7 - 10\nu^C) \right) + 35\eta_2 (1 - \nu^C)}{\Delta} \hat{e}_M$$

Zur Anwendung der dargestellten Gl. (4.48) und (4.49) werden nach Hervé et al. die identischen Definitionen der involvierten Parameter $c, X_0, A, \eta_1, \eta_2, \eta_3$ und Δ berücksichtigt. Mit der Querkontraktionszahl v^α und $\alpha = I, C, M$ werden die in Gl. (4.48) und (4.49) verwendeten Parameter in Gl. (4.50) beschrieben. Die Homogenisierung des dargestellten Modells erfolgt analog zur Gl. (4.44) bis (4.46) mit den aus Gl. (4.48) bis (4.50) entwickelten Konzentrationstensoren. Im Vergleich wird deutlich, dass der volumetrische Anteil der berechneten effektiven Steifigkeit exakt mit der Lösung des volumetrischen Anteils des RDI-Modells übereinstimmt. Im Gegensatz dazu weichen die entwickelten Gleichungen des DI-Modells von der analytischen Referenzlösung ab. Hierbei ist zu erwähnen, dass die dargestellte analytische Lösung nach Hervé et al. ausschließlich für sphärische Einschlüsse gilt.

$$\begin{aligned}
c &= f^I / f^{DI} \\
\Delta &= [2(4 - 5v^M)C + (7 - 5v^M)AX_0](X_0 - 1) + 525\eta_2(1 - v^C) \\
&\quad \cdot [2\alpha(v^C - v^M)c + (1 - v^M)\eta_3]X_0 \\
\eta_1 &= (49 - 50v^Cv^I)\alpha + 35(1 + \alpha)(v^I - 2v^C) + 35(2v^I - v^C) \\
\eta_2 &= (7 + 5v^I)(1 + \alpha) + 4(7 - 10v^I) \\
\eta_3 &= 2(1 + \alpha)(4 - 5v^C) + 7 - 5v^C \\
\alpha &= (\hat{\mu}^I / \hat{\mu}^C) - 1 \\
X_0 &= \hat{\mu}^M / \hat{\mu}^C \\
A &= -4[\eta_3 - 2\alpha(4 - 5v^C)c][\eta_1c^{7/3} - \eta_2(7 - 10v^C)] - 126\alpha\eta_2c(1 - c^{2/3})^2 \\
C &= -[\eta_3 + \alpha(7 - 5v^C)c][4\eta_1c^{7/3} + \eta_2(7 + 5v^C)] - 126\alpha\eta_2c(1 - c^{2/3})^2
\end{aligned} \tag{4.50}$$

In den Abbildungen 4.4 und 4.5 werden die normierten effektiven Kompressionsmoduln \hat{K}^{eff} sowie die Schubmoduln \hat{G}^{eff} der erläuterten drei mikromechanischen Modelle als Funktion der komplexen Laplace-Carson-Variable p aufgetragen. Dabei werden zwei verschiedene DI-Volumenanteile von 25 % und 50 % verglichen. Die dargestellten normierten effektiven Moduln werden mit der Definition nach Hashin bzw. Dinzart et al. [106, 141] beschrieben:

$$\hat{K}^{eff} = \frac{p \hat{k}^{eff}}{k^M} \quad \text{mit: } \hat{k}^M = k^M / \left(p + \frac{k^M}{k^{v^M}} \right) \tag{4.51}$$

$$\hat{G}^{eff} = \frac{p \hat{\mu}^{eff}}{\mu^M} \quad \text{mit: } \hat{\mu}^M = \mu^M / \left(p + \frac{\mu^M}{\eta^M} \right) \tag{4.52}$$

Die Normierung der in Abbildung 4.4 und 4.5 aufgetragenen effektiven Moduln erfolgt in Bezug auf die Eigenschaften des Matrixwerkstoffs. In diesem Zusammenhang sind die elastischen sowie viskosen Anteile mit $k^M/k^v^M = \mu^M/\eta^M = 0.1 [s^{-1}]$ definiert. Weiterhin können die normierten Werkstoffeigenschaften der Beschichtung wie auch des Einschlusses zum Vergleich aus einer Studie von Dinzart et al. [97] übernommen werden. Die Normierung des Kompressions- und Schubmoduls der Beschichtung C wird somit zu $k^C/k^M = 25$ und $\mu^C/\mu^M = 25$ gewählt. Die mechanischen Eigenschaften der Einschlüsse I werden durch $k^I/k^M = 6$ und $\mu^I/\mu^M = 6$ beschrieben. Zusätzlich wird der Volumenanteil der Beschichtung mit $f^C = 0.7f^I$ definiert. Dies entspricht bei einem Radius a des sphärischen Einschlusses einer relativen Schichtdicke der Beschichtung von $\Delta a/a = 0.2$.

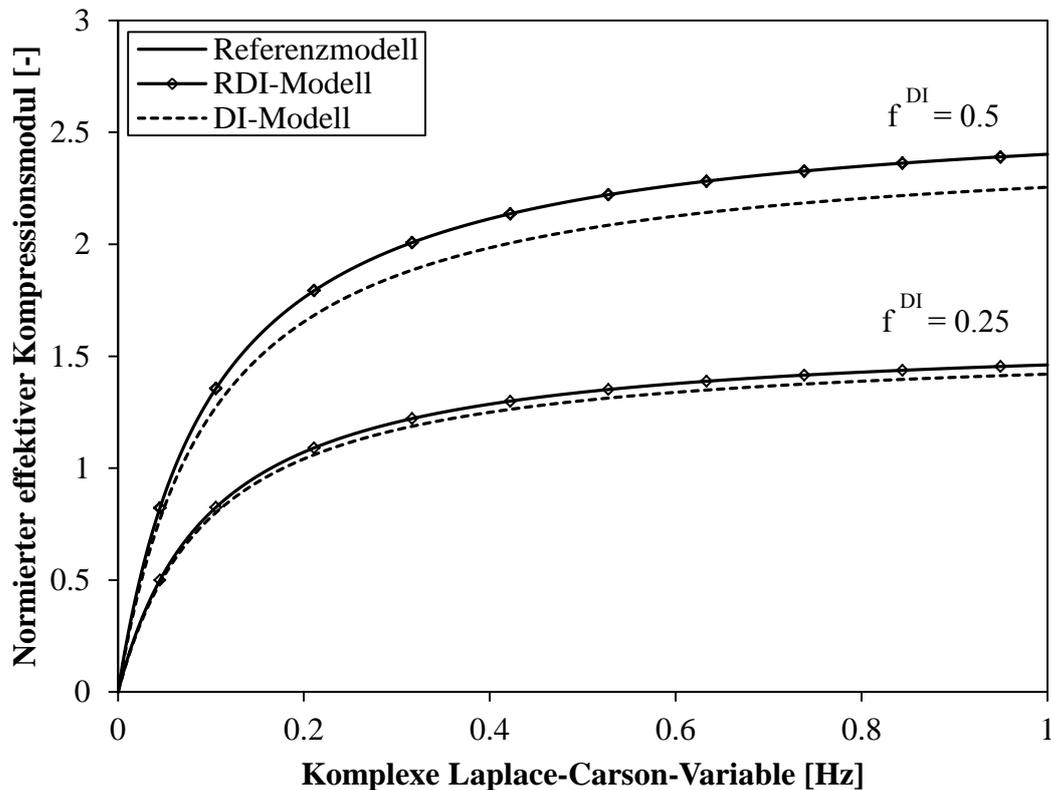


Abbildung 4.4: Normierter effektiver Kompressionsmodul \bar{K}^{eff} in Abhängigkeit der komplexen Laplace-Carson-Variablen p für einen DI-Volumenanteil von 25 % bzw. 50 % nach der exakt-analytischen Lösung (Hervé et al. [136]) sowie dem DI- und RDI-Modell

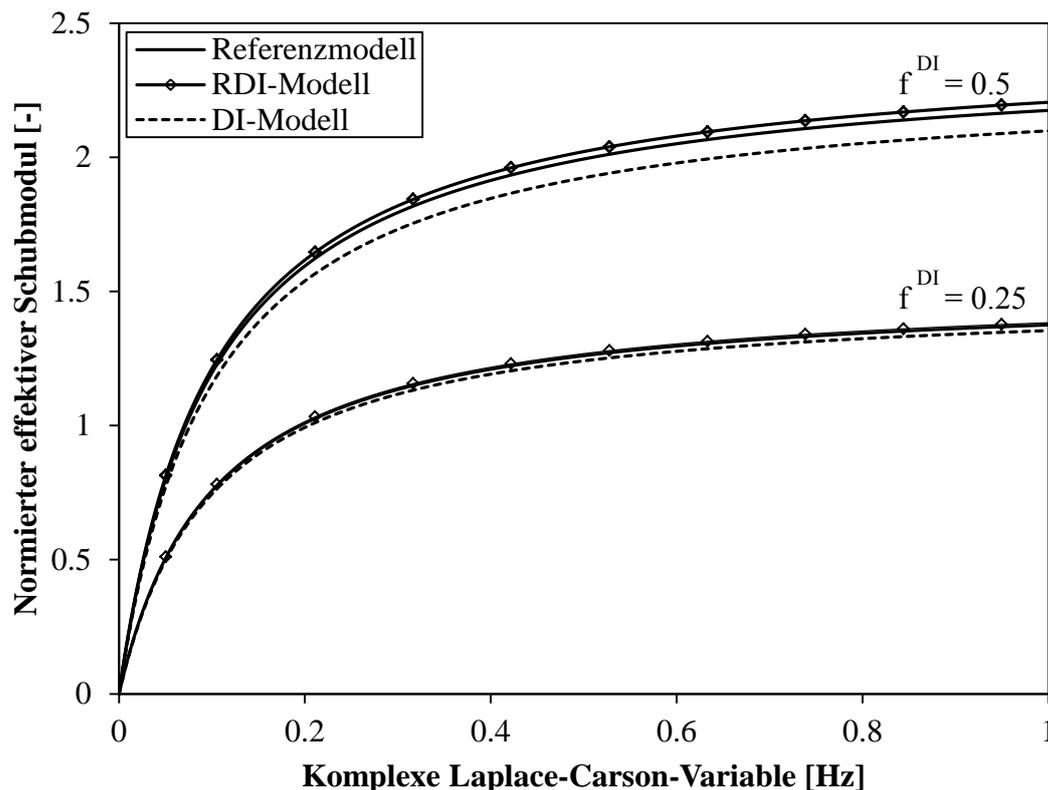


Abbildung 4.5: Normierter effektiver Schubmodul \hat{G}^{eff} in Abhängigkeit der komplexen Laplace-Carson-Variablen p für einen DI-Volumenanteil von 25 % bzw. 50 % nach der exakt-analytischen Lösung (Hervé et al. [136]) sowie dem DI- und RDI-Modell

Neben dem frequenzabhängigen Werkstoffverhalten wird zudem zur Evaluierung des entwickelten RDI-Modells der Einfluss des DI-Volumenanteils untersucht. Dieser Anteil mit $f^{DI} = f^I + f^C$ wird für $p \rightarrow \infty$ im Bereich zwischen 0 % und 50 % in Abbildung 4.6 und 4.7 aufgetragen. Hierbei ist in Abbildung 4.6 der normierte effektive Kompressionsmodul und in Abbildung 4.7 der normierte effektive Schubmodul dargestellt.

Vor dem Hintergrund der in Abbildung 4.4 und 4.6 dargestellten Ergebnisse wird eine exakte Überschneidung des berechneten effektiven Kompressionsmoduls der analytisch-eindeutigen Lösung nach Hervé et al. [138] mit dem RDI-Modell aufgezeigt. Dies validiert das vorangehende Ergebnis identischer Dehnungskonzentrationstensoren der volumetrischen Anteile zwischen der analytischen Lösung des Referenz- sowie dem RDI-Modells. Im Gegensatz dazu weichen die Ergebnisse des klassischen DI-Modells insbesondere für hohe Volumenanteile von dem Referenzmodell ab.

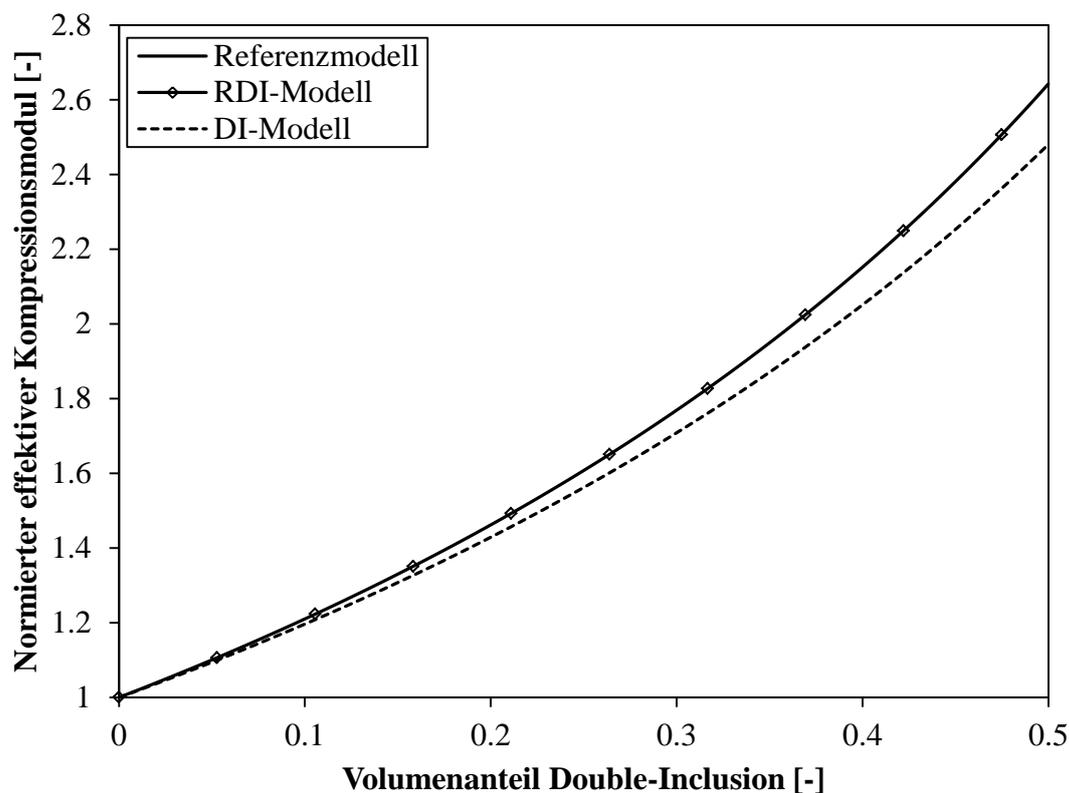


Abbildung 4.6: Normierter effektiver Kompressionsmodul \hat{K}^{eff} in Abhängigkeit des DI-Volumenanteils von Einschluss und Beschichtung nach der exakt-analytischen Lösung (Hervé et al. [136]) sowie dem DI- und RDI-Modell

Die berechneten Werte des effektiven Schubmoduls in Abbildung 4.5 und 4.7 weisen nach, dass sowohl das DI- als auch das RDI-Modell die exakten Referenzwerte nicht identisch wiedergeben. Dennoch wird mit dem RDI-Modell auch im Vergleich der Kompressionsmoduln eine deutlich verbesserte Prognosegüte hinsichtlich der Konvergenz zum Referenzmodell erzielt. Bis zu einem DI-Volumenanteil von ca. 30 % kann das RDI-Modell mit einer sehr guten Übereinstimmung zur Referenz validiert werden. Für höhere Volumenanteile werden im Vergleich zur Referenz mittels der RDI-Homogenisierung geringfügig höhere effektive Schubmoduln berechnet. Diese Divergenz für höhere Volumenanteile größer 30 % kann mit dem Einsatz der Mori-Tanaka-Homogenisierung begründet werden, die im vorliegenden Fall über ihre etablierten Anwendungsgrenzen hinaus angewandt wird [142].

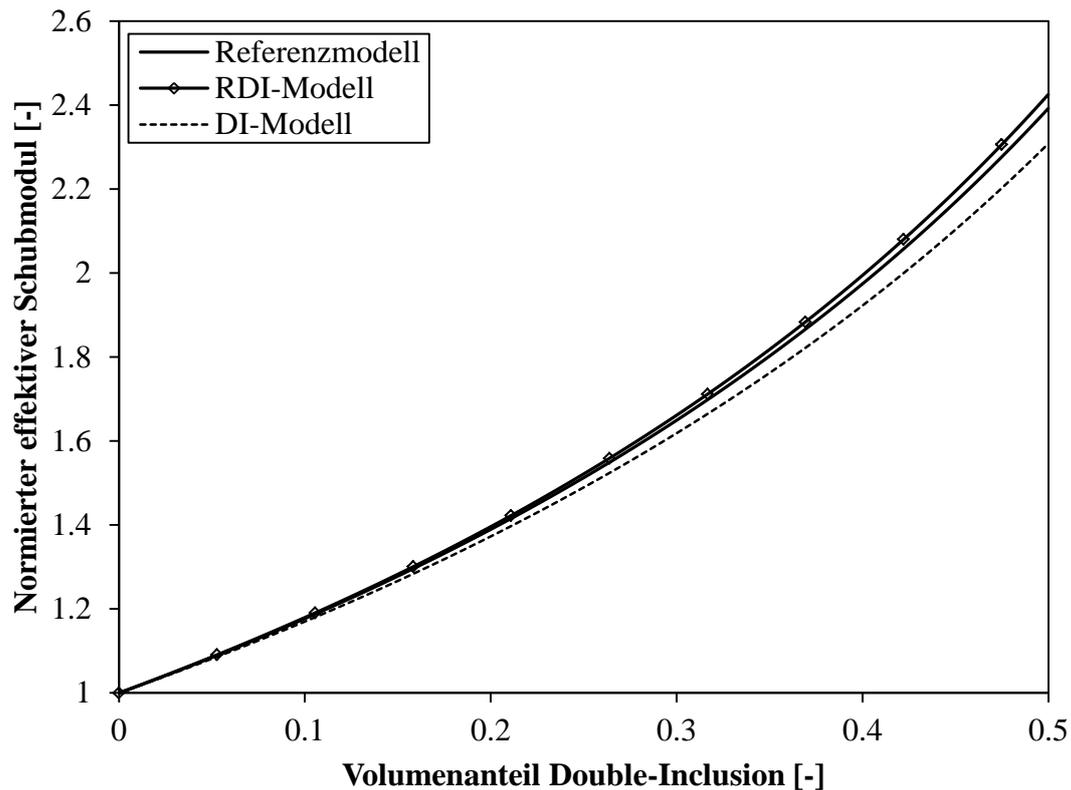


Abbildung 4.7: Normierter effektiver Schubmodul \hat{G}^{eff} in Abhängigkeit des DI-Volumenanteils von Einschluss und Beschichtung nach der exakt-analytischen Lösung (Hervé et al. [136]) sowie dem DI- und RDI-Modell

Zusammenfassend validieren die in Abbildung 4.4 bis 4.7 berechneten Ergebnisse der effektiven Kompressions- und Schubmoduln das vorgestellte mikromechanische RDI-Modell zur Beschreibung des linear-viskoelastischen Materialverhaltens mehrphasiger Composite. In Abhängigkeit des DI-Volumenanteils wird die Lösung des Referenzmodells mit dem RDI-Modell bis zu einem Prozentsatz von ca. 30 % identisch abgebildet. Diese mikromechanische Validierung des RDI-Modells wird im nachfolgenden Abschnitt anhand von experimentellen DMA-Ergebnissen überprüft.

4.3.2 Validierung anhand experimenteller Ergebnisse

Zur Überprüfung der Prognosegüte des RDI-Modells anhand von experimentellen Ergebnissen werden DMA-Ergebnisse von rußhaltigen Styrol-Butadien-Kautschuken nach Diani et al. [139] verwendet. Dieser heterogene Werkstoff kann als dreiphasiges Composite angesehen werden: Hierbei stellen die Ruß-Füllstoffe die sphärischen Einschlüsse mit isotropen Materialverhalten dar. Zusätzlich bildet das unverstärkte Kautschuk-Matrixmaterial in der Anbindung an die Füllstoffe eine Füllstoff-Matrix Interphase mit modifizierten Werkstoffeigenschaften aus [139]. Sowohl das Matrixmaterial als auch die Interphase werden

dabei mit linear-viskoelastischen Parametern charakterisiert. Alle zur Kalibrierung des RDI-Modells benötigten Werkstoffparameter werden der Studie von Diani et al. [139] entnommen und sind in Tabelle 4.1 dargestellt.

	1. Werkstoffkennwert	2. Werkstoffkennwert
Matrix (linear-viskoelastisch)	<u>Komplexer Modul E^*:</u> Verallgemeinertes Maxwell-Modell mit Prony-Koeffizienten	<u>Kompressionsmodul:</u> 3500 MPa
Füllstoff (elastisch)	<u>Elastizitätsmodul:</u> 70000 MPa	<u>Querkontraktionszahl:</u> Quasi-inkompressibel (verwendet: 0.499)
Interphase (linear-viskoelastisch)	<u>Komplexer Modul E^*:</u> Beschrieben in Abhängigkeit des Matrixwerkstoffs (siehe Gl. (4.54))	<u>Kompressionsmodul:</u> 3500 MPa

Tabelle 4.1: Materialparameter der einzelnen homogenen Phasen des Verbundwerkstoffs nach Diani et al. [139] zur Kalibrierung des RDI-Modells

Das linear-viskoelastische Werkstoffverhalten der Matrix sowie der Interphase wird mittels eines verallgemeinerten Maxwell-Modells mit 12 Paaren der Prony-Koeffizienten E_i und τ_i nach Diani et al. [139] beschrieben. Zur Darstellung des komplexen Moduls des Matrixmaterials im Frequenzbereich werden die in Abschnitt 2.4.1 beschriebenen Gl. (2.2), (2.12) und (2.13) angewandt. Dabei sind die experimentellen DMA-Ergebnisse der Kautschuk-Matrix in Abbildung 4.8 anhand der definierten Prony-Koeffizienten abzubilden und in dem RDI-Modell zu implementieren. Um die linear-viskoelastischen Eigenschaften des Matrixmaterials in Abbildung 4.8 anhand Gl. (2.12) und (2.13) abzubilden, werden die Prony-Koeffizienten an die experimentellen Literaturwerte angepasst. Die verwendeten Relaxationszeiten τ_i , die Relaxationsmoduln E_i sowie der Gleichgewichtsmodul E_∞ sind in Tabelle 4.2 aufgetragen.

Relaxationszeit τ_i [s]	Relaxationsmodul E_i [MPa]
12.038×10^{-8}	320.3
58.455×10^{-8}	293.7
28.392×10^{-7}	235.3
13.787×10^{-6}	86.88
66.950×10^{-6}	18.79
32.526×10^{-5}	4.283
15.802×10^{-4}	2.488
76.765×10^{-4}	0.891
37.271×10^{-3}	0.394
18.103×10^{-2}	0.237
87.945×10^{-2}	0.870×10^{-2}
42.705×10^{-1}	0.271×10^{-3}
	Gleichgewichtsmodul: $E_\infty = 2.3$ MPa

Tabelle 4.2: Angepasste Prony-Koeffizienten zur Beschreibung der experimentellen DMA-Ergebnisse des linear-viskoelastischen Matrixmaterials in Abbildung 4.8 nach Diani et al. [139]

Anhand von Abbildung 4.8 kann die Berechnung der frequenzabhängigen Speicher- sowie Verlustmoduln des Matrixmaterials mit den in Tabelle 4.2 dargestellten Prony-Koeffizienten als auch Gl. (2.12) und (2.13) validiert werden.

Der komplexe Modul der Interphase wird in Abhängigkeit des dargestellten linear-viskoelastischen Matrixwerkstoffs bestimmt, da die Interphase als ein modifiziertes Matrixmaterial anzusehen ist [139]. Nach dieser Studie wird der komplexe Modul der Interphase $E_C^*(\omega)$ in Abhängigkeit des komplexen Moduls der Matrix $E_M^*(\omega)$ sowie dem konstanten elastischen Modul des Matrixmaterials im Glaszustand E_{MG}^* definiert:

$$E_C^*(\omega) = E_{MG}^* + x(E_M^*(\omega) - E_{MG}^*) \quad (4.53)$$

Hierbei gilt $E_{MG}^* = E'_{MG}$, da der Verlustmodul für die Annahme eines elastischen Werkstoffs mit $E''_{MG} = 0$ nicht existiert. Der dargestellte Faktor $x \in [0,1]$ wird in der vorliegenden Arbeit unverändert mit einem Wert von 0.95 der Untersuchung nach Diani et al. entnommen. Es ist anzumerken, dass im Nachfolgenden alle Eigenschaften des Verbundwerkstoffs ohne Anpassung oder Modifikationen zur Evaluierung des RDI-Modells verwendet werden.

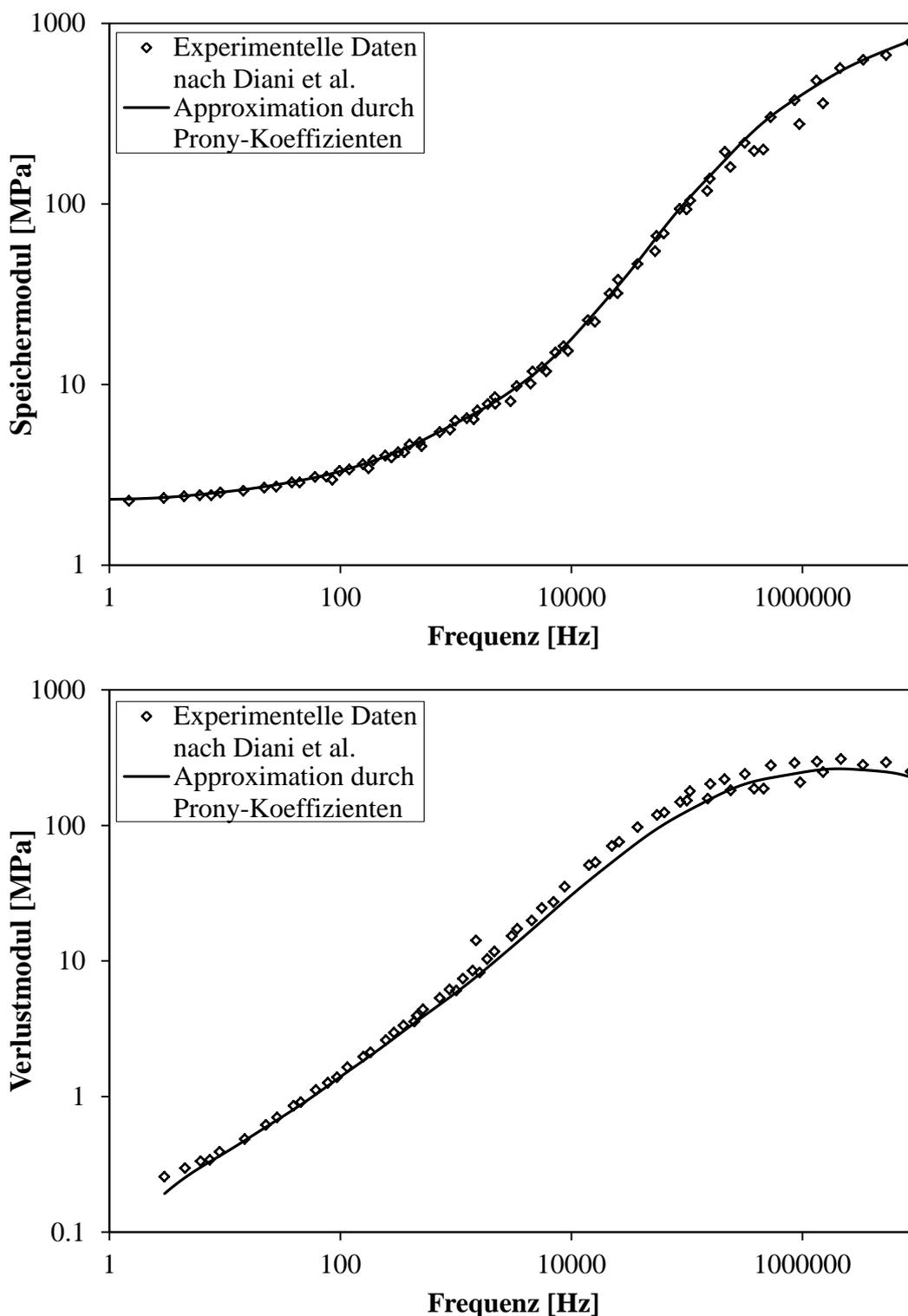


Abbildung 4.8: Vergleich der experimentell ermittelten Speicher- und Verlustmoduln des Matrixwerkstoffs [139] im Vergleich mit der berechneten Prony-Reihe nach Gl. (2.12) und (2.13) sowie Tabelle 4.2

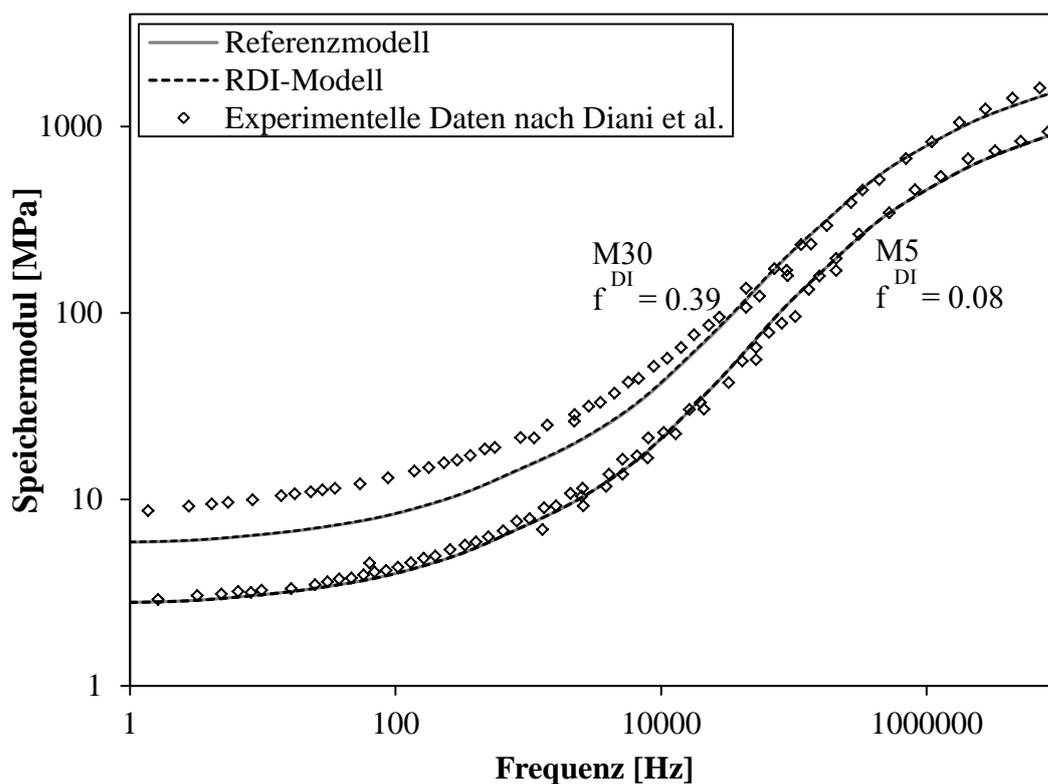
Die in Tabelle 4.1 dargestellten Werkstoffparameter werden mit den Prony-Koeffizienten nach Tabelle 4.2 zur Beschreibung der einzelnen Phasen des Composites in die entwickelten Homogenisierungsmethoden - basierend auf dem Modell nach Hervé et al. [138] sowie dem RDI-Modell - integriert. Dadurch kann der effektive komplexe Modul des Verbundwerkstoffs

berechnet werden und ist anhand experimenteller Ergebnisse zu vergleichen. Hierfür werden nach der Studie von Diani et al. [139] DMA-Ergebnisse zweier verschiedener Composite mit unterschiedlichen Volumenanteilen an Füllstoff und Interphase verwendet. Die betrachteten Composite sind in Tabelle 4.3 mit den entsprechenden Volumenanteilen zusammengefasst. Zur Überprüfung der Prognosegüte des RDI-Modells wird ein Composite mit niedrigem sowie sehr hohem DI-Volumenanteil ausgewählt.

Werkstoff- bezeichnung	Volumenanteil Füllstoff f^I	Volumenanteil Interphase f^C	Volumenanteil Double-Inclusion f^{DI}
M5	0.05	0.03	0.08
M30	0.28	0.11	0.39

Tabelle 4.3: Ausgewählte Verbundwerkstoffe mit verschiedenen DI-Volumenanteilen nach Diani et al. [139] zur Evaluierung des RDI-Modells

Für den nachfolgenden Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit den vorgestellten mikromechanischen Ansätzen in Abbildung 4.9 werden die in Tabelle 4.3 dargestellten Werkstoffe M5 und M30 mit den entsprechenden Volumenanteilen f^{DI} implementiert. Neben den unterschiedlichen Volumenanteilen werden alle Materialparameter nach Tabelle 4.1 und 4.2 zur Evaluierung des RDI-Modells für beide Werkstoffe berücksichtigt.



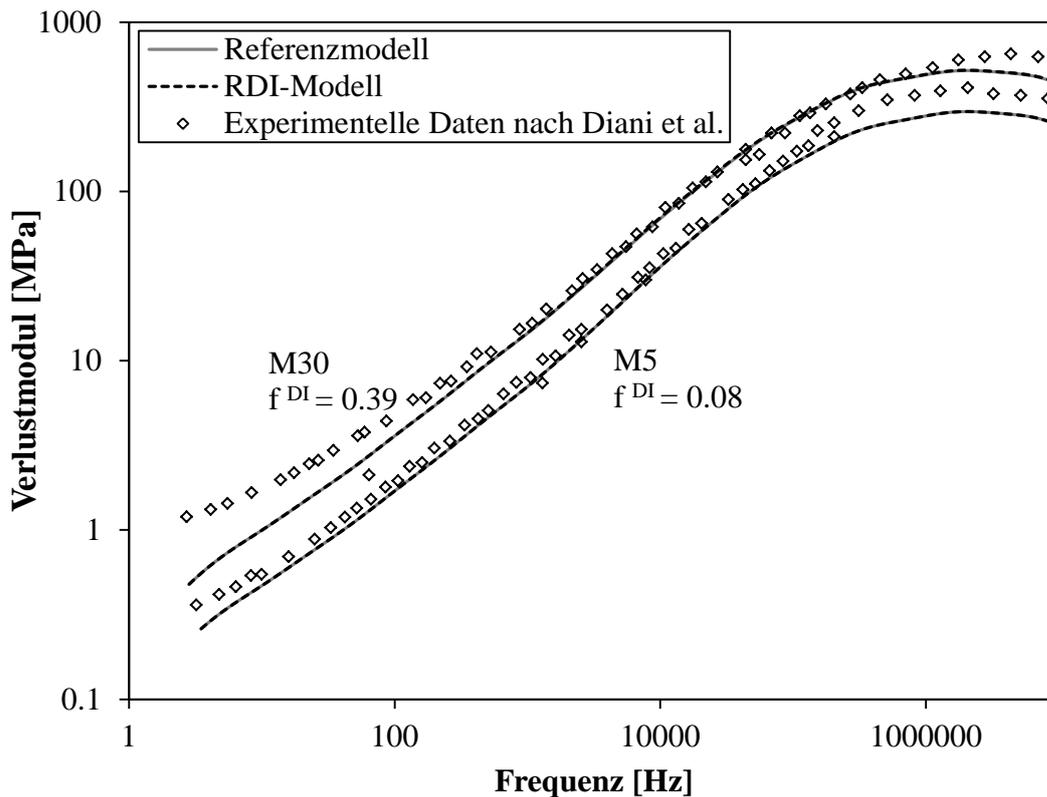


Abbildung 4.9: Experimentelle Speicher- und Verlustmoduln der Werkstoffe M5 und M30 im Vergleich mit berechneten Werten nach dem exakt-analytischen Referenzmodell (Hervé et al. [138]) sowie dem RDI-Modell

In Abbildung 4.9 weisen die berechneten linear-viskoelastischen Kenngrößen anhand des Referenzmodells sowie dem RDI-Modell eine exakte Übereinstimmung unabhängig des betrachteten Volumenanteils über den gesamten Frequenzbereich auf. Dieses Ergebnis wird als Validierung der in Abbildung 4.4 bis 4.7 berechneten Zusammenhänge angesehen. Dennoch wird in der Prognosegüte der experimentellen Ergebnisse in Abbildung 4.9 ein Einfluss des entsprechenden Volumenanteils deutlich. Für einen geringen Anteil an Füllstoffen mit Interphase des M5-Materials ($f^{DI} = 0.08$) kann der Speichermodul frequenzunabhängig mit hoher Genauigkeit von beiden Modellen abgebildet werden. Zusätzlich wird der Verlustmodul insbesondere in einem Frequenzbereich zwischen 10^1 Hz und 10^6 Hz hinreichend approximiert. Die Abweichungen für geringe bzw. sehr hohe Frequenzen sind im Wesentlichen auf die Prony-Koeffizienten des Matrixmaterials zurückzuführen, da hier für den Verlustmodul in Abbildung 4.8 identische Abweichungen berechnet werden. Der M30-Verbundwerkstoff stellt mit $f^{DI} = 0.39$ das obere Limit des in der Mori-Tanaka-Homogenisierung verwendbaren Volumenanteils dar. Hierbei wird insbesondere für niedrige Frequenzen eine geringe Prognosegüte der verwendeten

mikromechanischen Ansätze identifiziert. Dennoch wird für Frequenzen oberhalb von 10^3 Hz eine Abbildung der Messergebnisse mit einer Genauigkeit analog zum M5-Material erreicht.

Zusammenfassend führt eine Erhöhung des DI-Volumenanteils mittels der angewandten Materialmodelle zu einer Unterschätzung des komplexen Moduls. Dahingegen konvergieren die experimentellen und numerisch bestimmten Daten auch für hohe Volumenanteile im Frequenzbereich ab 10^3 Hz. Aus diesem Grund ist das entwickelte RDI-Modell für Verbundwerkstoffe mit einem Volumenanteil äquivalent zum aufgetragenen M30-Material anwendbar. Zur Optimierung der numerischen Ergebnisse bei hohen Volumenanteilen $> 30\%$ sind die Materialparameter f^C und x zu betrachten. Diese von Diani et al. [139] eingeführten Parameter werden in der genannten Studie zur Kalibrierung eines selbstkonsistenten vierphasigen Materialmodells nach Maurer [143] angepasst. Somit besteht die Möglichkeit, dass die gegebenen Werte von f^C und x keine optimale Auswahl zur Anwendung eines erweiterten DI-Modells mit Mori-Tanaka-Homogenisierung repräsentieren. In Bezug auf die Definition des komplexen Moduls der Interphase in Gl. (4.53) wird insbesondere der Parameter x als Einflussfaktor identifiziert, um die Eigenschaften der Interphase im Bereich niedriger Frequenzen anzuheben. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit werden die optimierten Werte der Materialparameter f^C und x unverändert von Diani et al. übernommen, um ohne die Anpassung von Parametern eine Validierung der RDI-Methodik zu ermöglichen. Anhand von Abbildung 4.9 wird verdeutlicht, dass bereits ohne eine Adaptierung der Materialparameter nach Diani et al. eine gute Prognosegüte des RDI-Modells erreicht wird. Demzufolge kann das entwickelte RDI-Modell neben dem Vergleich mit mikromechanischen Modellen in Abschnitt 4.3.1 auch zur Beschreibung linear-viskoelastischer DMA-Ergebnisse von Verbundwerkstoffen mit Interphase validiert werden.

4.4 Zusammenfassung der mikromechanischen Modellierung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird das von Aboutajeddine et al. [96] modifizierte DI-Modell aufgegriffen und zur Beschreibung linear-viskoelastischer Verbundwerkstoffe mit Interphase erweitert. Hierfür wird zusätzlich die klassische Mori-Tanaka-Homogenisierung angepasst. Diese gesamtheitliche mikromechanische Vorgehensweise wird als „Reconsidered DI-Modell“ (RDI-Modell) bezeichnet. Zur Berücksichtigung linear-viskoelastischer Effekte wird das RDI-Modell mit dem Korrespondenzprinzip unter Verwendung der Laplace-Carson-Transformation vollständig im Frequenzbereich formuliert. Neben dem RDI-Modell werden zusätzlich die Konzentrationstensoren des klassischen DI-Modells nach Hori et al. [90]

implementiert und mit dem identischen Homogenisierungsansatz zur Validierung des RDI-Modells beschrieben. Beide mikromechanischen Ansätze werden zur Berechnung eines dreiphasigen Verbundwerkstoffs bestehend aus Einschlüssen mit einer Beschichtung, eingebettet in einen Matrixwerkstoff angewandt. Die lokalen Eigenschaften der einzelnen Phasen werden isotrop linear-viskoelastisch modelliert.

Das RDI-Modell wird im Vergleich zum DI-Modell anhand einer analytischen Referenzlösung nach Hervé et al. [138] für den Spezialfall von sphärischen Einschlüssen evaluiert. Anhand von Abbildung 4.4 bis 4.7 wird verdeutlicht, dass der entwickelte RDI-Ansatz eine zum DI-Modell verbesserte Genauigkeit liefert. Diesbezüglich ist hervorzuheben, dass die Berechnung des effektiven Kompressionsmoduls im RDI-Modell unabhängig vom Volumenanteil f^{DI} exakt mit dem Referenzmodell übereinstimmt. Weiterhin werden die Schubmoduln im Fall des RDI-Modells in guter Übereinstimmung zum Referenzmodell berechnet, wohingegen insbesondere für höhere Volumenanteile die Ergebnisse des DI-Modells deutliche Abweichungen darstellen.

Basierend auf der erfolgreichen Validierung des RDI-Modells anhand mikromechanischer Modelle, werden der RDI-Ansatz sowie das Referenzmodell zur Beschreibung realer, linear-viskoelastischer Composite mit Interphase angewandt. Die dabei berechneten mechanischen Eigenschaften des Verbundwerkstoffs werden mit experimentellen Ergebnissen von rußhaltigen Styrol-Butadien-Kautschuken verglichen. Diese heterogenen Verbundwerkstoffe werden nach Diani et al. [139] als dreiphasiger Werkstoff mit sphärischen Füllstoffen, einer Interphase sowie einem reinen Elastomer-Matrixmaterial beschrieben. Das experimentell charakterisierte linear-viskoelastische Werkstoffverhalten dieses Composites wird durch das RDI-Modell mit guter Prognosegüte bis zu einem Volumenanteil von $f^{DI} = 0.39$ für den Verbund von Füllstoff und Interphase berechnet. Zudem wird eine genaue Übereinstimmung des RDI-Modells mit dem Referenzmodell unabhängig von dem untersuchten Volumenanteil ermittelt. Dennoch wird im Vergleich der experimentellen DMA-Messwerte mit dem berechneten Materialverhalten für geringe Frequenzen ein signifikanter Unterschied festgestellt. Dieser Effekt kann mit der unveränderten Übernahme der mechanischen Parameter der Interphase für niedrige Frequenzen aus der Arbeit von Diani et al. [139] begründet werden, die für einen abweichenden mikromechanischen Ansatz kalibriert wurden. Dennoch kann bereits ohne erneute Kalibrierung der Materialparameter eine hohe Prognosegüte des RDI-Modells zur Beschreibung linear-viskoelastischer Effekte in Verbundwerkstoffen mit Interphase validiert werden. Der Vorteil des entwickelten RDI-Modells gegenüber dem analytischen Referenzmodell nach Hervé et al. [138] besteht in der

Anwendung des RDI-Modells auf Verbundwerkstoffe ohne Beschränkung auf eine sphärische Füllstoff- sowie Interphasengeometrie. Somit kann anhand des RDI-Modells ebenfalls das anisotrope linear-viskoelastische Werkstoffverhalten eines kurzglasfaserverstärkten Thermoplasts mit Faser-Matrix Interphase abgebildet werden. Im nachfolgenden Abschnitt wird das RDI-Modell mit den in Kapitel 3 experimentell bestimmten mechanischen Eigenschaften des PBT-GF20 kalibriert.

5 RDI-Modell zur Beschreibung faserverstärkter Thermoplaste mit Interphase

Der Einfluss einer Faser-Matrix Interphase auf die mechanischen Eigenschaften eines makroskopischen Verbundwerkstoffs ist nicht bekannt. Insbesondere aufgrund fehlender Informationen bezüglich lokaler mechanischer Eigenschaften kann die Bedeutung einer mikroskopischen Interphase in kurzglasfaserverstärkten Thermoplasten nicht quantifiziert werden. Im nachfolgenden Abschnitt wird eine Interaktion zwischen mikromechanischer Modellbildung und experimenteller Charakterisierung vorgestellt, um den Einfluss der Faser-Matrix Interphase auf die linear-viskoelastischen Eigenschaften des Verbundwerkstoffs zu bestimmen. Hierbei wird das voranstehend eingeführte RDI-Modell mit den experimentellen Ergebnissen in Abschnitt 3 für den kurzfaserverstärkten Verbundwerkstoff PBT-GF20 mit linear-viskoelastischer Matrix sowie ellipsoiden Einschlüssen mit Interphase kalibriert.

Zusätzliche DMA-Ergebnisse eines amorphen Verbundwerkstoffs ABS-GF20 validieren die vorgestellte Hypothese des Einflusses der transkristallinen Interphase auf das linear-viskoelastische Werkstoffverhalten von PBT-GF20.

5.1 RDI-Modell zur Beschreibung anisotroper Werkstoffeigenschaften

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird ein kurzglasfaserverstärktes PBT betrachtet. Zur Berücksichtigung der Kurzglasfasern als Einschluss in der Matrix ist das RDI-Modell hinsichtlich des resultierenden anisotropen Werkstoffverhaltens zu modifizieren. Alle anisotropen Kennwerte werden anhand des in Abschnitt 3 eingeführten Rohrprobekörpers bestimmt. Dieser weist eine unidirektionale Orientierung der Kurzglasfasern auf, weshalb der betrachtete Prüfbereich als ein transversal-isotroper Verbundwerkstoff angenommen wird. Somit kann die homogenisierte linear-viskoelastische Steifigkeit des Verbundwerkstoffs mit fünf Materialkonstanten beschrieben werden. Zur Berechnung der transversal-isotropen Steifigkeitsmatrix mit dem RDI-Modell sind die geometrischen Eigenschaften der Verstärkungsfasern zu hinterlegen. Dabei können zylindrische Kurzfasern durch gestreckte Ellipsoide anhand des Eshelby-Tensors abgebildet werden [144]. Mit dieser Annahme wird in Abhängigkeit des verwendeten mikromechanischen Ansatzes ein Fehler der effektiven Steifigkeit von bis zu 5 % aufgrund unterschiedlicher Aspektverhältnisse bzw. Faserlängen zwischen Ellipsoid und der Glasfaser berechnet [145]. Verschiedene Voruntersuchungen zeigen, dass im vorliegenden Fall des PBT-GF20 die Approximation der Kurzglasfasern als

ellipsoide Einschlüsse mit identischem Aspektverhältnis keinen Einfluss auf das mechanische Werkstoffverhalten hat [16]. Somit kann die Faserverstärkung des betrachteten PBT-GF20 durch Ellipsoide beschrieben werden. Dementsprechend stellt auch die charakterisierte Faser-

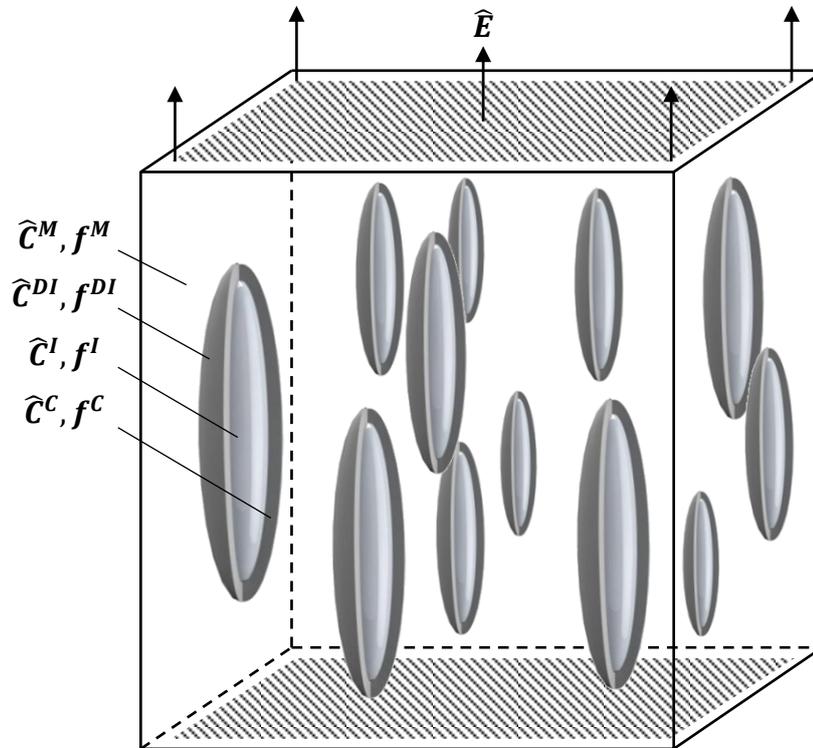


Abbildung 5.1: Modellierter Mikrostruktur des Verbundwerkstoffs PBT-GF20 mit Faser-Matrix Interphase sowie unidirektionaler Orientierung der ellipsoiden Einschlüsse

Matrix Interphase eine ellipsoide Beschichtung der Fasern mit konstanter Dicke dar. Zusammenfassend wird die modellierte Mikrostruktur des Verbundwerkstoffs in Abbildung 5.1 dargestellt.

Die Geometrie des Ellipsoids, der Faser und der Interphase werden im RDI-Modell durch den in Gl. (4.17) eingeführten Tensor $\hat{\mathbf{T}}^\alpha(\hat{\mathbf{C}}^i)$ mit $\alpha = DI, I$ und $i = M, C$ definiert. Dieser Tensor beschreibt das gemittelte Volumenintegral des modifizierten Green'schen Deformationstensors $\hat{\mathbf{F}}(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$. Mit einer Fourier-Transformation der ursprünglichen differentiellen Definition des Green'schen Tensors kann der Tensor $\hat{\mathbf{T}}^\alpha(\hat{\mathbf{C}}^i)$ zur Beschreibung eines beliebigen ellipsoiden Einschlusses in einem anisotropen Referenzmedium angewandt werden [146]. Eine weiterführende Erläuterung sowie die Herleitung der Definition von $\hat{\mathbf{T}}^\alpha(\hat{\mathbf{C}}^i)$ ist der Arbeit von Sabar et al. [137] zu entnehmen. Zusammengefasst ergibt sich die Definition von $\hat{\mathbf{T}}^\alpha(\hat{\mathbf{C}}^i)$ mit dem Oberflächenintegral sowie den Radien aller drei Raumrichtungen $(a_1^\alpha, a_2^\alpha, a_3^\alpha)$ des untersuchten Einschlusses α zu:

$$\hat{T}_{ijkl}^{\alpha}(\hat{C}^i) = \frac{a_1^{\alpha} a_2^{\alpha} a_3^{\alpha}}{4\pi} \iint_{S(\mathbf{X})} X_l X_j M_{ik}^{i-1}(\mathbf{X}) (a_1^{\alpha 2} X_1^2 + a_2^{\alpha 2} X_2^2 + a_3^{\alpha 2} X_3^2)^{-\frac{3}{2}} dS(\mathbf{X}) \quad (5.1)$$

Das dargestellte Oberflächenintegral $S(\mathbf{X})$ des entsprechenden Ellipsoides wird mit den Kugelkoordinaten X_j und $j = 1,2,3$ für $\theta \in [0, \pi]$ und $\varphi \in [0, 2\pi]$ beschrieben:

$$\begin{aligned} X_1 &= \sin \theta \cos \varphi \\ X_2 &= \sin \theta \sin \varphi \\ X_3 &= \cos \theta \end{aligned} \quad (5.2)$$

Wird das betrachtete Ellipsoid durch die Summierung einzelner sphärischer Schichten definiert, so gilt:

$$dS(\mathbf{X}) = \sin \theta d\theta d\varphi \quad (5.3)$$

Der symmetrische Tensor \mathbf{M}^i wird weiterhin mit der Steifigkeit $\hat{\mathbf{C}}^i$ der gewählten Phase i in Abhängigkeit der Kugelkoordinaten formuliert [137]:

$$M_{ik}^i = \hat{C}_{ijkl}^i X_j X_l \quad (5.4)$$

Zusammenfassend wird der Tensor $\hat{\mathbf{T}}^{\alpha}(\hat{\mathbf{C}}^i)$ mit Gl. (5.2) bis (5.4) zur Anwendung im RDI-Modell nach Gl. (5.5) implementiert:

$$\hat{T}_{ijkl}^{\alpha}(\hat{C}^i) = \frac{a_1^{\alpha} a_2^{\alpha} a_3^{\alpha}}{4\pi} \int_0^{\pi} \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} X_l X_j (\hat{C}_{ijkl}^i X_j X_l)^{-1} \left(\sum_{n=1}^3 a_n^{\alpha 2} X_n^2 \right)^{-\frac{3}{2}} d\varphi \quad (5.5)$$

Nach Gl. (5.5) wird die Geometrie des Einschlusses sowie der Steifigkeitstensor des entsprechenden Mediums benötigt, um die Anisotropie des Verbundwerkstoffs zu beschreiben. Die numerische Implementierung von $\hat{T}_{ijkl}^{\alpha}(\hat{C}^i)$ erfolgt in einer MATLAB[®]-Routine. Diese wird zur Validierung für den Spezialfall mit $a_1^{\alpha} = a_2^{\alpha} = a_3^{\alpha}$ eines sphärischen, isotropen Einschlusses anhand des implementierten Tensors nach Gl. (5.5) ausgewertet. Die Evaluierung des Programmcodes der genannten Anwendung verdeutlicht eine exakte Berechnung der analytischen Lösung nach Gl. (4.47). Weiterhin werden die einzelnen $\hat{\mathbf{T}}^{\alpha}(\hat{\mathbf{C}}^i)$ -Tensor-Komponenten für gegebene isotrope Werkstoffeigenschaften eines ellipsoiden Einschlusses ($a_1 = a_2 = 100 a_3$) berechnet. Im Vergleich zu numerischen Ergebnissen einer

Studie von Sabar [147] für identische Materialparameter wird eine Übereinstimmung mit dem nach Gl. (5.5) implementierten Tensor ermittelt. Die numerische Implementierung des Tensors $\hat{T}_{ijkl}^{\alpha}(\hat{C}^i)$ ist demnach validiert und kann im RDI-Modell genutzt werden.

Das in Abschnitt 4 entwickelte RDI-Modell wird mit dem in Gl. (5.5) beschriebenen Tensor $\hat{T}^{\alpha}(\hat{C}^i)$ zur Berechnung der effektiven viskoelastischen Steifigkeit eines kurzfaserverstärkten Werkstoffes mit Interphase in MATLAB[®] implementiert. Die hierbei verwendete Programmstruktur ist nachfolgend in Abbildung 5.2 zusammengefasst.

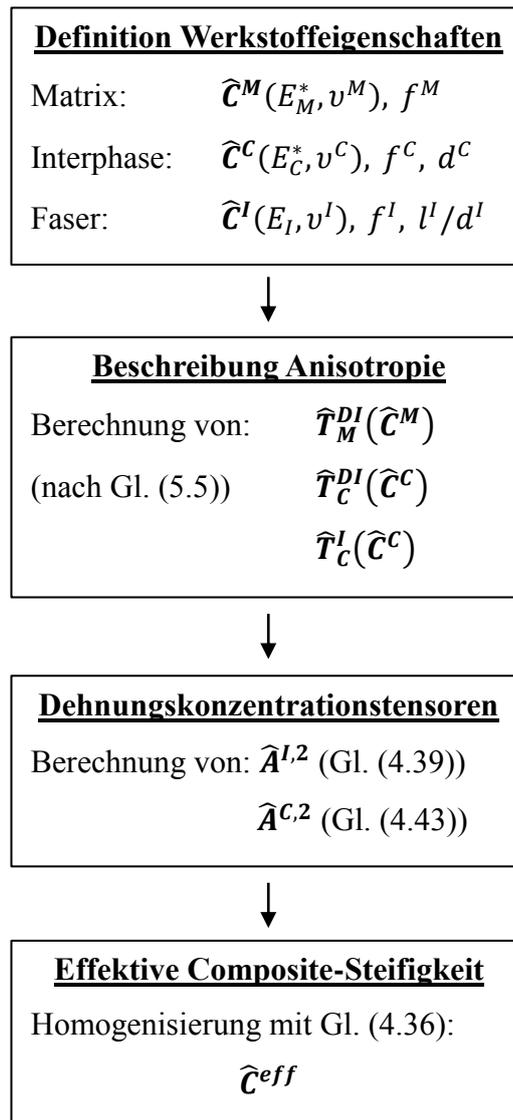


Abbildung 5.2: Schematisches Vorgehen zur Berechnung der effektiven, linear-viskoelastischen Steifigkeit des Verbundwerkstoffes anhand des RDI-Modells mit Faser-Matrix Interphase

Zur Beschreibung frequenzabhängiger, linear-viskoelastischer Verbundwerkstoffeigenschaften ist das in Abbildung 5.2 dargestellte Vorgehen für jeden Frequenzschritt zu wiederholen. Die Steifigkeitstensoren \hat{C}^M und \hat{C}^C von Matrix und Interphase bestimmen in

Abhängigkeit des komplexen Moduls E^* sowie der Querkontraktionszahl ν das effektive, linear-viskoelastische Werkstoffverhalten des Composites. Mit der Definition des Aspektverhältnisses l^I/d^I der Faser und der Berücksichtigung der Interphasendicke d^C kann folglich die Anisotropie mit dem in Gl. (5.5) beschriebenen Tensor zur Anwendung in Gl. (4.39) und (4.42) implementiert werden. Unter Berücksichtigung der Volumenanteile f der entsprechenden Phase werden weiterhin die Dehnungskonzentrationstensoren nach Gl. (4.39) bzw. Gl. (4.43) und (4.41) berechnet. Die Homogenisierung der entwickelten Konzentrationstensoren nach Gl. (4.36) ermöglicht die finale Berechnung der effektiven, linear-viskoelastischen Steifigkeitsmatrix. Dieser symmetrische Tensor wird nachfolgend in Voigt-Notation in Gl. (5.6) dargestellt. Im vorliegenden Fall transversaler Isotropie werden keine Normaldehnungen aufgrund von Schubspannungen parallel oder senkrecht zur Faserorientierung ermittelt. Die damit entfallenden Koppelterme sind durch eine Lücke des entsprechenden Matrixeintrags gekennzeichnet.

$$\hat{\mathbf{C}}^{eff}(\omega) = \begin{bmatrix} \hat{\mathbf{C}}_{11} & \hat{\mathbf{C}}_{12} & \hat{\mathbf{C}}_{13} & & & & \\ \hat{\mathbf{C}}_{21} & \hat{\mathbf{C}}_{22} & \hat{\mathbf{C}}_{23} & & & & \\ \hat{\mathbf{C}}_{31} & \hat{\mathbf{C}}_{32} & \hat{\mathbf{C}}_{33} & & & & \\ & & & \hat{\mathbf{C}}_{44} & & & \\ & & & & \hat{\mathbf{C}}_{55} & & \\ & & & & & & \hat{\mathbf{C}}_{66} \end{bmatrix}^{\nu} \quad (5.6)$$

Aus Symmetriegründen gilt bei einer Faserorientierung in 1-Richtung:

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{C}}_{22} &= \hat{\mathbf{C}}_{33} \\ \hat{\mathbf{C}}_{12} &= \hat{\mathbf{C}}_{13} = \hat{\mathbf{C}}_{21} = \hat{\mathbf{C}}_{31} \\ \hat{\mathbf{C}}_{23} &= \hat{\mathbf{C}}_{32} \\ \hat{\mathbf{C}}_{55} &= \hat{\mathbf{C}}_{66} \end{aligned} \quad (5.7)$$

Die nach Gl. (5.6) und (5.7) dargestellten Materialparameter können für transversale Isotropie auf fünf Kennwerte des Verbundwerkstoffs zurückgeführt werden. Zur Berechnung der effektiven, linear-viskoelastischen Verbundsteifigkeit in Gl. (5.6) ist mit dem in Abbildung 5.2 dargestellten Vorgehen eine numerische Implementierung des RDI-Modells verfügbar, die im Nachfolgenden mit den experimentellen Ergebnissen des PBT-GF20 kalibriert wird.

5.2 Kalibrierung anhand experimenteller Messungen

Ausgehend von der in Abschnitt 3 dargestellten experimentellen Charakterisierung des Verbundwerkstoffs PBT-GF20 werden in Tabelle 5.1 die isotropen Materialparameter zur Kalibrierung des RDI-Modells dargestellt.

Der komplexe Modul des Matrixmaterials wird mit den DMA-Messwerten in Abbildung 3.5 implementiert. Aus den experimentellen Daten wird eine Masterkurve mittels des Zeit-Temperatur-Verschiebungsprinzips erstellt und der frequenzabhängige Verlauf in das RDI-Modell integriert. Die Berücksichtigung linear-viskoelastischer Eigenschaften kann entweder für definierte Stützstellen des Frequenzverlaufs oder im gesamten Frequenzbereich mittels Prony-Gliedern nach Gl. (2.12) erfolgen. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit werden beide Methoden in der entwickelten MATLAB[®]-Routine betrachtet. Der Volumenanteil der Matrix wird mit $f^M = 1 - f^I - f^C$ berechnet.

Die Querkontraktionszahlen des PBT-Matrixmaterials sowie der Glasfaser werden einer Untersuchung von Kaiser et al. [148] für den identischen Werkstoff entnommen. Aus dieser Studie wird zudem der dargestellte Elastizitätsmodul E_I der Glasfaser zur Berechnung der Steifigkeit \hat{C}^I gewählt. Die Herstellerangabe des Gewichtsanteils der Glasfasern von 20 % [117] wird anhand von Veraschungsversuchen äquivalent zu Abschnitt 3.3 untersucht und validiert. Folglich kann der Volumenanteil f^I der Glasfasern im PBT-GF20 mit dem gegebenen Gewichtsanteil zu 11.6 % berechnet werden.

	Steifigkeit \hat{C}	Volumenanteil f	Geometrie
Matrix	$E_M^*(\omega)$ aus Abbildung 3.5 $\nu^M = 0.42$ [148]	86.4 %	-
Interphase	$E_C^*(\omega) = f(E_M^*(\omega))$ bzw. $E_C = 10000 \text{ MPa}$ $\nu^M = 0.42$	2.0 %	Dicke: 0.65 μm + Fasergeometrie
Faser	$E_I = 72000 \text{ MPa}$ [148] $\nu^I = 0.22$ [148]	11.6 %	Ellipsoid mit $l^I/d^I = 10.2$

Tabelle 5.1: Materialparameter von PBT-GF20 zur Kalibrierung des RDI-Modells

Die Geometrie der Kurzglasfasern kann mit einem Aspektverhältnis von Faserlänge zu Faserdurchmesser beschrieben werden. Im Gegensatz zu den Vorversuchen in Abschnitt 2.1

wird für die vorliegenden DMA-Versuche ein dünnwandiger Rohrprobekörper mit einer spanend entnommenen Prüfgeometrie nach Abbildung 3.4 verwendet. Hierbei wird die mittlere Faserlänge abweichend zu den dargestellten Voruntersuchungen beeinflusst und somit das Aspektverhältnis bei konstantem Faserdurchmesser modifiziert. Vor diesem Hintergrund ist zunächst der Einfluss des Aspektverhältnisses auf den berechneten komplexen Modul des Verbundwerkstoffs anhand des RDI-Modells zu untersuchen. Mit dem Ausgangswert des Aspektverhältnisses von 15 nach Abschnitt 2.1 wird in Abbildung 5.3 sowohl der Einfluss eines geringeren (10) als auch eines erhöhten (20) Verhältnisses von Faserlänge zu Faserdurchmesser auf die numerischen Ergebnisse des RDI-Modells betrachtet. Die anhand des RDI-Modells berechnete Steifigkeit des Verbundwerkstoffs weist nach Abbildung 5.3 eine signifikante Abhängigkeit des implementierten Aspektverhältnisses auf. Aus diesem Grund ist eine Kenntnis der durchschnittlichen Faserlänge im verwendeten DMA-Probekörper notwendig, um die Prognosegüte des RDI-Modells zu evaluieren.

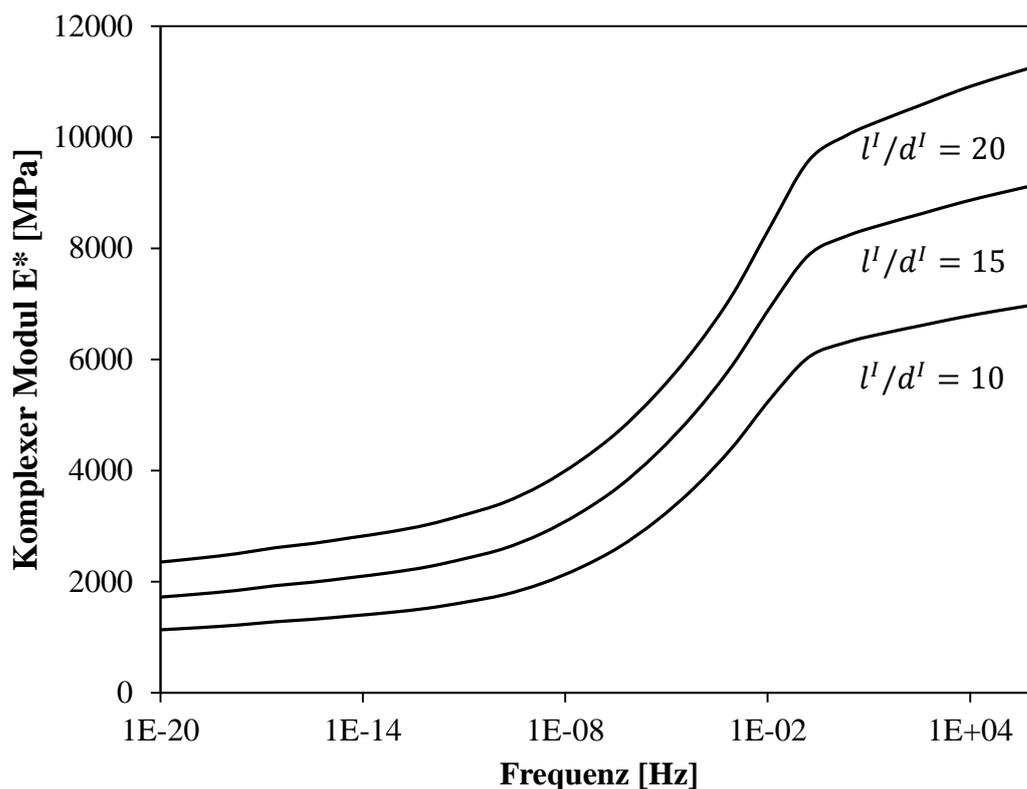


Abbildung 5.3: Einfluss des Aspektverhältnisses l^l/d^l von Faserlänge zu Faserdurchmesser auf den im RDI-Modell berechneten komplexen Modul des Verbundwerkstoffs

Die Bestimmung der Faserlänge wird durch Veraschung der verwendeten DMA-Probekörper und anschließender Vermessung der Kurzglasfasern in lichtmikroskopischen Aufnahmen ermöglicht. Die nachfolgende Abbildung 5.4 zeigt einen Ausschnitt der verbliebenen Glasfasern nach einem Veraschungsvorgang. Mit der Auswertung der entsprechenden Mikroskopiebilder von drei Veraschungsversuchen wird eine mittlere Faserlänge von

143.4 μm bestimmt. Aus diesem Grund wird für die nachfolgenden Berechnungen ein Aspektverhältnis von 10.2 verwendet.

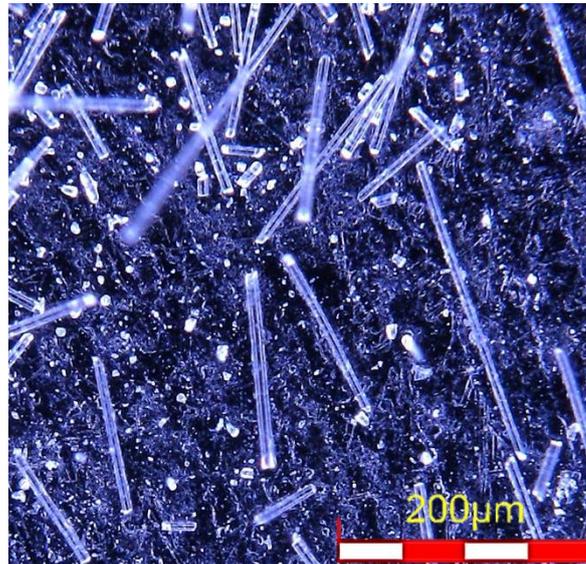


Abbildung 5.4: Ausschnitt einer lichtmikroskopischen Aufnahme einer veraschten DMA-Probe

Der Volumenanteil der Faser-Matrix Interphase f^c wird durch die in Abschnitt 3.3 durchgeführte Nano-Scratch-Methodik definiert. Im Gegensatz zur vorliegenden Matrix- und Fasersteifigkeit aus Messungen sowie Literaturwerten sind die mechanischen Eigenschaften der identifizierten Interphase nicht bekannt. Aus diesem Grund werden unterschiedliche mechanische Eigenschaften der Interphase gewählt und im nachfolgenden Abschnitt deren Einfluss auf die berechnete effektive Verbundsteifigkeit untersucht.

5.3 Inverse Identifikation der Interphase

Mit der Kalibrierung des RDI-Modells anhand der Materialparameter des betrachteten PBT-GF20 in Tabelle 5.1 kann die effektive Verbundsteifigkeit in Abhängigkeit der Interphase berechnet werden. Darauf aufbauend wird ein inverses Vorgehen zur Identifikation des Einflusses der Interphase auf das linear-viskoelastische Verbundwerkstoffverhalten von PBT-GF20 entwickelt und in Abbildung 5.5 dargestellt.

Der Ausgangspunkt des dargestellten Vorgehens ist die experimentelle Ermittlung linear-viskoelastischer Eigenschaften anhand von DMA des PBT-Matrixmaterials sowie des PBT-GF20-Verbundwerkstoffs. Aus den ermittelten frequenzabhängigen Moduln $E'(\omega)$ und $E''(\omega)$ von PBT und PBT-GF20 werden nach Abschnitt 3.2 Masterkurven des komplexen Moduls $E^*(\omega)$ für beide Werkstoffe erstellt. Die komplexen Moduln des Matrixmaterials

werden mit den Materialparametern aus Tabelle 5.1 zur Kalibrierung des RDI-Modells verwendet.

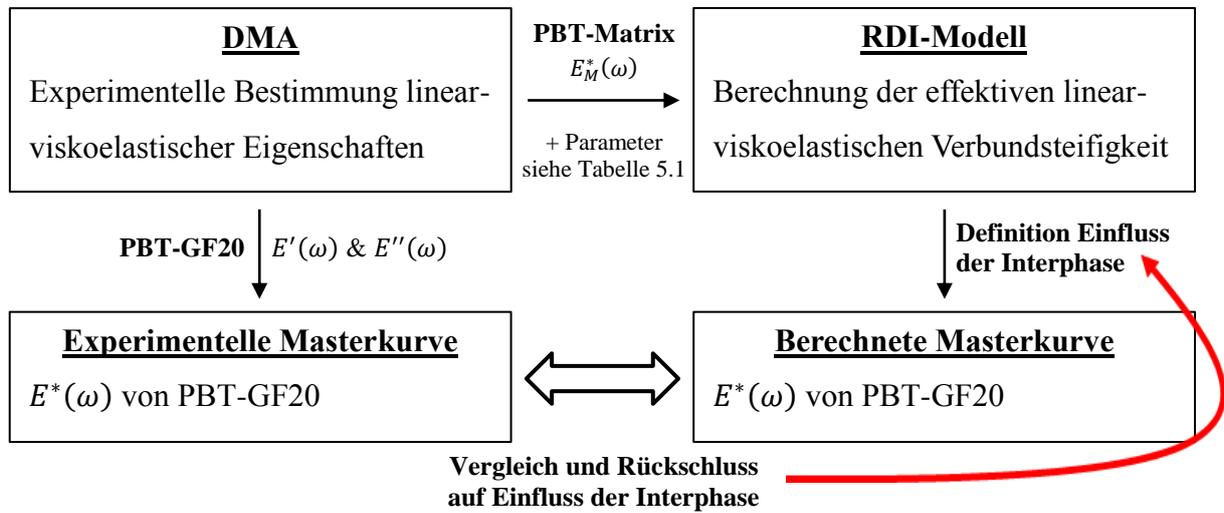


Abbildung 5.5: Inverses Vorgehen zur Untersuchung des Einflusses der Eigenschaften der Faser-Matrix Interphase auf das effektive, linear-viskoelastische Werkstoffverhalten von PBT-GF20

In Abhängigkeit des definierten Einflusses der Interphase werden mit dem RDI-Modell verschiedene Masterkurven des effektiven, linear-viskoelastischen Werkstoffverhaltens $E^*(\omega)$ von PBT-GF20 berechnet. Diese Frequenzabhängigkeit des Verbundwerkstoffs kann parallel aus den experimentellen DMA-Ergebnissen ermittelt werden. Somit steht eine Referenz des realen Werkstoffverhaltens mit Interphase zur Verfügung, die anhand des RDI-Modells abzubilden ist.

Zunächst wird mit dem RDI-Modell der komplexe Modul des Verbundwerkstoffs ohne eine Interphase als Ausgangswert berechnet und in Abbildung 5.6 dargestellt. Hierbei entsprechen die im RDI-Modell implementierten mechanischen Eigenschaften der Interphase den Materialparametern des Matrixmaterials. Das berechnete effektive Werkstoffverhalten wird mit der Steifigkeitsmatrix nach Gl. (5.6) und (5.7) beschrieben. Zum Vergleich mit den experimentellen DMA-Ergebnissen unter Zugbelastung einer unidirektional verstärkten Zugprobe nach Abbildung 3.4 wird der Tensor $\hat{\mathbf{C}}^{eff}(\omega)$ invertiert. Somit kann mit der entwickelten Nachgiebigkeitsmatrix $\hat{\mathbf{S}}^{eff}(\omega) = \hat{\mathbf{C}}^{eff}(\omega)^{-1}$ der komplexe Modul des Composites in Faserrichtung mit $E^*(\omega) = 1/S_{11}$ berechnet werden.

Alle dargestellten experimentellen Messwerte werden mit der in Abschnitt 3.2 erläuterten DMA-Messmethodik eines Temperature-Frequency-Sweeps im Bereich von -20 °C bis 160 °C sowie 0.5 Hz bis 50 Hz bestimmt. Zur Darstellung des linear-viskoelastischen

Werkstoffverhaltens anhand des Zeit-Temperatur-Verschiebungsprinzips bei Raumtemperatur wird eine Referenztemperatur von 24 °C verwendet.

Im Vergleich zwischen Modell und Experiment verdeutlicht Abbildung 5.6 einen signifikanten Unterschied zwischen den experimentellen und den berechneten komplexen Moduln des PBT-GF20. Insbesondere für niedrige Frequenzen wird eine hohe Abweichung der numerischen RDI-Lösung von den experimentellen Messwerten des PBT-GF20 ermittelt. Zudem kann der Anstieg der experimentellen Kurve im Glasbereich des Werkstoffs nicht abgebildet werden und die Steifigkeit bei hohen Frequenzen wird unterschätzt. Diese unzureichende Prognosegüte kann nicht mit den entwickelten Konstitutivgleichungen des RDI-Modells begründet werden, da diese im vorangehenden Abschnitt für Volumenanteile der Einschlüsse von bis zu 39 % überprüft und validiert ist. In der vorliegenden Anwendung von PBT-GF20 wird hingegen ein Volumenanteil der Interphase von 2 % sowie ein Volumenanteil der Fasern von 11.6 % betrachtet.

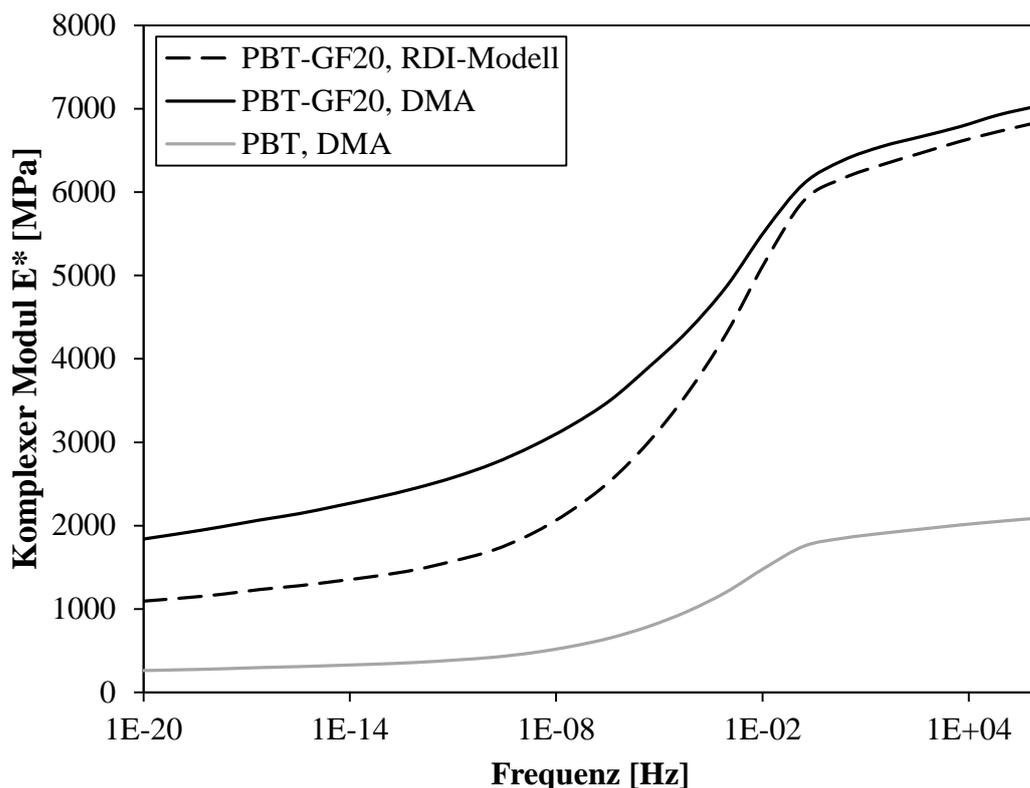


Abbildung 5.6: Vergleich von experimentellem und berechnetem komplexem Modul des PBT-GF20; Input RDI-Modell: $E_M^*(\omega)$, $E_C^*(\omega) = E_M^*(\omega)$

Vor diesem Hintergrund wird die Bedeutung der Interphase als Einflussfaktor zur Verbesserung der Prognosegüte im Vergleich von experimentellen und berechneten Verbundwerkstoffeigenschaften untersucht. Hierfür wird nachfolgend das in Abbildung 5.5

beschriebene inverse Vorgehen durch eine Definition der Interphase in Bezug auf zwei Aspekte durchgeführt:

1. Modifikation der mechanischen Eigenschaften der Interphase
2. Einfluss der Interphase auf die Gesamtkristallinität des Matrixmaterials

1. *Modifikation der mechanischen Eigenschaften der Interphase:* Da die mechanischen Eigenschaften der Interphase nicht bekannt sind, werden zwei Annahmen zur Beschreibung der Interphase evaluiert. Zunächst wird nach Diani et al. [139] ein linear-viskoelastisches Werkstoffverhalten in Abhängigkeit des Matrixmaterials untersucht. Dazu wird der in Gl. (4.53) beschriebene Zusammenhang zwischen Matrixmaterial und Interphase aufgegriffen und der komplexe Modul der Interphase $E_c^*(\omega)$ in Abhängigkeit des Faktors x berechnet. Das resultierende linear-viskoelastische Werkstoffverhalten der Interphase ist in Abbildung 5.7 für drei verschiedene x -Faktoren aufgetragen. Es wird deutlich, dass durch die Auswahl von x die Frequenzabhängigkeit insbesondere für niedrige Frequenzen signifikant modifiziert werden kann. Die in Abbildung 5.7 dargestellten mechanischen Eigenschaften der Interphase werden im RDI-Modell in Abhängigkeit des Faktors x implementiert und das berechnete effektive Verbundwerkstoffverhalten analog zu Abbildung 5.6 mit den experimentellen DMA-Ergebnissen verglichen.

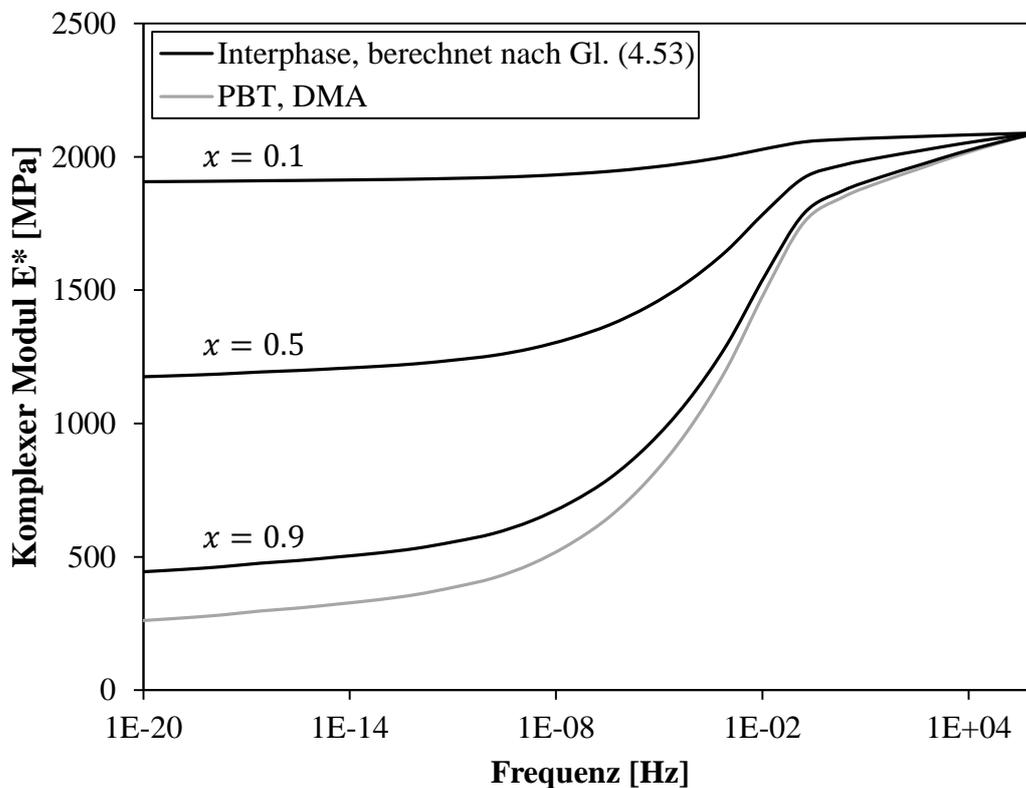


Abbildung 5.7: Mechanische Eigenschaften der Interphase, berechnet in Abhängigkeit des linear-viskoelastischen PBT-Matrixmaterials sowie des x -Faktors nach Gl. 4.53

Mit den in Abbildung 5.7 dargestellten mechanischen Eigenschaften der Interphase wird eine zu Abbildung 5.6 identische effektive Verbundsteifigkeit ohne eine verbesserte Prognosegüte der DMA-Messwerte berechnet. Unabhängig des verwendeten α -Faktors kann hiermit kein Einfluss des frequenzabhängigen Werkstoffverhaltens der Interphase auf das berechnete effektive Verbundwerkstoffverhalten festgestellt werden. Dies ist damit zu begründen, dass die Interphase mit 2 % Volumenanteil bzw. nur geringfügig modifizierten Matrixeigenschaften die effektive Verbundsteifigkeit im RDI-Modell nur wenig beeinflusst. Für hohe Frequenzen kann weiterhin keine verbesserte Prognosegüte erreicht werden, da in diesem Bereich die Interphase mit Gl. (4.53) zur PBT-Matrix identische Werkstoffeigenschaften aufweist. Deshalb wird angenommen, dass die lokalen linear-viskoelastischen Eigenschaften der transkristallinen Interphase einen geringen Einfluss auf den komplexen Modul des Verbundwerkstoffs aufweisen.

Neben dem frequenzabhängigen Werkstoffverhalten der Interphase wird weiterhin der Ansatz verfolgt, dass die Interphase vorrangig aufgrund erhöhter Kristallinität um die Faser gebildet wird (siehe Abbildung 2.2). Daher kann die Interphase mit den mechanischen Eigenschaften eines hochkristallinen PBT beschrieben werden. Für Thermoplaste mit hoher Kristallinität wird eine niedrige Viskosität aufgrund geringer Molekülmobilität beobachtet [149]. Demnach wird als Materialparameter der Interphase im RDI-Modell ein frequenzunabhängiger Elastizitätsmodul definiert. Dieser Wert wird einer Untersuchung von Park et al. [10] entnommen, wobei für hohe Kristallisationsgrade größer 60 % mittels DMA und Kristallstrukturanalyse (WAXD) ein Speichermodul von PBT im Bereich von 10000 MPa extrapoliert wird. Folglich wird der Elastizitätsmodul der Interphase mit $E_c = 10000 \text{ MPa}$ im RDI-Modell implementiert und keine Viskoelastizität der Interphase berücksichtigt. Das somit berechnete effektive Werkstoffverhalten ist im Vergleich zu den experimentellen Messwerten des PBT-GF20 in Abbildung 5.8 dargestellt.

Die berechnete Verbundsteifigkeit des PBT in Abbildung 5.8 verdeutlicht, dass mit der Annahme einer hochkristallinen Interphase sowie dem entsprechend modifizierten Elastizitätsmodul eine gute Prognosegüte für Frequenzen oberhalb von 0.01 Hz ermittelt wird. Dahingegen werden der Glasübergang sowie niedrige Frequenzen weiterhin nicht hinreichend abgebildet. Vor diesem Hintergrund ist weiterführend zu überprüfen, inwiefern der experimentell charakterisierte PBT-Werkstoff das Matrixmaterial im betrachteten PBT-GF20 repräsentiert und die Interphase einen Einfluss auf die Gesamtkristallinität des Matrixmaterials ausübt.

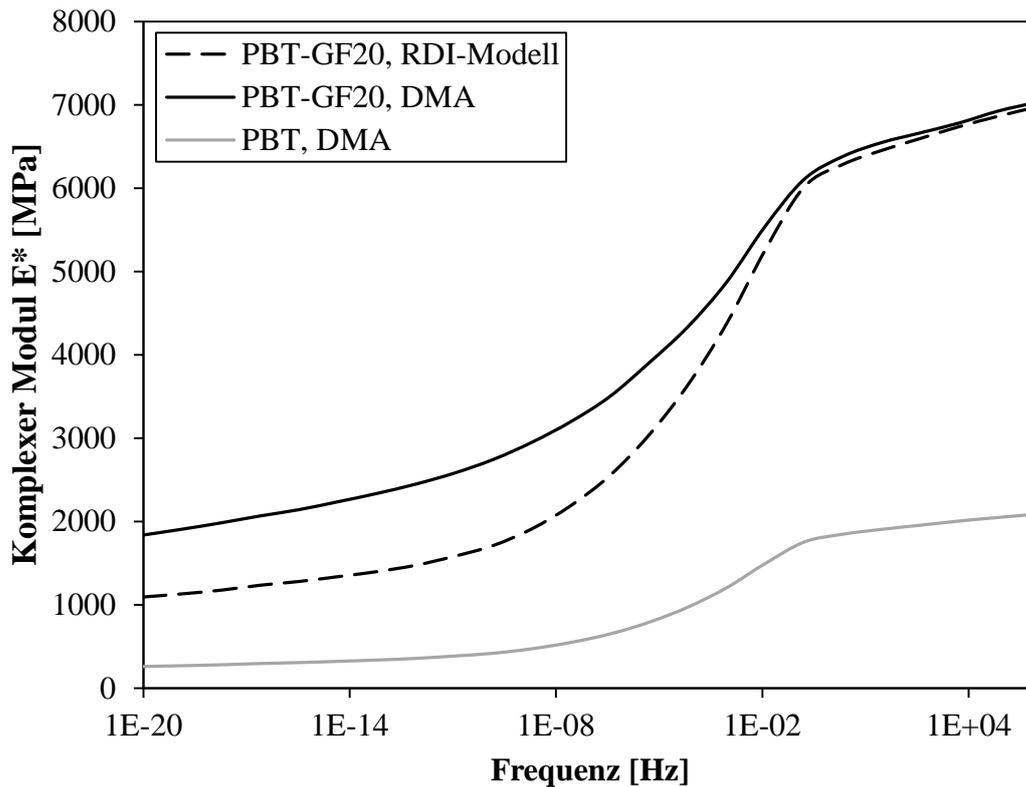


Abbildung 5.8: Vergleich von experimentellem und berechnetem komplexem Modul des PBT-GF20; Input RDI-Modell: $E_M^*(\omega)$, $E_C = 10000 \text{ MPa}$

2. *Einfluss der Interphase auf die Gesamtkristallinität des Matrixmaterials:* Wie in Abbildung 5.5 dargestellt, werden zur Berechnung der effektiven Verbundsteifigkeit von PBT-GF20 zunächst DMA-Versuche an einem unverstärkten PBT durchgeführt. Dieser unverstärkte Werkstoff wird vom Hersteller als Matrixmaterial des PBT-GF20 angegeben. Hierbei kann nicht überprüft werden, inwiefern dem faserverstärkten Matrixwerkstoff weitere Additive beispielsweise zur Reduktion der Viskosität zugefügt wurden [60]. Zusätzlich verdeutlicht eine Studie von Qin et al. [150], dass eingebrachte Verstärkungsfasern mit der einhergehenden Ausbildung einer transkristallinen Interphase einen Einfluss auf die gesamtheitliche Kristallinität des Matrixwerkstoffs besitzen. In dieser Untersuchung wird mittels Dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC) eine Beeinflussung des Kristallisationsgrads im Matrixwerkstoff von 1 % bis 2 % identifiziert. In einer weiteren Studie charakterisieren Park et al. [10] das linear-viskoelastische Werkstoffverhalten von PBT in Abhängigkeit des Kristallisationsgrads. Eine qualitative Darstellung der von Park et al. bestimmten Speichermoduln für PBT in Abhängigkeit des charakterisierten Kristallisationsgrads wird in Abbildung 5.9 wiedergegeben. Die Messwerte in Abbildung 5.9 verdeutlichen, dass eine Differenz des Kristallisationsgrads von 8,3 % das temperatur- bzw. frequenzabhängige Werkstoffverhalten eines Thermoplasts signifikant beeinflusst.

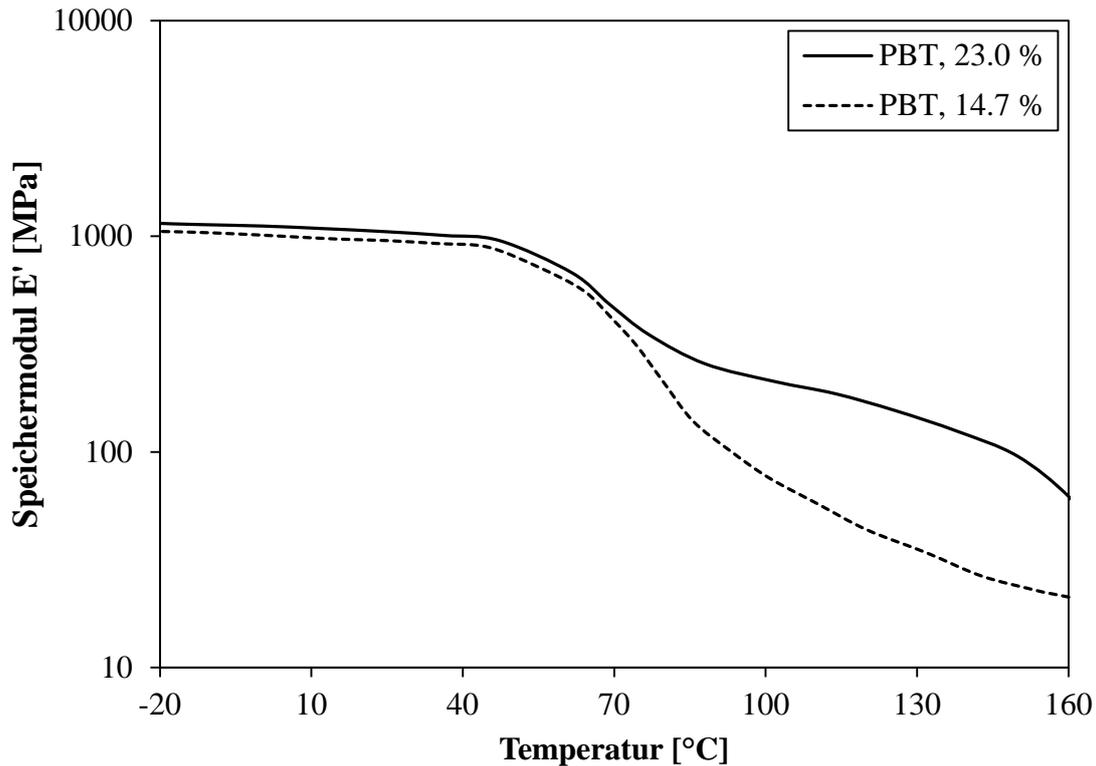


Abbildung 5.9: Experimentell bestimmter Speichermodul zur Beschreibung des linear-viskoelastischen Materialverhaltens von PBT in Abhängigkeit des Kristallisationsgrades von 23.0 % bzw. 14.7 % nach Park et al. [10]

Zur Verbesserung der Prognosegüte der im RDI-Modell berechneten effektiven Verbundsteifigkeit ist somit insbesondere der Einfluss der Kristallinität auf die Verbundsteifigkeit bei niedrigen Frequenzen bzw. hohen Temperaturen zu beachten. Nach Abbildung 5.9 wird durch eine Abweichung der Kristallinität des Matrixwerkstoffs von 8.3 % bei einer Temperatur von 160 °C eine Abweichung der Steifigkeit von 72 % ermittelt.

Es ist zu überprüfen, inwiefern die Kristallinität des in Abschnitt 3.2 charakterisierten PBT von dem Matrixwerkstoff des PBT-G20 abweicht und die daraus resultierenden mechanischen Eigenschaften die Prognosegüte des RDI-Modells beeinflussen. Hierfür werden analog zur Studie von Qin et al. [150] DSC-Messungen des unverstärkten PBT sowie des PBT-GF20 durchgeführt und der Kristallisationsgrad des Matrixwerkstoffs ausgewertet. Anhand dieser Messungen wird nachgewiesen, dass der Matrixwerkstoff im PBT-GF20 einen um 4.9 % erhöhten Kristallisationsgrad aufweist. Demnach können die frequenzabhängigen Werkstoffeigenschaften des PBT in Abbildung 3.5, 3.8 und 3.9 sowie 5.6 bis 5.8 nicht als Input des RDI-Modells verwendet werden. Folglich ist der komplexe Modul des Matrixmaterials zur Berechnung des komplexen Moduls des Verbundwerkstoffs oberhalb des Glasktemperaturbereichs bzw. für niedrige Frequenzen im RDI-Modell anzupassen. In Abbildung 5.10 ist der komplexe Modul des PBT-Matrixwerkstoffs in Abhängigkeit des

verwendeten Modifikationsfaktors dargestellt. Zur Berechnung der modifizierten Steifigkeit des Matrixwerkstoffs in Abhängigkeit der Frequenz werden die Messwerte der DMA mit dem dargestellten Faktor M_{PBT} multipliziert. Unterhalb des Glasübergangs (> 0.1 Hz) verbleiben die Werkstoffeigenschaften des PBT unverändert, da hier nach Park et al. [10] eine geringe Abhängigkeit des Kristallisationsgrads identifiziert wird. Mit der in Abbildung 5.9 gegebenen Abweichung der Steifigkeit $\Delta E'(\omega) = 72\%$ von PBT oberhalb der Glastemperatur bei 160 °C und einer Differenz des Kristallinitätsgrads Δk_0 von 8.3% wird der Modifikationsfaktor für die vorliegenden Messwerte abgeleitet:

$$M_{PBT} = \frac{1}{1 - I_{PBT} \cdot \Delta k_{DSC}} \quad (5.8)$$

Der Faktor I_{PBT} wird mit $I_{PBT} = \Delta E'(\omega)/\Delta k_0$ definiert und stellt somit eine werkstoffabhängige Größe dar. Für die experimentell bestimmte Differenz Δk_{DSC} von 4.9% zwischen dem unverstärkten Matrixmaterial sowie dem PBT im Verbundwerkstoff PBT-GF20 wird ein Modifikationsfaktor von $M_{PBT} = 1.74$ berechnet. Dieser Faktor ist in Abbildung 5.10 aufgetragen und wird zur Berechnung des modifizierten Matrixmaterials für Temperaturen oberhalb der Glastemperatur bis 10^{-11} Hz angewandt.

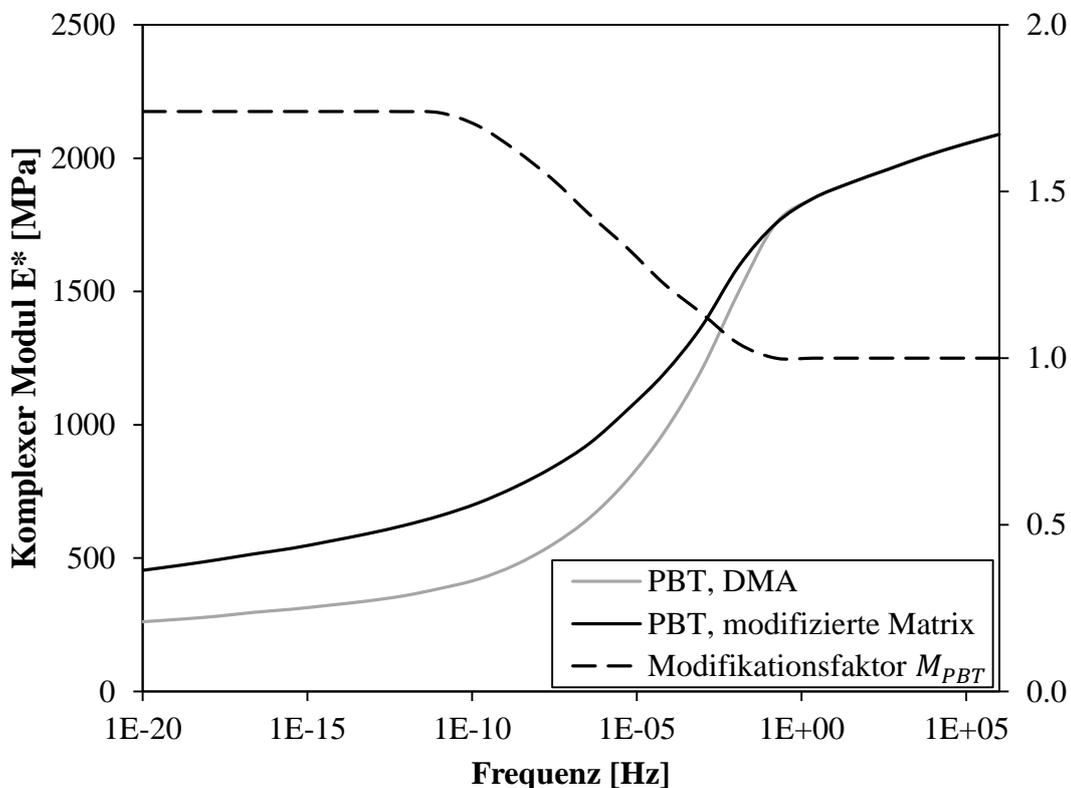


Abbildung 5.10: Modifizierter komplexer Modul des Matrixmaterials aufgrund abweichender Kristallinität zwischen Matrix- und Verbundwerkstoff; Modifikationsfaktor M_{PBT} als Faktor zwischen experimentellen und modifizierten Matrixeigenschaften

Im Glasübergangsbereich wird der Faktor M_{PBT} äquivalent zu den Ergebnissen von Park et al. [10] als stetig abfallend beschrieben. Der gesamte Verlauf des dargestellten Modifikationsfaktors kann nach Gl. (2.10) mit einer Prony-Reihe approximiert werden. Die entsprechenden Prony-Parameter sind nachfolgend in Tabelle 5.2 dargestellt.

Frequenz [Hz]	Modifikationsfaktor M_{PBT} [-]
1×10^{-2}	0.148
1×10^{-4}	0.148
4×10^{-6}	0.148
6×10^{-8}	0.148
3×10^{-9}	0.074
2×10^{-10}	0.074
	Gleichgewichtsanteil: $M_{PBT\infty} = 1$

Tabelle 5.2: Prony-Koeffizienten zur Beschreibung des Modifikationsfaktors M_{PBT} in Abbildung 5.10

Die dargestellte Modifikation der mechanischen Eigenschaften wird mit der erhöhten Kristallinität des Matrixwerkstoffs im PBT-GF20 begründet und sowohl mit den experimentellen DSC-Ergebnissen als auch den Messwerten in Abbildung 5.9 nachgewiesen.

Die angepassten linear-viskoelastischen Eigenschaften des PBT als Materialparameter des RDI-Modells sind in Abbildung 5.11 mit dem resultierenden effektiven Verbundwerkstoffverhalten im Vergleich zu den experimentellen DMA-Ergebnissen von PBT-GF20 dargestellt. Die linear-viskoelastischen Eigenschaften der Interphase werden analog zu Abbildung 5.6 identisch zum Matrixmaterial mit $E_C^*(\omega) = E_M^*(\omega)$ gewählt, um ausschließlich den Einfluss der modifizierten Matriceigenschaften aufzuzeigen. Der Einfluss der modifizierten linear-viskoelastischen Eigenschaften des Matrixwerkstoffs aufgrund erhöhter Kristallinität wird in Abbildung 5.11 verdeutlicht. Mit dem modifizierten Werkstoffverhalten des Matrixmaterials zur Berechnung der effektiven Verbundsteifigkeit im RDI-Modell nach Abbildung 5.10 kann für alle Frequenzen eine sehr gute Prognosegüte der experimentellen DMA-Messwerte von PBT-GF20 erzielt werden.

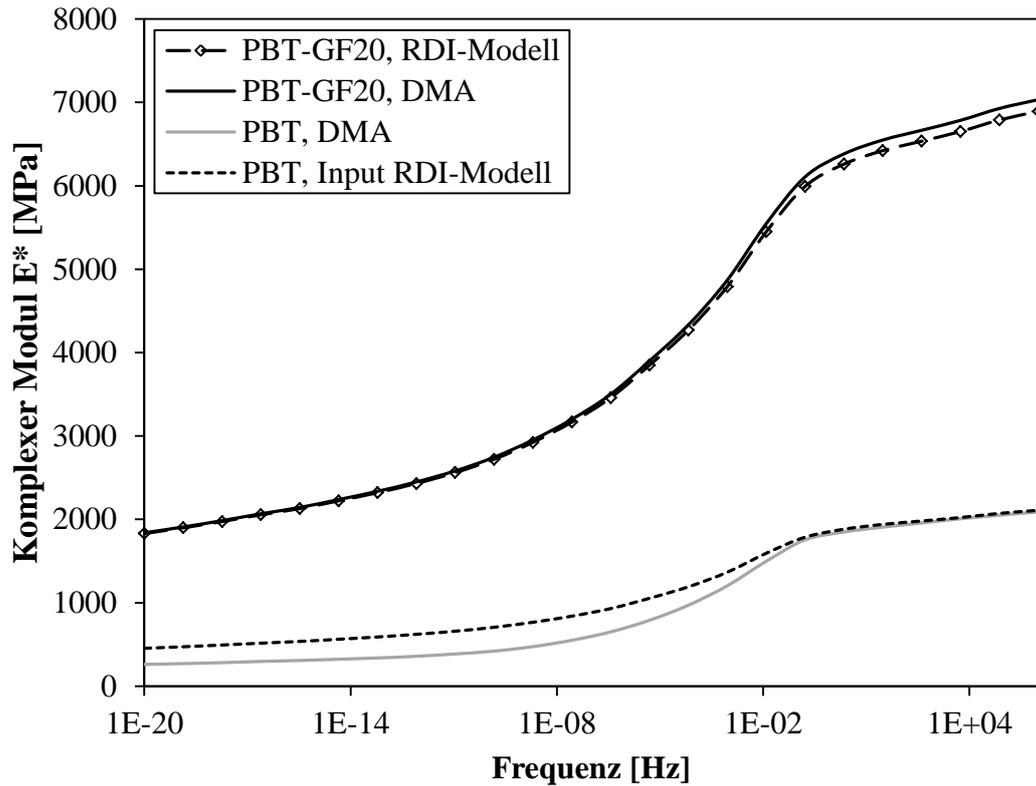


Abbildung 5.11: Vergleich von experimentellem und berechnetem komplexem Modul des PBT-GF20; Input RDI-Modell: $E_M^*(\omega)$ modifiziert aufgrund höherer Kristallinität, des Matrixwerkstoffs im PBT-GF20, $E_C^*(\omega) = E_M^*(\omega)$

Die dargestellte Modifikation der frequenzabhängigen mechanischen Eigenschaften des PBT-Matrixwerkstoffs ist hinsichtlich der Annahme einer erhöhten Kristallinität zu überprüfen. Mit steigender Kristallinität wird bei thermoplastischen Kunststoffen eine Reduktion der viskosen Eigenschaften aufgrund verringerter Molekülbeweglichkeit identifiziert [149]. Eine Verringerung der viskosen Eigenschaften wird anhand eines geringeren Verlustfaktors $\tan \delta$ experimentell bestimmt. Nach Gl. (2.2) und (2.5) kann der Verlustfaktor durch den in Abbildung 5.11 aufgetragenen komplexen Modul $E_M^*(\omega)$ des modifizierten PBT-Matrixwerkstoffs sowie dem experimentellen Verlustmodul $E_M''(\omega)$ berechnet werden. Ein Vergleich mit den in Abbildung 3.6 aufgetragenen Messwerten des Verlustfaktors des unverstärkten PBT sowie des PBT-GF20 ermöglicht eine Aussage bezüglich der modifizierten Matriceigenschaften im Verbundwerkstoff. In Abbildung 5.12 werden die experimentellen DMA-Messwerte nach Abbildung 3.6 aufgegriffen und mit dem berechneten $\tan \delta$ der modifizierten Matrix verglichen. Für hohe Frequenzen bzw. niedrige Temperaturen wird unabhängig des betrachteten Werkstoffs ein identischer Verlustmodul identifiziert, da hier nur wenig Energie durch Kettenbewegung dissipiert wird. Bei hohen Temperaturen bzw. niedrigen Frequenzen wird erneut ein geringer Verlustfaktor aufgrund geringer Energiedissipation ermittelt. Die Abweichung der Messkurven ist hierbei mit der Streuung der

Messwerte in Abbildung 3.6 zu begründen. Im Bereich des Glasübergangs werden die maximalen Verlustfaktoren von PBT und PBT-GF20 analog zu Abbildung 3.6 bestimmt. Der Verlustfaktor des modifizierten Matrixmaterials wird dabei zwischen dem unverstärkten PBT und dem Verbundwerkstoff PBT-GF20 berechnet. Zudem ist das Maximum des Verlustfaktors zur Charakterisierung der spezifischen Glasübergangstemperatur geringfügig zu höheren Frequenzen bzw. niedrigeren Temperaturen verschoben. Im Vergleich zu den Studien von Batista et al. [149] sowie Park et al. [10] wird der charakteristische Verlauf des Verlustfaktors in Abbildung 5.12 hinsichtlich einer höheren Kristallinität des Matrixmaterials validiert.

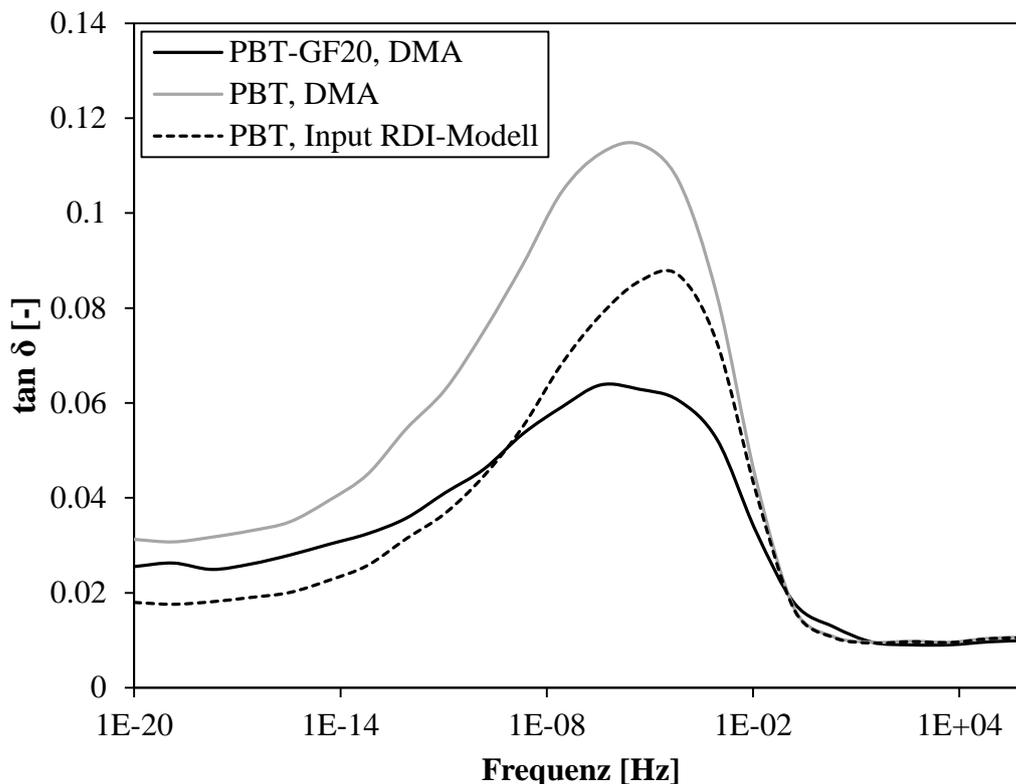


Abbildung 5.12: Experimentell ermittelter Verlustfaktor des unverstärkten PBT sowie PBT-GF20, berechneter Verlustfaktor des modifizierten Matrixwerkstoffs

Im Vergleich von Abbildung 5.8 und 5.11 wird der Haupteinfluss der Interphase in Bezug auf die linear-viskoelastischen Eigenschaften von PBT-GF20 in der Modifikation der globalen Kristallinität gesehen. Da somit von einer hohen lokalen Kristallinität der Interphase auszugehen ist, wird neben dem modifizierten PBT-Matrixwerkstoff der in Abbildung 5.8 verwendete Elastizitätsmodul von $E_C = 10000 \text{ MPa}$ als Eingangsparameter des RDI-Modells implementiert. Dadurch werden die vorangehend beschriebenen Aspekte der Modifikation der mechanischen Eigenschaften sowie der Einfluss der Interphase auf die Gesamtkristallinität des Matrixmaterials verknüpft. Mit diesen Materialparametern weisen die in Abbildung 5.13 aufgetragenen Ergebnisse des RDI-Modells eine optimale Beschreibung der experimentellen

Messungen auf. Vor diesem Hintergrund kann das entwickelte RDI-Modell zur Beschreibung von linear-viskoelastischen Effekten kurzfaserverstärkter Kunststoffe validiert werden.

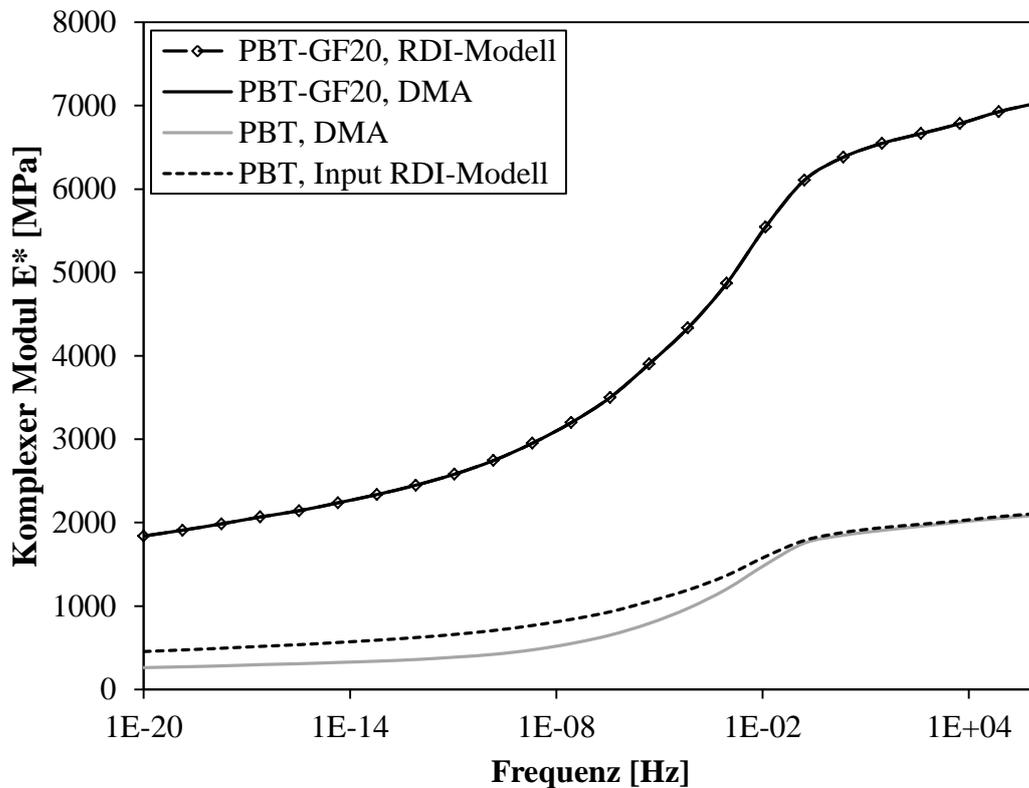


Abbildung 5.13: Vergleich von experimentellem und berechnetem komplexem Modul des PBT-GF20; Input RDI-Modell: $E_M^*(\omega)$ modifiziert aufgrund höherer Kristallinität, des PBT in PBT-GF20, $E_C = 10000 \text{ MPa}$

5.4 Bewertung der Interphase in teilkristallinem PBT-GF20

Im voranstehenden Abschnitt wird die Bedeutung einer mikroskopischen Interphase in Bezug auf die mechanischen Eigenschaften eines PBT-GF20 untersucht. Hierbei wird eine Interaktion zwischen mikromechanischer Modellbildung und experimenteller Charakterisierung vorgestellt, um den Einfluss der Faser-Matrix Interphase auf die linear-viskoelastischen Eigenschaften des Verbundwerkstoffs zu bestimmen. Hinsichtlich der mikromechanischen Modellierung wird das eingeführte RDI-Modell mit den verfügbaren experimentellen Materialparametern des PBT sowie den Verstärkungsfasern kalibriert. Zusätzlich werden die mechanischen Eigenschaften der Faser-Matrix Interphase definiert und deren Einfluss auf die errechnete linear-viskoelastische Verbundsteifigkeit dargestellt. In Abbildung 5.6 bis 5.13 werden die experimentellen sowie berechneten frequenzabhängigen Steifigkeiten des Verbundwerkstoffs verglichen. Zusammenfassend werden dabei die nachfolgenden Eigenschaften der Faser-Matrix Interphase in Bezug auf die effektive Verbundsteifigkeit ausgearbeitet: Die lokalen, linear-viskoelastischen Eigenschaften der

Interphase sind zur Darstellung globaler linear-viskoelastischer Effekte des kurzglasfaserverstärkten Verbundwerkstoffs unerheblich. Dies ist mit einem geringen Volumenanteil der Interphase von 2.0 % zu begründen. In Bezug auf die erhöhte Kristallinität des Matrixmaterials im Bereich der Interphase ist von einer gesteigerten lokalen Steifigkeit der Interphase auszugehen, die insbesondere die Verbundsteifigkeit bei hohen Frequenzen bzw. niedrigen Temperaturen beeinflusst. Das erhöhte Keimwachstum mit der daraus entstehenden transkristallinen Interphase in Fasernähe hat einen Einfluss auf den gesamtheitlichen Kristallinitätsgrad des Matrixwerkstoffs im Verbundwerkstoff. Diesbezüglich wird im Vergleich mit den experimentellen Ergebnissen des PBT-GF20 die modifizierte Kristallinität aufgrund der Interphase als bedeutendster Einflussfaktor auf das frequenzabhängige Werkstoffverhalten des Verbundwerkstoffs identifiziert.

Zur Validierung des identifizierten Einflusses der Kristallinität nach Abbildung 5.10 ist davon auszugehen, dass ein amorpher Verbundwerkstoff ohne kristalline Überstrukturen im RDI-Modell ohne eine Modifikation der Matrixeigenschaften mit guter Prognosegüte beschrieben werden kann. Diese Hypothese ist abschließend mit einem amorphen, kurzglasfaserverstärkten Thermoplast zu verifizieren. Hierfür sind zum Vergleich zwischen mikromechanischem Modell und DMA-Versuchen analog zu Abbildung 5.6 die entsprechenden Materialparameter eines amorphen Verbundwerkstoffs zu bestimmen. Als Matrixmaterial wird ein Acrylnitril-Butadien-Styrol (ABS) mit der Bezeichnung Novodur[®] P2MC des Herstellers INEOS Styrolution[®] verwendet [151]. Im Extrusionsprozess werden zur Herstellung eines faserverstärkten ABS-GF20 Kurzglasfasern des Herstellers Lanxess[®] dem Matrixwerkstoff beigemischt. Die Probekörper zur Durchführung der DMA werden sowohl für den Matrix- als auch für den Verbundwerkstoff extrudierten Platten mit einer Dicke von 1.4 mm entnommen. Das Aspektverhältnis sowie der Volumenanteil der Kurzglasfasern im ABS-GF20 werden identisch zu den beschriebenen Untersuchungen des PBT-GF20 in Veraschungsversuchen bestimmt. Die daraus resultierenden Materialparameter des amorphen Verbundwerkstoffs sind in Tabelle 5.3 dargestellt und werden im RDI-Modell implementiert. Hierbei wird die Prognosegüte des RDI-Modells zur Beschreibung eines amorphen Werkstoffs ohne den Einfluss einer transkristallinen Interphase betrachtet. Die linear-viskoelastischen Eigenschaften von ABS und ABS-GF20 werden in DMA-Versuchen im Bereich von 20 °C bis 140 °C sowie 0.5 Hz bis 50 Hz untersucht. Der betrachtete Temperaturbereich wird in Vorversuchen bestimmt, wobei ein Glasübergangsbereich ab 95 °C in Übereinstimmung mit den Daten des Herstellers [151] gemessen wird. Unterhalb der

betrachteten Temperaturgrenze von 20 °C werden in Vorversuchen bis -60 °C keine zusätzlich abzubildenden Effekte identifiziert.

	Steifigkeit \hat{C}	Volumenanteil f	Geometrie
Matrix	$E_M^*(\omega)$ aus DMA $\nu^M = 0.35$ [72]	91.7 %	-
Faser	$E_I = 72000 \text{ MPa}$ [148] $\nu^I = 0.22$ [148]	8.3 %	Ellipsoid mit $l^I/d^I = 15.9$

Tabelle 5.3: Materialparameter von ABS-GF20 zur Kalibrierung des RDI-Modells

Mit den in Tabelle 5.3 dargestellten Materialparametern sowie den Ergebnissen der beschriebenen DMA kann im RDI-Modell die linear-viskoelastische Steifigkeit des Verbundwerkstoffs ABS-GF20 in Abhängigkeit der Frequenz berechnet werden. Somit wird äquivalent zu Abbildung 5.6 ein Vergleich der numerischen Ergebnisse mit den experimentell charakterisierten Verbundwerkstoffeigenschaften ermöglicht. Die Ergebnisse des RDI-Modells sowie die experimentellen Messwerte des amorphen ABS sind in Abbildung 5.14 aufgetragen.

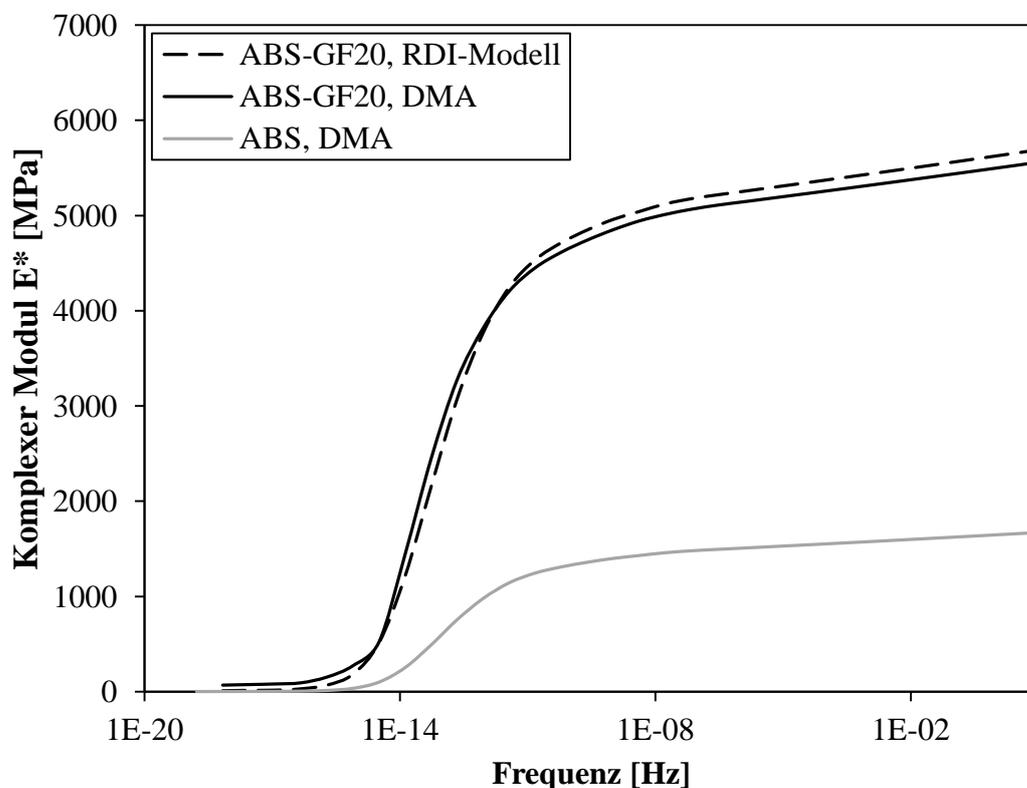


Abbildung 5.14: Vergleich von experimentellem und berechnetem komplexem Modul des ABS-GF20; Input RDI-Modell: DMA-Messwerte der ABS-Matrix, Materialparameter siehe Tabelle 5.3

Die Ergebnisse in Abbildung 5.14 verdeutlichen, dass die linear-viskoelastischen Eigenschaften eines amorphen Verbundwerkstoffs im RDI-Modell ohne eine Modifikation des Matrixmaterials mit sehr guter Prognosegüte abgebildet werden können. Für hohe Frequenzen wird der komplexe Modul des Verbundwerkstoffs leicht überschätzt. Dies ist mit der Annahme eines vollständig unidirektionalen Verbundwerkstoffs im RDI-Modell zu begründen. In den verwendeten DMA-Proben kann durch den Extrusionsprozess eine vollständig unidirektionale Faserorientierung nicht sichergestellt werden.

Anhand der dargestellten Übereinstimmung von Messergebnissen und mikromechanischer Modellierung im Anwendungsfall eines amorphen Verbundwerkstoffs wird die Hypothese validiert, dass im RDI-Modell das Verbundwerkstoffverhalten ohne die Modifikation des Matrixmaterials abgebildet werden kann. Somit ist die in Abschnitt 5.3 vorgestellte Methodik zur Anpassung der Eigenschaften des teilkristallinen Matrixwerkstoffs PBT validiert. Der Einfluss eines abweichenden Kristallisationsgrads ist nachgewiesen und nicht auf eine unzureichende Prognosegüte des verwendeten mikromechanischen Modellierungsansatzes zurückführbar.

Zusammenfassend wird mit dem RDI-Modell eine optimale Prognose des experimentellen DMA-Verlaufs eines teilkristallinen PBT-GF20 berechnet, wenn eine Interphase mit hohem Elastizitätsmodul und einem auf die erhöhte Kristallinität angepassten Matrixmaterial implementiert werden. Aufgrund der voranstehend identifizierten Eigenschaften der Faser-Matrix Interphase trägt die inverse Methodik nach Abbildung 5.5 zur Identifikation mechanischer Eigenschaften der Interphase in kurzglasfaserverstärkten Thermoplasten bei. Die Verknüpfung von mikromechanischer Modellbildung und experimentellen Versuchsergebnissen ermöglicht somit das Verständnis von mechanischen Eigenschaften der Interphase, die bisher mittels experimenteller Herangehensweisen nicht zugänglich waren.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Die im Rahmen der Arbeit dargestellten Ergebnisse umfassen einerseits die mikro- und makroskopische Charakterisierung sowie andererseits eine mikromechanische Modellierung kurzglasfaserverstärkter Thermoplaste. Insbesondere werden hierbei die viskosen Eigenschaften des teilkristallinen Matrixmaterials betrachtet. Ein weiterer Schwerpunkt liegt in der Identifizierung einer Zwischenschicht im Bereich der Faser-Matrix-Anbindung mit modifizierten Werkstoffeigenschaften. Der Volumenanteil dieser Faser-Matrix Interphase am gesamten Verbundwerkstoff wird mit einer neuen Messmethodik charakterisiert und in der mikromechanischen Modellbildung als zusätzliche Phase des Composites berücksichtigt. Jedoch sind weder die benötigten mechanischen Eigenschaften noch der Einfluss einer Interphase auf den Verbundwerkstoff zur numerischen Modellierung experimentell zugänglich.

Das Ziel der vorliegenden Untersuchungen ist eine Verknüpfung experimenteller Messungen mit einer mikromechanischen Modellierung zur Evaluierung unbekannter Werkstoffeigenschaften. Im dargestellten Anwendungsfall eines kurzfaserverstärkten Thermoplasts wird eine inverse Methodik vorgestellt, um sowohl den Einfluss lokaler viskoser Eigenschaften als auch die Bedeutung der Interphase in Bezug auf den makroskopischen Werkstoff zu ermitteln. Die Grundlage dieser Methodik ist der Vergleich experimenteller linear-viskoelastischer Versuchsergebnisse mit numerischen Ergebnissen der Materialmodellierung. Zur Charakterisierung linear-viskoelastischer Eigenschaften des Matrix- und Verbundwerkstoffs werden DMA-Ergebnisse ausgewertet. Die mikromechanische Modellierung des Verbundwerkstoffs mit Interphase erfolgt mit einem weiterentwickelten Double-Inclusion-Ansatz sowie einer modifizierten Mori-Tanaka Homogenisierung. Das implementierte mikromechanische Vorgehen wird anhand analytischer Lösungen sowie experimenteller Daten validiert. Die Kalibrierung des Materialmodells wird mit den charakterisierten linear-viskoelastischen Eigenschaften des Matrixwerkstoffs sowie den geometrischen Eigenschaften der Verstärkungsfasern und der Interphase durchgeführt. Somit wird ein Vergleich zwischen den experimentellen DMA-Ergebnissen des Verbundwerkstoffs und dem berechneten Werkstoffverhalten ermöglicht. Mit den experimentellen Ergebnissen steht hierbei eine Referenz des realen Werkstoffverhaltens mit Interphase zur Verfügung, die anhand des Materialmodells abzubilden ist. Der Einfluss der mechanischen Eigenschaften der Interphase kann in der

Implementierung des mikromechanischen Ansatzes variiert werden. Die experimentell bestimmten geometrischen Abmaße werden dahingegen nicht modifiziert. In Abhängigkeit der Definition der Interphase wird mit dem numerischen Modell das linear-viskoelastische Verbundwerkstoffverhalten berechnet und mit der Referenz hinsichtlich der Prognosegüte verglichen. Dieses Vorgehen zur inversen Identifikation der Interphase ermöglicht verschiedene Schlussfolgerungen bezüglich der linear-viskoelastischen Eigenschaften des Verbundwerkstoffs:

- Die lokalen linear-viskoelastischen Eigenschaften der Interphase sind zur Darstellung globaler linear-viskoelastischer Effekte des kurzglasfaserverstärkten Verbundwerkstoffs unerheblich.
- Aufgrund einer erhöhten Kristallinität im Vergleich zum PBT-Matrixwerkstoff ist von einer gesteigerten lokalen Steifigkeit der Interphase auszugehen, die insbesondere die Verbundsteifigkeit bei hohen Frequenzen bzw. niedrigen Temperaturen beeinflusst.
- Mit dem erhöhten Keimwachstum in Fasernähe hat die daraus entstehende transkristalline Interphase einen Einfluss auf den Kristallinitätsgrad des Matrixwerkstoffs im PBT-GF20.
- Die Modifikation der Kristallinität aufgrund der Interphase wird als bedeutendster Einflussfaktor auf das frequenzabhängige Werkstoffverhalten des Verbundwerkstoffs identifiziert.
- Die Kombination einer Interphase mit hohem Elastizitätsmodul und einem auf die erhöhte Kristallinität angepassten Matrixmaterial liefert mit dem RDI-Modell eine optimale Prognose des experimentellen DMA-Verlaufs.

Zusammenfassend wird mit dem dargestellten Vorgehen der Interaktion von Experiment und Simulation ein grundlegendes Verständnis des Einflusses einer Interphase in kurzglasfaserverstärkten Thermoplasten ermöglicht. Es wird verdeutlicht, dass zur Berechnung von linear-viskoelastischen Eigenschaften eines Verbundwerkstoffs die Charakterisierung des unverstärkten Matrixwerkstoffs aufgrund geringerer Kristallinität zu einer Unterschätzung der Verbundsteifigkeit führt. Somit kann in numerischen Simulationen ohne die Berücksichtigung einer Interphase das vollständige Potential der mechanischen Eigenschaften faserverstärkter, teilkristalliner Thermoplaste nicht ausgenutzt werden.

Aufgrund des identifizierten Einflusses der Interphase auf die Prognosegüte numerischer Simulationen von Verbundwerkstoffen ist die dargestellte inverse Methodik zur weiterführenden Untersuchung der Interphase in zukünftigen Forschungsarbeiten

aufzugreifen. Hierbei sind verschiedene Effekte der Interphase zu betrachten: Im Rahmen der vorliegenden Arbeit werden ausschließlich Effekte linear bzw. linear-viskoelastischer Eigenschaften der Interphase beschrieben. Daher ist eine Untersuchung des Einflusses der Interphase auf die Plastizität des Verbundwerkstoffs ausstehend. In diesem Zusammenhang ist zu evaluieren, ob der Matrixwerkstoff in direkter Nähe der Verstärkungsfasern schneller plastifiziert und somit ein globales Versagen des Composites von der Faser-Matrix Interphase initiiert wird. Zudem ist nach Abbildung 2.1 mit dem definierten Aufbau einer sphärolitischen Struktur von einem anisotropen Werkstoffverhalten der Interphase auszugehen. Dieser Aspekt kann mit der Modifikation des Tensors $\hat{\mathbf{C}}^c$ direkt im RDI-Modell implementiert und somit untersucht werden. Zur Beschreibung eines Verbundwerkstoffs mit beliebiger Faserorientierung ist das entwickelte RDI-Modell in Abhängigkeit des Faserorientierungstensors zu erweitern. Hierzu muss das implementierte transversal-isotrope Werkstoffverhalten durch eine richtungsunabhängige Anisotropie ersetzt werden.

Die Ausbildung einer Interphase wird neben dem Einfluss von Kristallinität durch lokale Interdiffusionsprozesse begründet. In diesem Zusammenhang verbleibt zu untersuchen, inwiefern der Herstellungsprozess die Ausbildung einer Interphase beeinflusst. Insbesondere durch die thermischen Prozessparameter ist von einem hohen Einfluss auf die geometrische Ausbildung einer Interphase auszugehen. Ebenfalls ist die Ausbreitung der Interphase an den Faserenden nicht bekannt, da im Rahmen der vorliegenden Arbeit ausschließlich Schnittebenen der Fasern analysiert wurden.

Nicht zuletzt ist eine Berücksichtigung des RDI-Modells mit den beschriebenen Einflussfaktoren der Interphase in Bezug auf die Simulation technischer Bauteile für zukünftige Forschungsvorhaben von großem Interesse. Mit der Implementierung des RDI-Modells in einem Finite-Elemente-Programmcode (FE-Code) können alle vorstehend genannten Untersuchungen hinsichtlich einer Faser-Matrix Interphase an realen Bauteilen überprüft werden. Weiterführend können mit FE-Simulationen beispielsweise die anisotropen Eigenschaften der Interphase in Bezug auf biaxiale Werkstoffbelastung analysiert werden. Im Gegensatz dazu ist bisher nur eine Charakterisierung des Einflusses der Interphase in Faserrichtung anhand der Rohrprobekörpergeometrie möglich. Vor diesem Hintergrund kann eine zukünftige Verwendung des RDI-Modells mit Interphase in FE-Simulationen zur Entwicklung und virtueller Absicherung von Bauteilversuchen mit hoher Prognosegüte beitragen sowie neue Erkenntnisse zum Verständnis des Grenzbereichs zwischen Faser und Matrix liefern.

7 Literaturverzeichnis

- [1] Pipes RB. The Place for Thermoplastic Composites in Structural Components: Report of the Committee on Thermoplastic Composites as Structural Components. National Research Council National Materials Advisory Board, 1987.
- [2] Radtke A. Steifigkeitsberechnung von diskontinuierlich faserverstärkten Thermoplasten auf der Basis von Faserorientierungs- und Faserlängenverteilungen Dissertation. Universität Stuttgart, 2009.
- [3] Drzal LT, Rich MJ, Lloyd PF. Adhesion of Graphite Fibers to Epoxy Matrices .1. The Role of Fiber Surface-Treatment. *J Adhesion*. 1983;16(1):1-30.
- [4] Cech V, Palesch E, Lukes J. The glass fiber–polymer matrix interface/interphase characterized by nanoscale imaging techniques. *Compos Sci Technol*. 2013;83(0):22-26.
- [5] Fink BK, McCullough RL. Interphase research issues. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 1999;30(1):1-2.
- [6] Chisholm BJ, Fong PM, Zimmer JG, Hendrix R. Properties of class-filled thermoplastic polyesters. *J Appl Polym Sci*. 1999;74(4):889-899.
- [7] Menges G, Haberstroh E, Michaeli W, Schmachtenberg E. *Menges Werkstoffkunde Kunststoffe: Carl Hanser Verlag GmbH & Company KG*, 2014.
- [8] Domininghaus H, Elsner P, Eyerer P, Hirth T. *DOMININGHAUS - Kunststoffe: Eigenschaften und Anwendungen: Springer Berlin Heidelberg*, 2013.
- [9] Moginger B, Lutz C, Polsak A, Muller U. Morphological-Studies of Deformed Polybutylene Terephthalate (Pbt). *Colloid Polym Sci*. 1991;269(6):535-542.
- [10] Park C-S, Lee K-J, Kim SW, Lee YK, Nam J-D. Crystallinity morphology and dynamic mechanical characteristics of PBT polymer and glass fiber-reinforced composites. *J Appl Polym Sci*. 2002;86(2):478-488.
- [11] Chen Y, Wang XD, Wu DZ. Recycled carbon fiber reinforced poly(butylene terephthalate) thermoplastic composites: fabrication, crystallization behaviors and performance evaluation. *Polym Advan Technol*. 2013;24(4):364-375.
- [12] Koltzenburg S, Maskos M, Nuyken O, Mülhaupt R. *Polymere: Synthese, Eigenschaften und Anwendungen: Springer Berlin Heidelberg*, 2013.
- [13] Moneke M. Die Kristallisation von verstärkten Thermoplasten während der schnellen Abkühlung und unter Druck. TU Darmstadt, 2001.
- [14] Bonnet M. *Kunststoffe in der Ingenieuranwendung: verstehen und zuverlässig auswählen: Vieweg+Teubner Verlag*, 2009.
- [15] Schürmann H. *Konstruieren mit Faser-Kunststoff-Verbunden: Springer Berlin Heidelberg*, 2007.
- [16] Kaiser J-M. Beitrag zur mikromechanischen Berechnung kurzfaserverstärkter Kunststoffe - Deformation und Versagen. Dissertation. Universität des Saarlandes, Lehrstuhl für Polymerwerkstoffe, 2013.
- [17] Stitz S, Keller W. *Spritzgießtechnik: Hanser*, 2004.
- [18] Eilerman GE, Kolek RL. Method of sizing glass fibers and epoxy resin emulsion therefor. Google Patents, 1966.

- [19] Friederich K, Heinze G, Reiff H, Michael D, Schon M, Markusch P, et al. Sizing glass fibers for thermoplastic resin reinforcement. Google Patents, 1981.
- [20] Das B, Moore LD. Reaction product of epoxidized thermoplastic copolymer and organoaminosilane. Google Patents, 1983.
- [21] Petersen HN, Kusano Y, Brøndsted P, Almdal K. Preliminary characterization of glass fiber sizing. *Risoe International Symposium on Materials Science Proceedings*. 2013;34:333-340.
- [22] Thomason J. Interfaces and interfacial effects in glass reinforced thermoplastics. *Proceedings of the 28th Risø International Symposium on Materials Science*. 2007;28:75-92.
- [23] Hartman D, Greenwood ME, Miller DM. High strength glass fibers. *AGY Publication Library*. 2006;39:521-533.
- [24] Frenzel H, Bunzel U, Hassler R, Pompe G. Influence of different glass fiber sizings on selected mechanical properties of PET/glass composites. *Journal of Adhesion Science and Technology*. 2000;14(5):651-660.
- [25] Drown EK, Almoussawi H, Drzal LT. Glass-Fiber Sizings and Their Role in Fiber Matrix Adhesion. *Journal of Adhesion Science and Technology*. 1991;5(10):865-881.
- [26] Moginger B, Muller U, Eyerer P. Morphological Investigations of Injection Molded Fiber-Reinforced Thermoplastic Polymers. *Composites*. 1991;22(6):432-436.
- [27] Varga J, Karger-Kocsis J. The occurrence of transcrystallization or row-nucleated cylindrical crystallization as a result of shearing in a glass-fiber-reinforced polypropylene. *Compos Sci Technol*. 1993;48(1-4):191-198.
- [28] Thomason JL, Vanrooyen AA. Transcrystallized Interphase in Thermoplastic Composites .1. Influence of Fiber Type and Crystallization Temperature. *J Mater Sci*. 1992;27(4):889-896.
- [29] Thomason JL, van Rooyen AA. The Transcrystallised Interphase in Thermoplastic Composites. In: Ishida H, editor. *Controlled Interphases in Composite Materials*: Springer Netherlands; 1990. p. 423-430.
- [30] Vendramini J, Mele P, Merle G, Alberola ND. Mechanical modeling of the transcrystalline interphase behavior in commingled PBT/Glass fiber composites. *J Appl Polym Sci*. 2000;77(11):2513-2524.
- [31] Hodzic A, Kalyanasundaram S, Kim JK, Lowe AE, Stachurski ZH. Application of nano-indentation, nano-scratch and single fibre tests in investigation of interphases in composite materials. *Micron*. 2001;32(8):765-775.
- [32] Munz M. Evidence for a three-zone interphase with complex elastic-plastic behaviour: nanoindentation study of an epoxy/thermoplastic composite. *J Phys D Appl Phys*. 2006;39(18):4044-4058.
- [33] Zhang J, Guo QP, Huson M, Slota I, Fox B. Interphase study of thermoplastic modified epoxy matrix composites: Phase behaviour around a single fibre influenced by heating rate and surface treatment. *Compos Part a-Appl S*. 2010;41(6):787-794.
- [34] Cech V, Palesch E, Lukes J. The glass fiber-polymer matrix interface/interphase characterized by nanoscale imaging techniques. *Compos Sci Technol*. 2013;83:22-26.
- [35] Dey M, Deitzel JM, Gillespie Jr JW, Schweiger S. Influence of sizing formulations on glass/epoxy interphase properties. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2014;63(0):59-67.

- [36] Thomason JL, Vanrooyen AA. Transcrystallized Interphase in Thermoplastic Composites .2. Influence of Interfacial Stress, Cooling Rate, Fiber Properties and Polymer Molecular-Weight. *J Mater Sci*. 1992;27(4):897-907.
- [37] Friedrich K. Introduction to composite materials. Lecture on Composite Materials, Kaiserslautern, Germany, 2014. p. 84.
- [38] Gao S-L, Mäder E. Characterisation of interphase nanoscale property variations in glass fibre reinforced polypropylene and epoxy resin composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2002;33(4):559-576.
- [39] Fisher FT, Brinson LC. Viscoelastic interphases in polymer–matrix composites: theoretical models and finite-element analysis. *Compos Sci Technol*. 2001;61(5):731-748.
- [40] Mai K, Mäder E, Mühle M. Interphase characterization in composites with new non-destructive methods. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 1998;29(9–10):1111-1119.
- [41] Chiang C-H, Ishida H, Koenig JL. The structure of γ -aminopropyltriethoxysilane on glass surfaces. *J Colloid Interf Sci*. 1980;74(2):396-404.
- [42] Hoh K-P, Ishida H, Koenig JL. Silicon-29 solid-state nuclear magnetic resonance spectroscopy of composite interfaces. *Polym Composite*. 1990;11(2):121-125.
- [43] Pawson DJ, Jones FR. The Role of Silane Treatment on the Retained Interlaminar Shear Strengths of Aqueous Conditioned Glass Fibre Composites. In: Ishida H, editor. *Controlled Interphases in Composite Materials*: Springer Netherlands; 1990. p. 407-415.
- [44] Song M, Pollock HM, Hammiche A, Hourston DJ, Reading M. Modulated differential scanning calorimetry .8. Interface development between films of polyepichlorohydrin and poly(vinylacetate). *Polymer*. 1997;38(3):503-507.
- [45] Theocaris PS. The unfolding model for the representation of the mesophase layer in composites. *J Appl Polym Sci*. 1985;30(2):621-645.
- [46] Cheng X, Putz KW, Wood CD, Brinson LC. Characterization of Local Elastic Modulus in Confined Polymer Films via AFM Indentation. *Macromol Rapid Comm*. 2015;36(4):391-397.
- [47] Tweedie CA, Constantinides G, Lehman KE, Brill DJ, Blackman GS, Van Vliet KJ. Enhanced Stiffness of Amorphous Polymer Surfaces under Confinement of Localized Contact Loads. *Adv Mater*. 2007;19(18):2540-2546.
- [48] Hodzic A, Stachurski ZH, Kim JK. Nano-indentation of polymer-glass interfaces Part I. Experimental and mechanical analysis. *Polymer*. 2000;41(18):6895-6905.
- [49] Hodzic A, Kim JK, Stachurski ZH. The nano-scratch technique as a novel method for measurement of an interphase width. *J Mater Sci Lett*. 2000;19(18):1665-1667.
- [50] Kim JK, Sham ML, Wu JS. Nanoscale characterisation of interphase in silane treated glass fibre composites. *Compos Part a-Appl S*. 2001;32(5):607-618.
- [51] Gu YZ, Li M, Wang J, Zhang ZG. Characterization of the interphase in carbon fiber/polymer composites using a nanoscale dynamic mechanical imaging technique. *Carbon*. 2010;48(11):3229-3235.
- [52] King JA, Miskioglu I, Wright-Charlesworth DD, Van Karsen CD. Nanoscratch testing to assess the fiber adhesion of short-carbon-fiber composites. *J Appl Polym Sci*. 2007;103(1):328-335.

- [53] Molazemhosseini A, Tourani H, Naimi-Jamal MR, Khavandi A. Nanoindentation and nanoscratching responses of PEEK based hybrid composites reinforced with short carbon fibers and nano-silica. *Polym Test*. 2013;32(3):525-534.
- [54] Godara A, Raabe D, Green S. The influence of sterilization processes on the micromechanical properties of carbon fiber-reinforced PEEK composites for bone implant applications. *Acta Biomater*. 2007;3(2):209-220.
- [55] Wood CD, Chen L, Burkhart C, Putz KW, Torkelson JM, Brinson LC. Measuring interphase stiffening effects in styrene-based polymeric thin films. *Polymer*. 2015;75:161-167.
- [56] Stommel M, Stojek M, Korte W. FEM zur Berechnung von Kunststoff- und Elastomerbauteilen: Hanser, 2011.
- [57] Grellmann W, Seidler S. Kunststoffprüfung: Hanser Fachbuchverlag, 2015.
- [58] Schöneich M, Kaiser J-M, Stommel M. Mean-field homogenization model with a quadratic yield surface to predict the strength of short-fiber polymer composites. 7th EEIGM International Conference on Advanced Materials Research, Luleå, Sweden, 2013.
- [59] Menges G, Geisbüsch P. Die Glasfaserorientierung und ihr Einfluß auf die mechanischen Eigenschaften thermoplastischer Spritzgießteile - Eine Abschätzmethode. *Colloid Polym Sci*. 1982;260(1):73-81.
- [60] Mönnich S. Entwicklung einer Methodik zur Parameteridentifikation für Orientierungsmodelle in Spritzgießsimulationen. Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, Fakultät Maschinenbau, 2015.
- [61] Kunststoffe - Bestimmung der Zugeigenschaften - Teil 2: Prüfbedingungen für Form- und Extrusionsmassen (ISO 527-2:2012); Deutsche Fassung EN ISO 527-2:2012, 2012.
- [62] Kraatz A. Anwendung der Invariantentheorie zur Berechnung des dreidimensionalen Versagens- und Kriechverhaltens von geschlossenzelligen Schaumstoffen unter Einbeziehung der Mikrostruktur. Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2007.
- [63] Pflamm-Jonas T. Auslegung und Dimensionierung von kurzfaserverstärkten Spritzgussbauteilen. Technische Universität Darmstadt, Fachbereich Material- und Geowissenschaften, 2001.
- [64] De Monte M, Moosbrugger E, Jaschek K, Quaresimin M. Multiaxial fatigue of a short glass fibre reinforced polyamide 6.6-Fatigue and fracture behaviour. *Int J Fatigue*. 2010;32(1):17-28.
- [65] Greif H. Technologie der Extrusion: Lern- und Arbeitsbuch für die Aus- und Weiterbildung: Hanser, 2004.
- [66] Schöneich M, Kaiser J-M, Stommel M. Biaxial Mechanical Characterization of Short Fiber Reinforced Thermoplastics. *Junior Euromat*. 2014;12(16/L/158).
- [67] Boltzmann L. Zur Theorie der elastischen Nachwirkung. *Wiener Berichte*. 1874;70:275-306.
- [68] Menges G, Haberstroh E, Michaeli W, Schmachtenberg E. Das Verformungsverhalten fester Kunststoffe. *Menges Werkstoffkunde Kunststoffe: Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG*; 2011. p. 180-205.
- [69] Prüfung von Kunststoffen - Spannungsrelaxationsversuch, DIN 53441 (1984-01-00), 1984.

- [70] Kunststoffe - Bestimmung des Kriechverhaltens - Teil 1: Zeitstand-Zugversuch (ISO 899-1:2003 + Amd.1:2015); Deutsche Fassung EN ISO 899-1:2003 + A1:2015, 2015.
- [71] Brinson HF, Brinson LC. Polymer engineering science and viscoelasticity: an introduction: Springer, 2008.
- [72] Ehrenstein GW, Riedel G, Trawiel P. Praxis der thermischen Analyse von Kunststoffen: Hanser, 2003.
- [73] Schöche N. Wärmespannungen in Bauteilen aus Thermoplasten. Universität - Gesamthochschule Essen, Institut für Kunststoffe im Maschinenbau, 1997.
- [74] Schwarzl FR. Polymermechanik: Struktur und mechanisches Verhalten von Polymeren: Springer Berlin Heidelberg, 2013.
- [75] Kunststoffe - Bestimmung dynamisch-mechanischer Eigenschaften - Teil 1: Allgemeine Grundlagen (ISO 6721-1:2011); Deutsche Fassung EN ISO 6721-1:2011, 2011.
- [76] Ranz T. Elementare Materialmodelle der Linearen Viskoelastizität im Zeitbereich: Univ.-Prof. Dr.-Ing. habil. Alexander Lion, Universität der Bundeswehr München, 2007.
- [77] Naumann T. Beitrag zur Beschreibung des mechanischen Langzeitdeformationsverhaltens von thermoplastischen Kunststoffen. Dissertation. Lehrstuhl für Polymerwerkstoffe, Universität des Saarlandes, 2012.
- [78] Park SW, Schapery RA. Methods of interconversion between linear viscoelastic material functions. Part I - A numerical method based on Prony series. *Int J Solids Struct.* 1999;36(11):1653-1675.
- [79] Reuss A. Berechnung der Fließgrenze von Mischkristallen auf Grund der Plastizitätsbedingung für Einkristalle. *ZAMM - Journal of Applied Mathematics and Mechanics / Zeitschrift für Angewandte Mathematik und Mechanik.* 1929;9(1):49-58.
- [80] Voigt W. Über die Beziehung zwischen den beiden Elasticitätskonstanten isotroper Körper. *Ann Phys-Berlin.* 1889;274:573-587.
- [81] Eshelby JD. The Determination of the Elastic Field of an Ellipsoidal Inclusion, and Related Problems. *Proc R Soc Lon Ser-A.* 1957;241(1226):376-396.
- [82] Mori T, Tanaka K. Average Stress in Matrix and Average Elastic Energy of Materials with Misfitting Inclusions. *Acta Metall Mater.* 1973;21(5):571-574.
- [83] Hill R. A self-consistent mechanics of composite materials. *J Mech Phys Solids.* 1965;13(4):213-222.
- [84] Bornert M, Gilormini P, Bretheau T. Homogénéisation en mécanique des matériaux: Matériaux aléatoires élastiques et milieux périodiques: Hermès Science Publications, 2001.
- [85] Hervé E, Zaoui A. n-Layered inclusion-based micromechanical modelling. *Int J Eng Sci.* 1993;31(1):1-10.
- [86] Hervé E, Zaoui A. Elastic behaviour of multiply coated fibre-reinforced composites. *Int J Eng Sci.* 1995;33(10):1419-1433.
- [87] Hashin Z. The Elastic Moduli of Heterogeneous Materials. *J Appl Mech.* 1962;29(1):143-150.
- [88] Christensen RM, Lo KH. Solutions for effective shear properties in three phase sphere and cylinder models. *J Mech Phys Solids.* 1979;27(4):315-330.
- [89] Benveniste Y, Dvorak GJ, Chen T. Stress fields in composites with coated inclusions. *Mech Mater.* 1989;7(4):305-317.

- [90] Hori M, Nemat-Nasser S. Double-inclusion model and overall moduli of multi-phase composites. *Mech Mater.* 1993;14(3):189-206.
- [91] Hu GK, Weng GJ. The connections between the double-inclusion model and the Ponte Castaneda-Willis, Mori-Tanaka, and Kuster-Toksoz models. *Mech Mater.* 2000;32(8):495-503.
- [92] Benveniste Y. A new approach to the application of Mori-Tanaka's theory in composite materials. *Mech Mater.* 1987;6(2):147-157.
- [93] Weng GJ. Some elastic properties of reinforced solids, with special reference to isotropic ones containing spherical inclusions. *Int J Eng Sci.* 1984;22(7):845-856.
- [94] Weng G. The theoretical connection between Mori-Tanaka's theory and the Hashin-Shtrikman-Walpole bounds. *Int J Eng Sci.* 1990;28(11):1111-1120.
- [95] Ponte Castañeda P, Willis JR. The effect of spatial distribution on the effective behavior of composite materials and cracked media. *J Mech Phys Solids.* 1995;43(12):1919-1951.
- [96] Aboutajedine A, Neale KW. The double-inclusion model: a new formulation and new estimates. *Mech Mater.* 2005;37(2-3):331-341.
- [97] Dinzart F, Sabar H, Berbenni S. Homogenization of multi-phase composites based on a revisited formulation of the multi-coated inclusion problem. *Int J Eng Sci.* 2016;100:136-151.
- [98] Hill R. Interfacial operators in the mechanics of composite media. *J Mech Phys Solids.* 1983;31(4):347-357.
- [99] Laws N. On interfacial discontinuities in elastic composites. *J Elasticity.* 1975;5(3-4):227-235.
- [100] Walpole L. A coated inclusion in an elastic medium. *Math Proc Cambridge*, vol. 83: Cambridge Univ Press; 1978. p. 495-506.
- [101] Cherkaoui M, Sabar H, Berveiller M. Micromechanical Approach of the Coated Inclusion Problem and Applications to Composite Materials. *Journal of Engineering Materials and Technology.* 1994;116(3):274-278.
- [102] Cherkaoui M, Sabar H, Berveiller M. Elastic Composites with Coated Reinforcements - a Micromechanical Approach for Nonhomothetic Topology. *Int J Eng Sci.* 1995;33(6):829-843.
- [103] Buryachenko VA, Rammerstorfer FG. On the thermo-elasto-statics of composites with coated randomly distributed inclusions. *Int J Solids Struct.* 2000;37(23):3177-3200.
- [104] Lipinski P, Barhdadi EH, Cherkaoui M. Micromechanical modelling of an arbitrary ellipsoidal multi-coated inclusion. *Philos Mag.* 2006;86(10):1305-1326.
- [105] Berbenni S, Cherkaoui M. Homogenization of multicoated inclusion-reinforced linear elastic composites with eigenstrains: Application to thermoelastic behavior. *Philos Mag.* 2010;90(22):3003-3026.
- [106] Hashin Z. Composite materials with viscoelastic interphase: Creep and relaxation. *Mech Mater.* 1991;11(2):135-148.
- [107] Li J, Weng GJ. Effect of a viscoelastic interphase on the creep and stress/strain behavior of fiber-reinforced polymer matrix composites. *Composites Part B: Engineering.* 1996;27(6):589-598.
- [108] Hashin Z, Rosen BW. The Elastic Moduli of Fiber-Reinforced Materials. *J Appl Mech.* 1964;31(2):223-232.

- [109] Wei PJ, Huang ZP. Dynamic effective properties of the particle-reinforced composites with the viscoelastic interphase. *Int J Solids Struct.* 2004;41(24–25):6993-7007.
- [110] Friebel C, Doghri I, Legat V. General mean-field homogenization schemes for viscoelastic composites containing multiple phases of coated inclusions. *Int J Solids Struct.* 2006;43(9):2513-2541.
- [111] Hori M, Nemat-Nasser S. On two micromechanics theories for determining micro-macro relations in heterogeneous solids. *Mech Mater.* 1999;31(10):667-682.
- [112] Schöneich M, Dinzart F, Sabar H, Berbenni S, Stommel M. A coated inclusion-based homogenization scheme for viscoelastic composites with interphases. submitted to *Mechanics of Materials*, 2016.
- [113] Kolupaev AV, Becker W, Massow H, Dierkes D. Design of test specimens from hard foams for the investigation of biaxial tensile strength. *Forschung im Ingenieurwesen.* 2014;78(3):69-86.
- [114] Schöneich, M.; Kaiser, J.-M.; Stommel, M. Kurzglasfaserverstärkter Probekörper zur Bestimmung biaxialer Werkstoffkennwerte. *Polymertec14 Conference, Merseburg, Deutschland*, 2014.
- [115] Welsch F. Entwicklung eines Prüfverfahrens zur Bestimmung biaxialer Werkstoffkennwerte von Kunststoffen. Master Thesis. Universität des Saarlandes, Lehrstuhl für Polymerwerkstoffe, 2015.
- [116] Becker F. Entwicklung einer Beschreibungsmethodik für das mechanische Verhalten unverstärkter Thermoplaste bei hohen Deformationsgeschwindigkeiten, 2009:121.
- [117] CELANEX 2300 GV1/20, Datasheet, Ticona GmbH, published at: campusplastics.com, 2011.
- [118] CELANEX 2003-2, Datasheet, Ticona GmbH, published at: campusplastics.com, 2011.
- [119] Schöneich M, Zamanzade M, Stommel M. Fiber-matrix interphase in applied short glass fiber composites determined by a nano-scratch method. *Compos Sci Technol.* 2015;119:100-107.
- [120] Pathak S, Stojakovic D, Doherty R, Kalidindi SR. Importance of surface preparation on the nano-indentation stress-strain curves measured in metals. *J Mater Res.* 2009;24(3):1142-1155.
- [121] Lahiri D, Hec F, Thiesse M, Durygind A, Zhang C, Agarwal A. Nanotribological behavior of graphene nanoplatelet reinforced ultra high molecular weight polyethylene composites. *Tribol Int.* 2014;70:165-169.
- [122] Feng PF, Zhang CL, Wu ZJ, Zhang JF. Effect of Scratch Velocity on Deformation Features of C-plane Sapphire during Nanoscratching. *Stroj Vestn-J Mech E.* 2013;59(6):367-374.
- [123] Huang LY, Zhao JW, Xu KW, Lu J. A new method for evaluating the scratch resistance of diamond-like carbon films by the nano-scratch technique. *Diam Relat Mater.* 2002;11(7):1454-1459.
- [124] Hodzic A, Kim JK, Stachurski ZH. Nano-indentation and nano-scratch of polymer/glass interfaces. II: model of interphases in water aged composite materials. *Polymer.* 2001;42(13):5701-5710.
- [125] Pompe G, Mader E. Experimental detection of a transcrystalline interphase in glass-fibre/polypropylene composites. *Compos Sci Technol.* 2000;60(11):2159-2167.

- [126] Gregory JR, Spearing SM. Nanoindentation of neat and in situ polymers in polymer-matrix composites. *Compos Sci Technol*. 2005;65(3-4):595-607.
- [127] Textilglasverstärkte Kunststoffe - Prepregs, Formmassen und Lamine - Bestimmung des Textilglas- und Mineralfüllstoffgehalts; Kalzinierungsverfahren (ISO 1172:1996); Deutsche Fassung EN ISO 1172:1998.
- [128] Kunststoffe - Bestimmung der Asche - Teil 1: Allgemeine Grundlagen (ISO 3451-1:2008); Deutsche Fassung EN ISO 3451-1:2008.
- [129] Christensen RM. Viscoelastic properties of heterogeneous media. *J Mech Phys Solids*. 1969;17(1):23-41.
- [130] Hashin Z. Viscoelastic Behavior of Heterogeneous Media. *J Appl Mech*. 1965;32(3):630-636.
- [131] Fung Y. *Foundations of solid mechanics*: Prentice-Hall, 1965.
- [132] Brinson LC, Knauss WG. Finite-Element Analysis of Multiphase Viscoelastic Solids. *J Appl Mech-T Asme*. 1992;59(4):730-737.
- [133] Dederichs PH, Zeller R. Variational Treatment of Elastic-Constants of Disordered Materials. *Z Phys*. 1973;259(2):103-116.
- [134] Kröner E. Bounds for effective elastic moduli of disordered materials. *J Mech Phys Solids*. 1977;25(2):137-155.
- [135] Kröner E. Modified Green Functions in the Theory of Heterogeneous and/or Anisotropic Linearly Elastic Media. In: Weng GJ, Taya M, Abé H, editors. *Micromechanics and Inhomogeneity*: Springer New York; 1990. p. 197-211.
- [136] Mura T. *Micromechanics of Defects in Solids*: Springer Netherlands, 1987.
- [137] Sabar H, Buisson M, Berveiller M. The inhomogeneous and plastic inclusion problem with moving boundary. *Int J Plasticity*. 1991;7(8):759-779.
- [138] Hervé E, Zaoui A. Modelling the effective behavior of nonlinear matrix-inclusion composites. *European Journal of Mechanics - A/Solids* 1990;9(6):505-515.
- [139] Diani J, Gilormini P, Merckel Y, Vion-Loisel F. Micromechanical modeling of the linear viscoelasticity of carbon-black filled styrene butadiene rubbers: The role of the filler-rubber interphase. *Mech Mater*. 2013;59:65-72.
- [140] Walpole LJ. Elastic Behavior of Composite Materials: Theoretical Foundations. In: Chia-Shun Y, editor. *Advances in Applied Mechanics*, vol. Volume 21: Elsevier; 1981. p. 169-242.
- [141] Dinzart F, Sabar H. Homogenization of the viscoelastic heterogeneous materials with multi-coated reinforcements: an internal variables formulation. *Arch Appl Mech*. 2014;84(5):715-730.
- [142] Christensen R, Schantz H, Shapiro J. On the range of validity of the Mori-Tanaka method. *J Mech Phys Solids*. 1992;40(1):69-73.
- [143] Maurer FHJ. An Interlayer Model to Describe the Physical Properties of Particulate Composites. In: Ishida H, editor. *Controlled Interphases in Composite Materials: Proceedings of the Third International Conference on Composite Interfaces (ICCI-III) held on May 21-24, 1990 in Cleveland, Ohio, USA*, Dordrecht: Springer Netherlands; 1990. p. 491-504.

- [144] Nantasetphong W, Amirkhizi AV, Jia Z, Nemat-Nasser S. Dynamic properties of polyurea-milled glass composites part II: Micromechanical modeling. *Mech Mater.* 2016;98:111-119.
- [145] Müller V, Kabel M, Andrä H, Böhlke T. Homogenization of linear elastic properties of short-fiber reinforced composites – A comparison of mean field and voxel-based methods. *Int J Solids Struct.* 2015;67–68:56-70.
- [146] Berveiller M, Fassi-Fehri O, Hihi A. The problem of two plastic and heterogeneous inclusions in an anisotropic medium. *Int J Eng Sci.* 1987;25(6):691-709.
- [147] Sabar H. Problèmes d'inclusions à frontière mobile et applications. Dissertation. Université de Metz, Institut Supérieur de Génie Mécanique et Productique, 1990.
- [148] Kaiser J-M, Stommel M. Modified mean-field formulations for the improved simulation of short fiber reinforced thermoplastics. *Compos Sci Technol.* 2014;99(0):75-81.
- [149] Batista NL, Olivier P, Bernhart G, Rezende MC, Botelho EC. Correlation between degree of crystallinity, morphology and mechanical properties of PPS/carbon fiber laminates. *Materials Research.* 2016;19:195-201.
- [150] Qin Y, Xu Y, Zhang L, Zheng G, Yan X, Dai K, et al. Interfacial interaction enhancement by shear-induced β -cylindrite in isotactic polypropylene/glass fiber composites. *Polymer.* 2016;100:111-118.
- [151] Novodur P2MC, Datasheet, INEOS Styrolution Europe GmbH, published at: campusplastics.com, 2016.

Étude expérimentale et modélisation micromécanique du comportement viscoélastique des polymères renforcés par fibres courtes avec interphases

Résumé de la thèse en français

Pour l'obtention du titre de :

Docteur de l'Université de Lorraine

Spécialité :

Sciences des Matériaux

Domaine Scientifique :

8 - Département Sciences pour l'ingénieur

Présentée par:

Dipl.-Ing. Marc Max Schöneich

Sarrebruck (Allemagne)

2016

Date de la soutenance : 16 décembre 2016
Lieu de la soutenance : Université de la Sarre, Sarrebruck (Allemagne)

Président du jury allemand : Prof. Dr.-Ing. Dirk Bähre
Président du jury français : Prof. Dr. Stéphane André
Directeur de thèse : Prof. Dr.-Ing. Markus Stommel
Directeur de thèse : Prof. Dr. Stéphane Berbenni
Co-Directeur de thèse : Prof. Dr. Hafid Sabar
Rapporteur : Prof. Dr. Pierre Gilormini
Rapporteur : Prof. Dr.-Ing. Thomas Böhlke
Examineur : Dr.-Ing. Mohammad Zamanzade

Préface

Le présent thèse a été créé au cours de mon activité scientifique dans les années de 2012 à 2016 en doctorat franco-allemand « Cotutelle de thèse » aux instituts suivants:

- « Lehrstuhl für Polymerwerkstoffe » (LPW), Université de la Sarre (Allemagne), 2012 à 2014
- « Laboratoire d'étude des microstructures et de mécanique des matériaux » (LEM3) et « Laboratoire de mécanique Biomécanique Polymère Structures » (LaBPS), Université de Lorraine, 2015
- « Lehrstuhl für Kunststofftechnologie » (LKT), TU Dortmund University (Allemagne), 2016

Dans ce contexte, je tiens à remercier Prof. Dr. Stéphane Berbenni et Prof. Dr. Hafid Sabar pour prendre soin de ce travail par côté Français. Nos discussions communes et enrichissantes ainsi que leur profonde connaissance dans le domaine de la modélisation micromécanique ont influé considérablement sur ce travail. En particulier, l'espace de recherche accordée par mes encadrants concernant le doctorat internationale a permis une excellente coopération entre la France et l'Allemagne.

Je remercie également Prof. Dr. Pierre Gilormini et Prof. Dr. Stéphane André pour l'examen détaillé de mon travail, ainsi que leur présence comme rapporteur et examinateur au cours de la soutenance de thèse.

Le document suivant présente un résumé de la thèse en Français conformément aux modalités contractuelles de la convention de cotutelle de thèse. Toutes les images et équations référencées sont disponibles dans le manuscrit allemand, qui est antéposé à ce résumé. La littérature référencée est présenté dans la bibliographie en chapitre 6.

1 Introduction

Les essais de prototypes coûteux et fastidieux sont aujourd'hui remplacés par des simulations numériques dans le domaine du développement de composants techniques. Même les applications relatives à la sécurité dans les domaines de l'aérospatiale et de l'industrie automobile sont développées au moyen de simulations, virtuellement contrôlées et finalement approuvées pour la fabrication. Il est ici évident que la précision des processus numériques a un impact significatif sur la conception, mais aussi sur la sécurité des différents groupes de produits. Le développement de modèles numériques suit ainsi un objectif : la représentation exacte de la réalité.

Une modélisation micromécanique réaliste permet le pronostic de diverses influences telles que les effets anisotropes ou visqueux sur le comportement mécanique des matériaux. Le comportement mécanique des matériaux à modéliser doit être connu afin d'évaluer la qualité des prévisions d'un modèle micromécanique. Une compréhension profonde de tous les mécanismes micro- et macro-moléculaires est nécessaire à la description des propriétés mécaniques, en particulier en ce qui concerne les matériaux industriels qui sont polyphasés. C'est pour cette raison qu'une vaste caractérisation des matériaux est indispensable pour comprendre les propriétés à modéliser, avant que les simulations numériques ne puissent être mises en œuvre.

Le présent travail porte sur la caractérisation expérimentale et la modélisation micromécanique de matériaux composites renforcés de fibres courtes. Le groupe de matériaux considéré que sont les thermoplastiques renforcés en fibres de verre courtes constitue depuis plusieurs décennies une grande partie des composites utilisés dans le procédé de moulage par injection dans de nombreuses applications [1]. Les applications légères dans l'industrie automobile ou aérospatiale bénéficient en particulier de l'avantage de combiner un matériau de matrice thermoplastique à faible densité et des fibres courtes à haute ténacité. Au niveau macroscopique, l'introduction de fibres courtes dans une matrice en matière plastique provoque une augmentation du module d'Young ainsi qu'une rigidité et une résistance plus élevées [2]. À l'intérieur du composite, les fibres sont responsables de l'absorption et du transfert des contraintes mécaniques. La matrice thermoplastique définit la position géométrique de la fibre et transmet les forces exercées dans les fibres. C'est pour cela qu'une adhérence optimale entre les fibres et la matrice est indispensable. Cette région de la liaison fibre/matrice est appelée interphase [3-5]. Bien que le matériau composite décrit soit utilisé dans diverses applications, l'influence des propriétés microscopiques de l'interphase sur le

comportement effectif (rigidité du composite etc.) n'est pas suffisamment connue. Le manque de données expérimentales sur les propriétés microscopiques de l'interphase dans le cas de thermoplastiques renforcés par des fibres courtes est dû à la résolution jusqu'ici insuffisante des méthodes de mesures mécaniques locales. C'est la raison pour laquelle ni les propriétés géométriques, ni les propriétés mécaniques de l'interphase ne sont disponibles dans les thermoplastiques renforcés par des fibres de verre courtes.

Cette situation est abordée dans le cadre de cette étude. En outre, les propriétés macroscopiques du matériau composite sont tout d'abord caractérisées, et sont en particulier abordées en fonction de la fréquence et de la température. De plus, une nouvelle méthodologie expérimentale est présentée, avec laquelle la véritable dépendance en contrainte et à la déformation peut être expérimentalement déterminée sur des échantillons de tubes renforcés par des fibres unidirectionnelles. Dans le domaine des propriétés microscopiques, la géométrie de l'interphase fibre/matrice est identifiée en premier lieu pour les thermoplastiques renforcés par des fibres de verre courtes. Cette caractérisation des propriétés locales est rendue possible par une technologie « nano-scratch » modifiée.

D'autre part, pour la description réaliste d'un matériau composite, une modélisation micromécanique en deux étapes est développée. Afin de tenir compte autant des propriétés viscoélastiques linéaires anisotropes que de l'influence d'une interphase fibre/matrice, la démarche classique par le modèle de la double inclusion est développée à cet effet dans un modèle de double inclusion reconsidéré (modèle « RDI » pour « Reconsidered Double Inclusion »).

Cependant, avec l'approche micromécanique développée, les propriétés mécaniques propres de l'interphase restent inconnues à ce stade. À ce propos, il est montré que concernant la caractérisation de l'interphase fibre/matrice dans les thermoplastiques renforcés par fibres de verre, une modélisation micromécanique des matériaux ne doit pas faire suite à une caractérisation expérimentale en tant qu'étape indépendante. Concernant la détermination des propriétés inconnues des matériaux, une interaction directe entre la modélisation micromécanique des matériaux et la caractérisation expérimentale est présentée. Cette combinaison entre la modélisation micromécanique et les résultats d'essais expérimentaux permet ainsi une compréhension des propriétés mécaniques de l'interphase qui n'étaient jusqu'ici pas accessibles par les approches expérimentales seules.

2 Etat de l'art sur les polymères renforcés par fibres courtes

L'état de l'art sur les composites thermoplastiques renforcés par fibres courtes est présenté dans la section suivante. Pour ce faire nous aborderons également, en plus des composants principaux que sont les fibres et la matrice, la couche limite fibre/matrice, ainsi que la microstructure composite liée au processus. La caractérisation des paramètres du matériau nécessaires à la modélisation micromécanique s'effectue sur la base des méthodes de mesure des propriétés élastiques-viscoélastiques. Afin de représenter les effets linéaires viscoélastiques déterminés expérimentalement, la démarche de modélisation rhéologique des phases ainsi que la méthodologie d'homogénéisation fibre/matrice sont au centre de la modélisation micromécanique.

2.1 Microstructure

Dans le présent travail, un polytéréphtalate de butylène (PBT) renforcé en fibres de verre courtes de la société Celanese® est étudié. Le PBT est un matériau thermoplastique semi-cristallin qui est utilisé dans une large gamme de composants techniques [6]. Un thermoplastique est constitué d'une liaison unidimensionnelle de chaînes macromoléculaires due aux forces de van-der-Waals et aux liaisons hydrogènes [7]. En comparaison avec les composites thermodurcissables ou avec les élastomères, les chaînes moléculaires ne sont pas reliées les unes aux autres, mais sont uniquement reliées par des forces de liaison secondaires faibles. Si une matière thermoplastique est chauffée, les chaînes moléculaires glissent les unes par rapport aux autres et le thermoplastique se transforme en un état fondu visqueux. Au cours du processus de refroidissement de la masse fondue, la mobilité moléculaire est à nouveau entravée et le thermoplastique se durcit selon une géométrie définie. Ce procédé est réversible, contrairement au cas des élastomères et des matières thermodurcissables.

Au-dessus de la température de fusion, la masse fondue visqueuse de polymère est incorporée aux matériaux de remplissage, aux additifs ou aux matériaux de renforcement au cours du processus de mélange au moyen d'une extrudeuse [14]. Des fibres de verre courtes de type E [15] ont été mélangées, comme matériau de renforcement, au thermoplastique étudié au cours du présent travail. Pour le matériau composite utilisé Celanex® 2300 GV1/20 (PBT-GF20), la proportion en poids des fibres est de 20 %. Ce rapport pondéral peut être converti en une fraction volumique d'environ 11.6 % sur la base de la densité des fibres de 2500 kg/m³ et de la densité du matériau de matrice de 1310 kg/m. Le diamètre des fibres fourni par le fabricant est de 14 µm. Sur la base des images obtenues par micro-tomographie, une longueur moyenne de fibre comprise entre 204 µm et 358 µm est obtenue en fonction de la géométrie de

l'échantillon et des paramètres de fabrication [16]. Avec ces propriétés géométriques, un rapport d'aspect de la longueur de la fibre au diamètre de la fibre entre 15 et 25 a pu être déterminé. Le traitement du PBT-GF20 qui est présenté se fait par le procédé d'injection [17].

2.2 Interphase entre fibre et matrice

Drzal et al. [3] ont étudié en 1983 l'adhérence de divers ensembles (revêtement de la fibre), d'une part avec une matrice en résine époxy et d'autre part avec des fibres de graphite à enrouler. Ici, il est montré que dans les régions de contact de la fibre ou de la matrice avec le revêtement, les propriétés du matériau varient par rapport à celles d'un matériau à phase unique. Cette zone entière, débutant de la matrice modifiée sur le revêtement jusqu'au matériau fibreux à modifier, est désignée sous le terme d'interphase [3]. L'existence de l'interphase pour les thermoplastiques semi-cristallins renforcés en fibres de verre est également prouvée par diverses études de la littérature [26-29]. L'interphase est ici définie comme région transcristalline (TCR), qui est basée sur la densité accrue de sphérolites dans la couche d'interface fibre/matrice [26, 30]. Sur cette base, diverses études ont été effectuées, portant sur l'analyse des causes profondes concernant les interactions matrice, fibres et revêtement [31-35]. En résumé, l'émergence d'une interphase est à expliquer d'après deux mécanismes dominants selon la littérature : tout d'abord, la formation de l'interphase est expliquée grâce aux processus d'inter-diffusion induits au niveau macromoléculaire par des forces thermodynamiques [32]. La deuxième cause de l'interphase est la cristallinité du matériau de la matrice, puisque les structures sphérolitiques montrent une densité plus élevée à l'interface avec le matériau fibreux selon l'illustration 2.1 (page 4) [10, 36]. Sur la figure 2.2 en page 6, la formation de structures cristallines est représentée à titre d'exemple par un polypropylène renforcé de fibres de verre [37] : la fibre, en tant qu'agent de nucléation, provoque dans son environnement immédiat une augmentation de la nucléation, et ainsi la formation d'une zone transcristalline [26, 28, 30]. Par conséquent, les propriétés mécaniques modifiées peuvent être justifiées dans la région de l'interphase par une augmentation de la cristallinité du matériau de la matrice.

La caractérisation de la géométrie de l'interphase dans la zone frontière entre la fibre et la matrice forme la base pour le calcul de la proportion en volume et en masse de l'interphase sur le matériau composite total. En ce qui concerne une description micromécanique, les composites à trois phases sont indispensables pour déterminer la proportion ainsi que les propriétés mécaniques de l'interphase. En utilisant cette information, un modèle de matériau peut être étalonné et utilisé pour la prédiction réaliste de comportement des composants dans

les simulations selon la méthode des éléments finis. Une méthode a été développée sur la base de tentatives d'intrusion instrumentalisées pour étudier la géométrie d'interphase, en particulier pour les petites dimensions de l'ordre du nanomètre. À cet effet, la nanoindentation, qui est à l'origine développée pour la caractérisation des revêtements fins, est appliquée pour identifier l'interphase verre/polymère [48]. Dans ce contexte, le développement des tentatives d'intrusion à la méthodologie « nano-scratch » s'applique particulièrement et de manière variée, puisque l'interphase peut être caractérisée indépendamment de la géométrie du pénétrateur [48-50]. En déplaçant l'échantillon de façon définie, le pénétrateur en question racle le matériau de la matrice jusqu'à la fibre avec une force normale constante. En raison de la force normale constante, le pénétrateur s'introduit plus profondément dans la matrice par rapport à la fibre rigide. Le calcul de l'épaisseur de l'interphase est possible dans le plan de coupe. Ceci est examiné avec l'évaluation du profil de hauteur résultant en fonction du mouvement entre la matrice et les fibres. Depuis des décennies, les thermoplastiques renforcés par fibres de verre courtes, injectés à l'échelle de la grande série industrielle, s'imposent dans le domaine des composants renforcés par fibres [1]. Néanmoins, l'analyse d'échantillons renforcés par fibres de verre courtes n'est pas suffisamment documentée en ce qui concerne l'existence d'une interphase déterminée par nanoindentation [52-54].

En plus des méthodes de caractérisation expérimentale, des modèles de calcul informatisé peuvent être utilisés pour déterminer l'inverse des caractéristiques spécifiques de l'interphase, indépendamment des sources d'erreurs expérimentales [55]. À cet effet, les propriétés mécaniques du matériau de la fibre et de la matrice polymère sont tout d'abord à analyser et à décrire de manière micromécanique.

2.3 Propriétés mécaniques du composite

Les thermoplastiques renforcés en fibre de verre sont qualifiés en fonction de leurs propriétés mécaniques comme inhomogènes et anisotropes. Cela signifie que le comportement mécanique des matériaux composites est dépendant du lieu et de la direction de la contrainte en raison des fibres de renforcement qui sont incorporées dedans. L'anisotropie est due dans ce cas à une orientation de fibre spécifique au composant dans le processus de moulage par injection. Si le composite est chargé dans le sens de la fibre, la résistance, la rigidité et la résistance à la traction augmentent par rapport au matériau de la matrice seule. En cas de charge perpendiculaire au sens de la fibre, le module d'élasticité est augmenté, tandis que la résistance à la traction reste pratiquement inchangée. En raison de ce comportement complexe

du matériau, la matrice polymère constitue le point fort de la modélisation micromécanique. Les propriétés de la matière de matrice thermoplastique sont présentées ci-dessous. L'accent dans ce contexte est mis sur le comportement de déformation viscoélastique linéaire.

L'influence du temps et de la température dans le cadre des propriétés viscoélastiques linéaires permet de conclure que les températures élevées ont un effet analogue sur le comportement mécanique par rapport à des taux d'allongement faibles. Sur la base de cette observation et de l'hypothèse de mécanismes macromoléculaires identiques comme source de la dépendance au temps et à la température, le principe d'équivalence temps-température peut être appliqué [74]. Le comportement du matériau spécifique pour un taux d'allongement et une température donnés est alors reproduit à l'identique en cas d'augmentation de la température ainsi que d'un accroissement équivalent du taux d'allongement. La réponse du matériau est représentée de façon appropriée même en cas de basse température et d'un taux d'allongement réduit. En raison de cette superposition, nous pouvons par exemple déduire le comportement du matériau à basse température et sur de longues périodes grâce à un bref essai à températures élevées. Il est ainsi possible de raccourcir une étude de longue durée en modifiant les conditions de température [56]. À l'inverse, il est possible, à partir d'une mesure à basses températures, de caractériser le comportement d'un matériau pour des taux d'allongement très élevés, comportement inconnu dans le contexte des méthodes de mesure existantes. Afin d'appliquer ces effets, une relation qualitative est donc primordiale entre l'influence du temps et l'influence de la température. La loi d'Arrhenius est utilisée [74] dans ce but : une augmentation de température de 10 K correspond à une réduction par dix du taux d'allongement.

Dans le présent travail, le principe de mesure de l'analyse mécanique dynamique (AMD) est utilisé pour des études expérimentales sur l'équivalence temps-température. En considérant ce principe d'équivalence, le comportement du matériau viscoélastique linéaire peut être représenté sur un domaine temporel ou fréquentiel étendu. Un essai est sollicité pour cela sous contrainte ou déformation constante, de manière analogue aux essais de fluage ou de relaxation. Cette contrainte se produit au cours de l'AMD comme une excitation sinusoïdale dynamique par l'intermédiaire d'un excitateur de vibration.

Étant donné le comportement contrainte-déformation du matériau analysé, un niveau de charge est choisi dans lequel aucun écoulement plastique ou aucun endommagement ne se produit. L'étude du matériau s'effectue donc à charge dans le domaine élastique, ce qui peut permettre ainsi de déduire une caractérisation des propriétés viscoélastiques linéaires. Le

comportement du matériau viscoélastique linéaire est déterminé à partir de la réponse du matériau à l'excitation dynamique. Pour cela, le comportement du matériau est mesuré comme la réponse à la déformation ou à la contrainte par le capteur de force et de déplacement, et l'amplitude ainsi que le déphasage résultants sont alors évalués [75]. Dans le cadre de ce travail, le matériau est soumis à des forces de traction sous la contrainte d'une déformation sinusoïdale. Le déphasage entre la contrainte et la déformation d'un matériau viscoélastique à l'état d'équilibre est illustré à la figure 2.5, page 17, pour une oscillation sinusoïdale.

Les paramètres pour décrire le comportement du matériau viscoélastique sont calculés à partir des valeurs mesurées de l'AMD avec les relations représentées dans les équations (2.2) à (2.5) en page 18 [72]. Le module complexe E^* est calculé à partir des amplitudes de la tension dynamique σ_A et de la déformation dynamique ε_A . En fonction de l'angle de phase, δ le module de stockage E' ainsi que le module de perte E'' représentent les parties réelle et imaginaire du module complexe. Le module de stockage décrit la rigidité du matériau viscoélastique. Le module de perte est une mesure du travail dissipé de manière irréversible pendant le processus de charge et décrit les propriétés des matériaux visqueux. À partir du facteur de perte, $\tan \delta$ est la mesure de la perte d'énergie lors d'une vibration ou lors de l'amortissement mécanique de l'ensemble du système. Pour cette raison, le facteur de perte est également désigné en tant que mesure de la viscoélasticité d'un polymère [56].

Un avantage essentiel des mesures à l'aide de l'AMD est que les paramètres viscoélastiques peuvent être mesurés à partir d'un seul échantillon sur un domaine temporel ou fréquentiel étendu. La fréquence d'excitation et la température ambiante varient pour une amplitude de déformation constante dans un procédé de mesure, de sorte que pour chaque température plusieurs courbes de mesures sont disponibles pour un domaine de fréquence défini. Il en résulte que les valeurs définies dans les équations (2.2) à (2.5) en page 18 peuvent être calculées comme fonction des deux influences/grandeurs. Les courbes maîtresses développées grâce à l'utilisation du principe d'équivalence temps-température de $E'(\omega)$ et $E''(\omega)$ représentent de manière fiable le comportement du matériau viscoélastique sur plusieurs décades fréquentielles [71].

3 Caractérisation expérimentale

La section suivante décrit la caractérisation viscoélastique linéaire macroscopique de PBT-GF20 et les analyses locales dans le domaine de l'interface fibre/matrice. Tout d'abord, les propriétés viscoélastiques linéaires de la matrice polymère et de l'ensemble des composites sont déterminées expérimentalement par AMD. Sur cette base, une technique « nano-scratch » modifiée permet l'identification de l'interphase fibre/matrice et contribue ainsi à la compréhension de la microstructure des polymères renforcés par fibres courtes.

3.1 Viscoélasticité linéaire

À partir des courbes de contrainte-déformation expérimentalement déterminées dans la figure 3.3 (page 32), on détermine le domaine des propriétés linéaires élastiques du matériau composite et du matériau de la matrice. Comme décrit dans la section 2.3, un niveau de charge compris dans le domaine élastique linéaire doit être sélectionné pour caractériser les propriétés viscoélastiques linéaires. Les résultats représentés ci-après concernant les propriétés viscoélastiques linéaires du matériau sont déterminés à partir de forces de traction sous une déformation sinusoïdale. En raison de la charge contrôlée par déformation, on doit définir une limite de déformation à partir du schéma de la figure 3.3 (page 32). Pour une valeur inférieure à 0.5 % de la déformation vraie, nous pouvons utiliser le comportement purement élastique du matériau aussi bien pour le matériau renforcé que pour celui non renforcé.

La détermination du module complexe E^* est réalisée en mesurant l'amplitude de tension et le déphasage résultant, et est délivrée en sortie directement à partir du logiciel de la machine. Ainsi, les paramètres viscoélastiques linéaires du module de stockage et du module de perte peuvent être évalués. L'excitation dynamique est répétée pour différentes fréquences et températures, et le module complexe qui en dépend E^* ainsi que le facteur de pertes $\tan \delta$ sont alors déterminés. Pour décrire le comportement du matériau viscoélastique, un domaine de fréquences allant de 0.5 Hz à 50 Hz et de température de -20 °C à 160 °C est analysé dans la présente étude. Une variation de ces deux facteurs au cours d'un essai est réalisée sur la base d'un balayage température/fréquence. Ici, la plage de fréquence définie est analysée sur la base de cinq mesures par décade pour chaque température. Entre 0.5 Hz et 50 Hz, 11 mesures sont par conséquent effectuées pour chaque température. Avec un incrément de 2 °C, nous obtenons 1003 données de mesure pour décrire le comportement du matériau. Dans les figures 3.5 et 3.6 décrites aux pages 36 et 37, les résultats de l'AMD du module complexe sont

renseignés sur E^* ainsi que sur le facteur de pertes $\tan \delta$ en fonction de la température pour le matériau de matrice PBT et pour le matériau composite PBT-GF20.

La dépendance à la température des mesures dans la figure 3.5 (page 36) est en corrélation avec les effets décrits dans la section 2.3, où une augmentation de rigidité pour des basses températures ainsi qu'un comportement de matériau très ductile pour des hautes températures sont observés. L'influence de la fréquence de charge est particulièrement visible dans la plage de transition vitreuse comprise entre 40 °C et 80 °C : à température constante, le matériau se comporte de manière plus rigide pour les hautes fréquences en raison des mouvements réduits de la chaîne moléculaire. Le facteur de perte $\tan \delta$, représenté dans la figure 3.6 (page 37), est utilisé selon la définition dans l'équation (2.5), page 18, en tant que mesure de la perte d'énergie sur la base de l'énergie récupérable [75]. Le maximum de dissipation d'énergie est détecté dans la plage de la transition vitreuse. Un module de perte élevé caractérise dans ce domaine le maximum de l'amortissement mécanique et du frottement interne en raison des mouvements moléculaires. Au cours du ramollissement de la matière thermoplastique dans la phase de transition vitreuse, les chaînes moléculaires commencent à suivre l'oscillation donnée. Cependant, ceci est seulement possible sous une grande friction interne, qui chute en cas de nouvelle augmentation de la température en raison de la mobilité moléculaire accrue. La valeur maximale du facteur de perte peut être utilisée pour caractériser la température de transition vitreuse spécifique [72]. La température de transition vitreuse déterminée dans la figure 3.6 de 60 °C est compatible avec les données du constructeur [118]. En outre, à la figure 3.6, les différences de propriétés viscoélastiques entre la matrice et les matériaux composites sont visibles. La valeur maximale du facteur de perte de PBT-GF20 est la moitié de la valeur du PBT. Le matériau composite a ainsi une viscosité diminuée avec une dissipation d'énergie plus faible dans la région de transition vitreuse due aux fibres de renforcement élastiques.

3.2 Identification de l'interphase entre fibre et matrice

La méthode « nano-scratch » résumée dans la section 2.2 fournit une précision suffisante pour la caractérisation de l'épaisseur de l'interphase. En raison de la grande différence de rigidité entre fibre et matrice, cette méthode n'est cependant pas applicable pour le PBT-GF20. Par conséquent, l'essai « nano-scratch » continue à être développé en ce qui concerne l'utilisation de thermoplastiques renforcés par fibres de verre courtes. La procédure expérimentale est expliquée ci-dessous en utilisant la réalisation de l'essai ainsi que la présentation et la discussion des résultats.

La caractérisation expérimentale d'une interphase a été réalisée par Hodzic et al. [49] en évaluant la profondeur de pénétration en fonction du mouvement pour les essais de « nano-scratch ». Dans le présent travail, cette méthodologie sera développée sur la base de mesures de la force normale appliquée pour une profondeur de pénétration constante du pénétrateur. Cette approche présente deux avantages :

1. Moins d'accumulation de matière (pile-up) : les thermoplastiques renforcés par fibres de verre courtes montrent une forte variation de la dureté de surface entre les fibres et la matrice. Dans le cas d'une force normale constante, la charge sélectionnée sur la pointe du pénétrateur doit être ajustée à la dureté de la fibre pour permettre une profondeur de pénétration suffisante du pénétrateur. Le matériau tendre de matrice est fortement déformé par cette force normale choisie en comparaison de la fibre de verre, de sorte qu'un essai « nano-scratch » produit une érosion élevée de la surface dans la zone de la matrice. Une accumulation marquée de matière modifie la profondeur de pénétration mesurée et influence ainsi la résolution de l'épaisseur de l'interphase identifiée [52]. Ce problème est illustré par un essai préalable avec une force normale constante sur la figure 3.13 (a) en page 44. Contrairement à cela, pour une érosion de matière élevée dans la zone de la matrice, une épaisseur de pénétration non mesurable est observée sur la surface de la fibre de verre. La méthode de mesure présentée avec une profondeur de pénétration constante permet en revanche une régulation de la force normale en fonction de la dureté de surface. Une profondeur de pénétration suffisante du pénétrateur est ainsi obtenue sur la fibre de verre, tout en réduisant l'accumulation de matière de la matrice.

2. Aucune influence de la géométrie du pénétrateur : des études préliminaires confirment un impact significatif de la géométrie du pénétrateur sur les résultats des expériences de « nano-scratch » [50, 54]. Dans ce cas, une attention particulière est apportée au calcul de la variation de surface de contact du pénétrateur avec la surface du matériau en raison des différentes profondeurs de pénétration. Les angles de la pointe du pénétrateur nécessaires pour cela sont à nouveau à déterminer avant chaque série d'essais puisqu'il existe une usure du pénétrateur due aux frottements. Par conséquent, la géométrie de la pointe du pénétrateur représente une autre source d'erreur dans la détermination de l'épaisseur de l'interphase. La méthodologie « nano-scratch » développée nécessite une profondeur de pénétration constante tout le long du déplacement. Par conséquent, il y a au cours de la procédure expérimentale une zone de contact permanente du pénétrateur avec la surface de l'échantillon, ce qui permet d'exclure l'influence de la géométrie du pénétrateur sur les données de mesures.

Les essais « nano-scratch » réalisés sont représentés de manière exemplaire en figure 3.13 (b) pour une fibre dans le plan de coupe (page 44). À cet égard, l'échantillon est tourné d'un angle de 45° sur la table tournante après chaque mesure, de sorte que, pour chaque fibre, huit valeurs de l'épaisseur de l'interphase peuvent être évaluées. Pour la confirmation statistique des résultats des mesures, 40 essais de nano-scratch ont été effectués sur cinq fibres.

L'évaluation de l'augmentation de la courbe des forces normales mesurées est adaptée selon la procédure de Hodzic et al. [49] pour les résultats présents. Pour contrôler une profondeur de pénétration définie, une augmentation de la force normale nécessaire est mesurée en raison des différentes propriétés mécaniques de la matrice et des fibres. Un profil représentatif de la force normale en fonction du mouvement est représenté sur le graphique 3.14 en page 45. Si une liaison directe entre fibre et matrice sans interphase existe dans le matériau composite étudié, une augmentation constante des valeurs mesurées est identifiée. Les résultats de mesure du PBT-GF20 prouvent différentes augmentations au niveau de la transition de la force normale entre la matrice et la fibre, qui relèvent de l'existence d'une couche intermédiaire ayant des propriétés mécaniques modifiées. L'évaluation de ces augmentations en fonction du déplacement du pénétrateur permet une conclusion sur la propagation géométrique de l'interphase. La caractérisation géométrique illustrée en figure 3.14 (page 45) de l'épaisseur de la couche d'interphase montre la division en deux zones représentatives. L'interaction du revêtement avec le matériau de la matrice provoque le développement d'une interphase tendre, alors qu'une couche intermédiaire plus dure est détectée dans la proximité de la fibre. Avec ces résultats expérimentaux, l'épaisseur de la couche d'interphase fibre/matrice dans PBT-GF20 peut être caractérisée comme un total de deux domaines identifiés. Ainsi, pour les valeurs mesurées en figure 3.14, nous obtenons une épaisseur d'interphase de $0.68 \mu\text{m}$.

L'épaisseur moyenne de l'interphase de tous les essais est déterminée égale à $0.652 \mu\text{m}$, ce qui permet un calcul des fractions massique et volumique de l'interphase dans l'ensemble du matériau composite PBT-GF20. Avec un rayon de fibre de $7 \mu\text{m}$ et l'épaisseur moyenne d'interphase, une fraction volumique de 16.3 % de l'interphase peut être calculée sur une fibre. Avec une densité donnée de 1000 kg/m^3 dans le domaine des liaisons fibre-matrice d'après Petersen et al. [21], il résulte une fraction massique de 7.2 %. Pour calculer le pourcentage de l'interphase du matériau composite total, la loi des mélanges est appliquée. Pour cela, deux hypothèses doivent être formulées : en premier lieu, seule une géométrie de fibre cylindrique est prise en compte. En second lieu, nous considérons une formation homogène de l'interphase pour l'ensemble de la fibre de verre en raison des résultats de la figure 3.15 (page

46) et 3.17 (page 48). Nous obtenons ainsi une fraction massique de l'interphase en PBT-GF20 de 1.3 % et une fraction volumique de 2.0 %.

Avec les résultats de l'essai précédent, l'existence d'une interphase fibre/matrice dans le matériau composite PBT-GF20 est validée. Il reste à vérifier en quoi l'épaisseur de couche déterminée correspond exclusivement au revêtement appliqué ou en quoi les mécanismes explicités dans la section 2.2 provoquent une interphase modifiée. Des essais de calcination peuvent être utilisés [21, 22] pour déterminer la fraction en masse du revêtement d'une fibre de verre. Des essais standardisés de calcination [127, 128] de fibres de verre enroulées sans matière de matrice ont été effectués dans le cadre du présent travail à 625 °C avec un temps d'expérimentation de 3 heures. En raison de la différence qui a été déterminée, la fraction massique et donc l'épaisseur du revêtement peuvent être déterminées expérimentalement sur une fibre de verre. En tenant compte des hypothèses géométriques, l'épaisseur calculée du revêtement de la fibre est de 0.063 μm , et donc moins d'un dixième de l'interphase identifiée. En conclusion, le revêtement de la fibre ne peut pas être assimilé à l'interphase fibre/matrice formée dans le PBT-GF20 étudié.

En résumé, l'interphase fibre/matrice est identifiée avec une épaisseur de couche moyenne de 0.652 μm et une fraction volumique de 2.0 % du matériau composite total grâce à la méthodologie « nano-scratch » développée. Ainsi, le PBT-GF20 considéré est à décrire comme un matériau composite à trois phases, pour lequel l'influence de l'interphase sur le comportement mécanique du matériau composite est à considérer dans la modélisation micromécanique.

4 Modélisation micromécanique

Sur la base des résultats expérimentaux ci-dessus, une approche micromécanique a été développée dans la thèse afin de prendre en compte à la fois les propriétés anisotropes, viscoélastiques linéaires ainsi que l'influence d'une interphase fibre/matrice pour les matériaux composites renforcés par des fibres courtes. À la lumière des méthodes d'homogénéisation introduites par la suite, une approche en deux étapes sera développée dans le cadre du présent ouvrage. Dans la première étape, un modèle modifié de la Double Inclusion (DI) d'après Aboutajeddine et al. [96] est repris et étendu pour décrire des matériaux composites à trois phases viscoélastiques. Sur cette base, le calcul des modules viscoélastiques effectifs du composite est effectué selon le schéma d'homogénéisation de Mori-Tanaka dans une deuxième étape [82]. Cette homogénéisation classique est ici reformulée pour déterminer les tenseurs de localisation (ou concentration) dans la fibre, l'interphase et la matrice. L'approche en deux étapes présentée est ensuite évaluée aussi bien sur la base de modèles micromécaniques existants que sur celle des résultats expérimentaux [112].

4.1 Homogénéisation des composites à fibres courtes

Comme expliqué à la section 2.3, une matière thermoplastique renforcée par des fibres courtes est inhomogène et possède des propriétés anisotropes. Des méthodes d'homogénéisation micromécaniques à partir desquelles l'anisotropie est prise en compte, sont développées pour calculer le comportement macroscopique du composite. Une illustration des différentes approches d'homogénéisation de base selon Reuss et Voigt [79, 80], Eshelby [81] et Mori-Tanaka [82], ainsi que de l'approche classique autocohérente [83] a été résumée par les ouvrages de Kaiser [16] et Bornert et al. [84]. Sur la base de ces méthodes d'homogénéisation, différents modèles peuvent être appliqués pour décrire des composites multiphasés en tenant compte d'une matrice et d'une interphase viscoélastiques et d'une topologie composite à inclusions enrobées définie au préalable.

Une description micromécanique globale de composites à inclusions enrobées multiphasés au moyen d'une modélisation analytique a été présentée par Hervé et Zaoui [85, 86]. Celle-ci est basée sur le modèle des sphères composites développé par Hashin [87] et sur la détermination du comportement élastique effectif d'après le modèle d'autocohérent généralisé de Christensen et al. [88]. Hervé et Zaoui ont décrit un matériau composite constitué d'une phase de matrice avec des inclusions composites sphériques à enrobages sphériques, qui à son tour est entouré par un milieu homogène équivalent. Le module de compression ou de cisaillement

macroscopique est déterminé avec un comportement isotrope de chaque phase et pour des inclusions sphériques [85] ou cylindriques [86].

En plus des solutions analytiques, un schéma d'homogénéisation de type Mori-Tanaka [82] est utilisée pour l'homogénéisation des composites à fibres. De manière indépendante, Benveniste et al. [89] ont calculé les champs de contraintes dans des composites à fibres recouvertes d'enrobages. En raison de la modification de l'approche classique de Mori-Tanaka, le revêtement de la fibre peut être considéré comme une phase indépendante avec son propre comportement mécanique dans la description du comportement effectif d'un matériau [89].

Hori et Nemat-Nasser [90] ont introduit le modèle à double-inclusion (DI) pour tenir compte des inclusions enrobées d'une géométrie ellipsoïde quelconque dans un milieu anisotrope de référence. En appliquant des contraintes ou des déformations macroscopiques éloignées, les champs obtenus localement aussi bien dans l'inclusion que dans le revêtement peuvent être calculés de manière analytique à partir de tenseurs de localisation de la déformation.

Une reformulation du modèle DI classique pour un matériau composite à deux phases est décrite par Aboutajeddine et al. [96]. Ici, l'inclusion d'une phase matrice et d'un milieu de référence est prise en compte de manière similaire au modèle DI. Le milieu homogène de référence ne constitue pas une troisième phase, car il est exclusivement utilisé pour décrire les contraintes ou les déformations macroscopiques. D'après Aboutajeddine et al. [96], la solution du tenseur de localisation de déformation peut tout d'abord être déterminée analytiquement avec précision dans l'inclusion avec la solution classique d'Eshelby [81]. Par la suite, l'interaction des inclusions avec le matériau environnant est décrite sur la base de l'hypothèse que le milieu homogène de référence présente les propriétés mécaniques du matériau environnant. Avec cette simplification, la description supplémentaire du tenseur de localisation entre le milieu homogène de référence et l'inclusion est supprimée, l'inclusion interagit exclusivement avec la phase adjacente. Il ne reste ainsi comme interaction qu'un tenseur de localisation entre l'inclusion et la phase enrobant l'inclusion (revêtement). Cette opération permet d'augmenter les capacités prédictives du modèle par rapport au modèle classique DI [96]. Cette approche améliorée DI a été aussi développée par Dinzart et al. [97] pour les composites poly-phasés élastiques. Un modèle auto-cohérent pour $n+1$ phases basé sur l'approche de Aboutajeddine et al. a été développé à cet effet en utilisant l'approche de modèle aux inclusions multi-enrobées (MI-modèle « multi-coated inclusions » en anglais) [97]. Il est montré que la description du module élastique effectif de compressibilité est

identique à celle des solutions analytiques. De manière similaire au modèle de DI avancé, les résultats du modèle MI présentés par rapport à différents contrastes de phase, aux fractions volumiques et aux rapports d'aspect proposent une prédiction améliorée par rapport au modèle classique MI [97]. L'effet des interphases au niveau des interfaces peut être présenté sur une base micromécanique également en combinant les opérateurs interfaciaux de Hill [98-100] avec l'application des fonctions de Green [101-103]. Ces solutions ont été ensuite étendues pour décrire les composites élastiques avec des inclusions enrobées multiples par Lipinski et al. [104], et par Berbenni et al. [105] en incorporant les déformations thermiques (ou « eigenstrains »).

Toutes les méthodes micromécaniques décrites précédemment pour l'homogénéisation d'un composite multiphasique sont applicables uniquement pour décrire les propriétés linéaires élastiques des différentes phases. L'influence d'une interphase viscoélastique dans un composite renforcé par des fibres longues unidirectionnelles a été étudiée dans une étude précédente de Hashin [106]. Il est à noter ici que les propriétés viscoélastiques de l'interphase affectent le comportement effectif du matériau composite, en particulier en cas de chargements axiaux. Les effets observés sont discutés, mais sans tenir compte des effets de la température. Dans une étude réalisée par Li et Weng [107], le comportement de relaxation et de fluage est étudié au regard de l'influence de l'interphase dans un matériau composite à base de fibres. En utilisant le modèle d'assemblage composite de cylindres de Hashin et Rosen [108], il a été démontré que le comportement de relaxation et de fluage du matériau composite est fortement dépendant de la fraction volumique de l'interphase qui repose sur une couche intermédiaire viscoélastique. Wei et Huang [109] ont réalisé également des études de relaxation et d'atténuation sur les composites renforcés de particules avec une interphase viscoélastique. Il est observé ici que la viscosité de l'interphase influence le comportement des matériaux principalement dans le domaine des basses fréquences. La description, fonction de la fréquence, de l'influence d'une interphase viscoélastique est également réalisée dans une étude réalisée par Fisher et Brinson [39] pour des composites unidirectionnels renforcés par des fibres longues. Le comportement effectif du matériau est modélisé au moyen d'une extension de l'approche de Benveniste et al. [89] et comparé avec le modèle de Mori-Tanaka. En outre, une simulation par éléments finis à deux dimensions montre qu'une prise en compte de l'interphase est nécessaire à la représentation réaliste du comportement macroscopique des matériaux composites dans l'analyse reportée dans [39]. Basé sur ce principe, Friebel et al. [110] utilisent une méthode d'homogénéisation en deux étapes pour la description des composites à fibres avec interphase. Dans une première étape, la fibre est homogénéisée avec

l'interphase environnante d'après Hori et Nemat-Nasser [111]. Le comportement viscoélastique effectif du composite est ensuite déterminé en se basant sur le modèle classique DI et sur Mori-Tanaka, et offre des résultats cohérents en comparaison à la méthodologie de Aboutajeddine et al.

Le présent travail considère les avantages d'une homogénéisation en deux étapes dans le contexte des approches proposées pour l'homogénéisation de composites multiphasés linéaires viscoélastiques. Un modèle reconsidéré de double inclusion (RDI) est développé sur la base du modèle DI développé par Aboutajeddine et al. [96], qui permet à la fois l'intégration de la géométrie d'interphase définie expérimentalement, et la prise en compte des propriétés linéaires viscoélastiques d'un matériau hétérogène contenant 3 phases : les inclusions élastiques, la matrice viscoélastique et les interphases viscoélastiques [112]. À la fois, la détermination expérimentale d'une interphase fibre/matrice et la caractérisation des propriétés viscoélastiques linéaires d'un thermoplastique renforcé en fibres courtes PBT-GF20 peuvent être utilisées à cet effet.

4.2 Résumé de la modélisation micromécanique

Dans le cadre du présent travail, le modèle DI modifié d'Aboutajeddine et al. [96] est repris et étendu pour décrire les composites viscoélastiques linéaires avec interphases. Cette démarche mise en place par Aboutajeddine et al. [96] est justifiée par la définition de l'enrobage en tant que support de référence pour définir le tenseur de localisation de la déformation associé. La motivation est ici une bonne description mécanique de la structure géométrique du matériau composite, pour lequel l'inclusion est entourée exclusivement par l'enrobage et ne possède donc aucun contact avec le matériau de la matrice. La méthode classique d'homogénéisation de Mori-Tanaka est de plus étendue à un composite à « 3 phases » avec inclusions enrobées. Cette approche holistique micromécanique est qualifiée de modèle DI reconsidéré (RDI). Le modèle RDI est formulé avec le principe de correspondance en utilisant la transformation de Laplace-Carson entièrement dans le domaine fréquentiel afin de tenir compte des effets linéaires-viscoélastiques. En plus du modèle RDI, les tenseurs de concentration du modèle classique DI sont en outre mis en œuvre d'après Hori et Nemat-Nasser [90] et décrits avec la démarche d'homogénéisation identique pour le comparer au présent modèle RDI. Les deux approches micromécaniques sont appliquées pour calculer le comportement viscoélastique effectif d'un composite à trois phases constitué d'inclusions avec enrobage qui sont incorporées dans la phase matrice. Les propriétés locales des phases individuelles sont prises comme isotropes et viscoélastiques linéaires.

Le modèle RDI a été tout d'abord évalué, en comparaison au modèle DI, pour le cas particulier des inclusions et enrobages sphériques au moyen de la solution de référence analytique d'après Hervé et Zaoui [138]. Sur la base des figures 4.4 à 4.7 (page 66 à 69), il est visible que l'approche développée RDI fournit une précision améliorée par rapport au modèle DI. Il convient à cet égard de souligner que le calcul du module de compressibilité effectif dans le modèle RDI correspond exactement au modèle de référence pour toute fraction volumique f^{DI} . En outre, le module de cisaillement effectif peut être calculé dans le cas du modèle RDI et est en bon accord avec le modèle de référence, alors que, pour des fractions volumiques f^{DI} , le modèle DI connaît des écarts importants.

Sur la base de la validation réussie du modèle RDI au moyen de modèles micromécaniques, l'approche RDI et le modèle de référence sont appliqués pour décrire des composites réels, viscoélastiques linéaires avec interphases. Les propriétés mécaniques du composite calculées dans ce cas sont comparées aux résultats expérimentaux de caoutchoucs styrène-butadiène contenant de la suie. Ces composites hétérogènes sont d'après Diani et al. [139] décrits comme un matériau à trois phases avec des enrobages sphériques, une interphase et une matrice en élastomère pur. Le comportement viscoélastique linéaire du composite, qui est caractérisé expérimentalement, est représenté à la figure 4.9, pages 73/74, en comparaison avec les propriétés des matériaux composites prédites par le présent modèle RDI. Dans la figure 4.9, les paramètres viscoélastiques linéaires calculés sur la base du modèle de référence ainsi que sur celle du modèle RDI présentent une correspondance exacte, quelle que soit la fraction de volume considérée et ce sur tout le domaine de fréquences. Ce résultat est considéré comme une validation des résultats représentés dans les figures 4.4 à 4.7 (pages 66 à 69). Néanmoins, une influence de la fraction volumique est clairement identifiée sur la précision de la prédiction des résultats expérimentaux à la figure 4.9. Pour un petit pourcentage de matériau de remplissage avec l'interphase du matériau M5 ($f^{DI} = 0.08$), le module de stockage peut être représenté indépendamment de la fréquence avec une grande précision pour les deux modèles. En outre, le module de perte est suffisamment approximé, tout particulièrement dans une plage de fréquences comprises entre 10^1 Hz et 10^6 Hz. Les écarts pour les fréquences basses ou très élevées sont principalement dus aux coefficients de Prony du matériau de la matrice, étant donné que des écarts identiques sont calculés pour le module de perte à la figure 4.8 (page 72). Le composite M30 présente $f^{DI} = 0.39$ qui est considéré ici comme la limite supérieure de la fraction volumique utilisable pour le schéma d'homogénéisation de type Mori-Tanaka. Ici, une faible précision de prédiction des approches micromécaniques utilisées est identifiée, en particulier en ce qui concerne les basses

fréquences. Une illustration des résultats de mesure avec une précision analogue au matériau M5 est cependant atteinte pour des fréquences supérieures à 10^3 Hz.

En résumé, une augmentation de la fraction volumique de DI au moyen des modèles de d'homogénéisation appliqués conduit à une sous-estimation du module complexe. Toutefois les données obtenues expérimentalement et numériquement convergent pour des fractions volumiques élevées dans la gamme de fréquences à partir de 10^3 Hz. C'est pour cette raison que le modèle RDI développé est utilisable pour des matériaux composites avec un pourcentage en volume équivalent au matériau M30 appliqué. Les paramètres des matériaux f^C et x sont à prendre en considération pour optimiser les résultats numériques dans le cas de fractions de volume élevées > 30 %. Ces paramètres introduits par Diani et al. [139] selon l'équation (4.53) en page 71 avaient été ajustés dans l'étude mentionnée pour calibrer un modèle de matériau auto-cohérent « 4-phases » établi selon Maurer [143]. Il est ainsi possible que les valeurs données de f^C et x ne représentent pas un choix optimal pour la mise en œuvre du modèle de DI étendu avec l'homogénéisation de Mori-Tanaka. En ce qui concerne la définition du module complexe de l'interphase dans l'équation (4.53), le paramètre x est identifié en particulier comme étant un facteur déterminant pour augmenter les propriétés de l'interphase dans la zone des basses fréquences. Dans le présent travail, les valeurs optimisées des paramètres du matériau f^C et x sont inchangées par rapport à Diani et al. afin de permettre une validation de la méthodologie RDI sans une nouvelle adaptation des paramètres. On souligne grâce à la figure 4.9 en pages 73/74 qu'une bonne précision de prévision du modèle RDI est atteinte même sans une adaptation des paramètres du matériau qui ont été repris de la publication Diani et al. [139]. En conséquence, le modèle développé RDI, en plus de la comparaison avec des modèles micromécaniques, peut être validé pour décrire des résultats viscoélastiques linéaires de l'AMD pour des matériaux composites avec interphases. L'avantage du modèle RDI développé par rapport au modèle de référence analytique selon Hervé et al. [138] est l'application du modèle RDI aux composites sans limitation à une géométrie sphérique de matière de remplissage ou d'interphase. Ainsi, le comportement d'un matériau anisotrope viscoélastique linéaire d'un thermoplastique renforcé en fibres de verre courtes avec une interphase fibre/matrice peut aussi être représenté en utilisant le modèle RDI développé dans cette thèse.

5 Comportement viscoélastique linéaire des composites à fibres courtes avec interphases

L'influence d'une interphase fibre/matrice sur les propriétés mécaniques macroscopiques d'un matériau composite est difficile à estimer. L'importance d'une interphase microscopique dans les thermoplastiques renforcés par des fibres de verre courtes ne peut pas être quantifiée directement, en particulier à cause du manque d'informations concernant les propriétés mécaniques locales. Dans la section suivante, une combinaison entre la modélisation micromécanique et la caractérisation expérimentale est présentée dans le but de déterminer l'influence de l'interphase fibre/matrice sur les propriétés viscoélastiques linéaires du composite. Le modèle RDI précédemment introduit est ici calibré à l'aide des résultats expérimentaux de la section 3 pour le matériau composite renforcé en fibres courtes PBT-GF20 avec une matrice linéaire viscoélastique ainsi que pour des inclusions ellipsoïdales avec interphases homothétiques.

5.1 Modèle RDI pour la description des propriétés effectives du composite

À partir de la caractérisation du matériau composite PBT-GF20 représentée expérimentalement dans la section 3, les paramètres de matériau isotrope sont présentés dans le tableau 5.1 pour étalonner le modèle RDI. Les coefficients de Poisson de la matrice du PBT et des fibres de verre seront choisis comme dans une étude de Kaiser et al. [148] pour le ce même composite. En plus du simple module d'élasticité représenté E_I (i.e. module d'Young), on note dans cette étude $\hat{\mathbf{C}}^I$ le tenseur des modules élastiques des fibres de verre. La donnée du fabricant sur la proportion en poids des fibres de verre de 20 % [117] est examinée et validée par des tests de calcination équivalents à ceux de la section 3.2. Par conséquent, la fraction volumique f^I des fibres de verre dans le PBT-GF20 peut être calculée par le pourcentage en poids donné de 11.6 %. La géométrie des fibres de verre courtes est décrite avec un rapport d'aspect de la longueur de la fibre au diamètre de la fibre. Cette valeur est déterminée en tenant compte d'essais de calcination des éprouvettes AMD. En analysant les fibres restantes après calcination par microscopie optique, une longueur moyenne de 143.4 μm est déterminée. Ensuite, un aspect ratio de 10.2 est calculé et introduit dans le modèle RDI pour calculer le comportement effectif du composite.

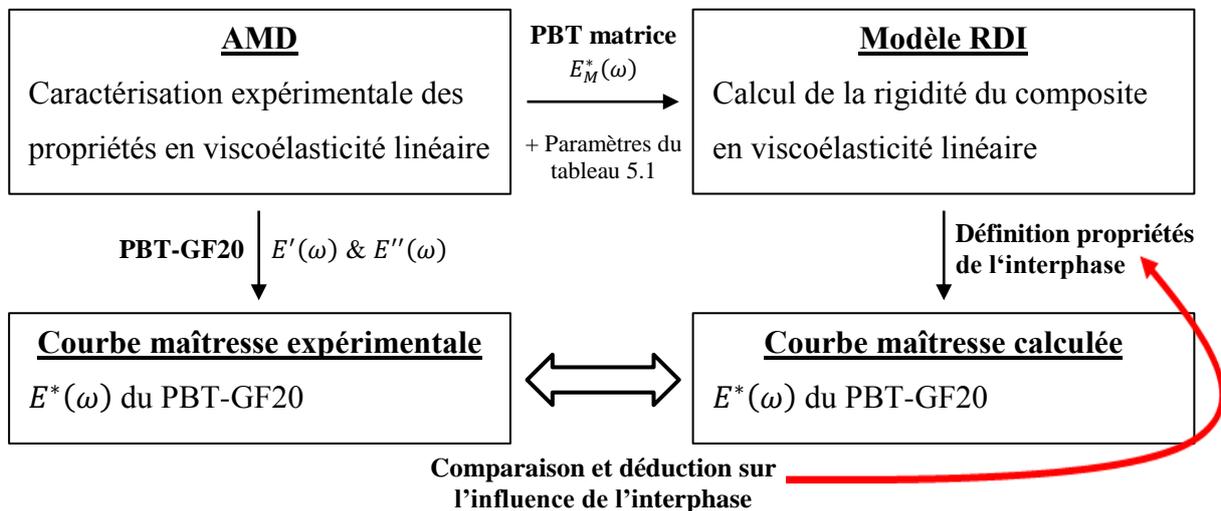
Le module complexe du matériau de la matrice est réalisé en utilisant les valeurs de mesure de l'AMD dans la figure 3.5 au niveau de la page 36. À partir des données expérimentales, une courbe de référence est créée au moyen du principe d'équivalence temps-température et le parcours dépendant de la fréquence est intégré dans le modèle RDI. La prise en considération

des propriétés viscoélastiques linéaires peut s'effectuer soit pour des points d'appui définis de l'évolution de la fréquence, soit sur toute la plage de fréquences au moyen des éléments de Prony selon l'équation (2.12) en page 21. Dans le cadre de la présente étude, deux méthodes sont prises en compte dans le code MATLAB[®] développée.

La fraction volumique de la matrice est calculée avec $f^M = 1 - f^I - f^C$. La fraction volumique de l'interphase fibre/matrice f^C est définie par la méthodologie « nano-scratch ». Les propriétés mécaniques de l'interphase identifiée ne sont pas connues contrairement à celles de la matrice et des fibres à partir des mesures et des valeurs de la littérature. C'est pour cela que des propriétés mécaniques différentes de l'interphase sont sélectionnées et leur impact sur le comportement viscoélastique effectif calculé du composite est examiné dans la section suivante.

5.2 Identification inverse des propriétés de l'interphase

Grâce au calibrage du modèle RDI basé sur les paramètres matériels du PBT-GF20 considéré dans le tableau 5.1, les modules viscoélastiques effectifs du composite peuvent être calculés en fonction des paramètres de l'interphase. En se fondant sur ce principe, une méthode inverse pour l'identification de l'influence de l'interphase sur le comportement viscoélastique linéaire du composite PBT-GF20 est développée et représentée sur la figure suivante.



Méthode inverse pour déterminer l'influence des propriétés de l'interphase sur le comportement effectif en viscoélasticité linéaire du composite PBT-GF20

Le point de départ de l'approche représentée est la détermination expérimentale des propriétés viscoélastiques linéaires en utilisant l'AMD pour la matrice PBT ainsi que pour le matériau composite PBT-GF20. À partir des modules déterminés dépendants de la fréquence $E'(\omega)$ et $E''(\omega)$ de PBT et PBT-GF20, les courbes maîtresses du module complexe $E^*(\omega)$ sont

réalisées d'après la section 3.2 pour les deux matériaux. Les modules complexes de la matrice sont utilisés avec les paramètres matériaux du tableau 5.1 pour étalonner le modèle RDI. À cause de l'influence de l'interphase, diverses courbes maîtresses du comportement effectif viscoélastique linéaire du matériau PBT-GF20 $E^*(\omega)$ sont calculées avec le modèle RDI. Cette dépendance en fréquence du matériau composite peut être déterminée en parallèle à partir des résultats expérimentaux de l'AMD. Une référence du comportement réel du matériau avec interphase reste ainsi disponible pour être représentée à partir du modèle RDI.

En premier lieu, le module complexe du matériau composite sans interphase est calculé avec le modèle RDI comme valeur initiale et représenté sur la figure 5.6. Dans ce contexte, les propriétés mécaniques de l'interphase implémentées dans le modèle RDI sont les mêmes que la matrice. Le comportement effectif calculé du composite est représenté sous forme de la matrice des modules élastiques symboliques complexes dans les équations (5.6) et (5.7), où seuls les composants non nuls sont représentés. À titre de comparaison avec les résultats expérimentaux de l'AMD sous une contrainte de traction dans la direction longitudinale selon la figure 3.4 (page 34), le tenseur $\hat{\mathbf{C}}^{eff}(\omega)$ est inversé. Ainsi, $\hat{\mathbf{S}}^{eff}(\omega) = (\hat{\mathbf{C}}^{eff}(\omega))^{-1}$ et le module complexe du matériau composite dans le sens des fibres est $E^*(\omega) = 1/S_{11}$ qui peut être calculé avec la matrice d'élasticité précédemment développée.

Toutes les valeurs de mesure expérimentales indiquées sont déterminées selon la méthode de mesure de l'AMD d'un balayage température/fréquence qui a été expliquée dans la section 3.2, dans une zone comprise entre $-20\text{ }^\circ\text{C}$ et $160\text{ }^\circ\text{C}$ ainsi que de 0.5 Hz à 50 Hz. Une température de référence de $24\text{ }^\circ\text{C}$ est utilisée pour représenter le comportement du matériau viscoélastique linéaire en utilisant le principe d'équivalence temps/température à température ambiante.

En comparant modèle et expérience, la figure 5.6 illustre une différence significative entre les modules complexes de PBT-GF20 expérimental et calculé pour $E_C^*(\omega) = E_M^*(\omega)$. Un écart élevé de la solution numérique obtenue par la modélisation micromécanique RDI est obtenu par rapport aux mesures expérimentales de PBT-GF20 surtout pour les basses fréquences. En outre, l'augmentation de la courbe expérimentale dans la partie vitreuse du matériau ne peut pas être prise en considération et le module à haute fréquence est légèrement sous-estimé.

Ce manque de précision de la prédiction ne peut être justifiée par les relations micromécaniques du modèle RDI, car celles-ci ont été vérifiées et validées dans la section précédente pour les fractions de volume des inclusions allant jusqu'à 39 %. Dans la présente

application de PBT-GF20, une fraction volumique de l'interphase de 2 % et de la fibre de 11.6 % est considérée.

Dans ce contexte, l'importance de l'interphase est examinée comme un facteur influant d'amélioration de la précision de la prédiction en comparaison à des propriétés expérimentales et calculées des composites. Pour cela, la méthode inverse décrit précédemment est ensuite réalisé par une définition de l'interphase en ce qui concerne deux aspects :

1. *la modification des propriétés mécaniques de l'interphase*
2. *l'influence de l'interphase sur la cristallinité totale du matériau de matrice*

1. *La modification des propriétés mécaniques de l'interphase* : étant donné que les propriétés mécaniques de l'interphase ne sont pas connues, deux hypothèses pour décrire l'interphase sont ici évaluées. Tout d'abord, d'après Diani et al. [139], le comportement viscoélastique linéaire est étudié en fonction de celui de la matrice. C'est pour cela que le rapport décrit dans l'équation (4.53) en page 71 entre les paramètres de la matrice et ceux de l'interphase est introduit, et le module complexe de l'interphase $E_C^*(\omega)$ est calculé en fonction du facteur α . Le comportement viscoélastique linéaire résultant de l'interphase est appliqué à la figure 5.7 pour les trois facteurs différents. Par la sélection de α , la dépendance à la fréquence peut être modifiée de manière significative, en particulier pour les basses fréquences. Les propriétés mécaniques de l'interphase illustrées à la figure 5.7 sont implémentées dans le présent modèle RDI en fonction du facteur α et le comportement effectif calculé du composite est comparé avec les résultats expérimentaux de l'AMD, de manière analogue à la figure 5.6.

Avec les propriétés mécaniques de l'interphase représentées sur la figure 5.7, le comportement effectif du composite est à nouveau calculé mais sans une amélioration de la précision de prédiction par rapport aux mesures de l'AMD. Indépendamment du facteur α utilisé, aucune influence du comportement de l'interphase dépendant de la fréquence sur le comportement effectif calculé du composite n'a pu être mis en évidence. Ceci est justifié par le fait que l'interphase, avec 2 % de fraction volumique et des propriétés légèrement modifiées par rapport à la phase matrice, n'influence que peu le module complexe du composite par biais du modèle RDI. Une meilleure précision de prédiction ne peut pas non plus être atteinte pour les hautes fréquences, étant donné que dans cette région l'interphase présente, avec l'équation (4.53), des propriétés matériaux identiques à la matrice PBT. C'est la raison pour laquelle on considère dans la suite que les propriétés viscoélastiques linéaires locales de l'interphase considérée comme transcristalline ont une faible influence sur le module complexe du matériau composite.

En plus du comportement dépendant de la fréquence du matériau d'interphase, l'approche inverse est poursuivie en considérant que l'interphase est prioritairement formée autour de la fibre en raison de sa cristallinité accrue (voir la figure 2.2, page 6). L'interphase peut donc être décrite par les propriétés mécaniques d'un PBT hautement cristallin. Pour les thermoplastiques à haute cristallinité, une faible viscosité est observée en raison de la faible mobilité moléculaire [149]. On définit ainsi un module d'élasticité indépendant de la fréquence comme paramètres du matériau de l'interphase dans le modèle RDI. Cette valeur est prise dans une étude réalisée par Park et al. [10], de sorte qu'un module de stockage de PBT soit extrapolé dans le domaine de 10000 MPa pour des taux élevés de cristallisation supérieurs à 60 % par analyse de la structure cristalline (WAXD) et par l'AMD. Par conséquent, le module d'élasticité de l'interphase avec $E_C = 10000 \text{ MPa}$ est alors implémenté dans le modèle RDI. Le comportement effectif du composite ainsi calculé est montré en comparaison avec les mesures expérimentales de PBT-GF20 sur la figure 5.8. Avec l'adoption d'une interphase hautement cristalline et du module d'élasticité modifié correspondant, une bonne précision de prédiction pour les hautes fréquences, c'est-à-dire celles supérieures à 0.01 Hz, est alors obtenue. En revanche, la transition vitreuse et les basses fréquences ne sont toujours pas représentées de manière satisfaisante à l'aide du modèle RDI. Dans ce contexte, il reste à vérifier en quoi le matériau PBT dans le matériau composite PBT-GF20 étudié et l'interphase exercent une influence sur la cristallinité globale de la matrice.

2. Influence de l'interphase sur la cristallinité totale de la matrice: Comme le montre la figure 5.5, des essais avec l'AMD sont tout d'abord effectués sur un PBT non renforcé pour calculer le module effectif du composite PBT-GF20. Ce matériau non renforcé est spécifié par le fabricant en tant que matériau de la matrice du PBT-GF20. Nous ne pouvons pas vérifier ici si d'autres additifs ont été ajoutés au matériau de matrice renforcé par des fibres, par exemple pour réduire la viscosité [60]. De plus une étude réalisée par Qin et al. [150] illustre que des fibres de renfort introduites avec la formation concomitante d'une interphase transcristalline qui ont un impact sur la cristallinité globale du matériau de matrice. Dans cette étude, une influence du degré de cristallisation dans le matériau de matrice de 1 % à 2 % est identifiée au moyen d'une calorimétrie différentielle à balayage (DSC). Dans une autre étude, Park et al. [10] caractérisent le comportement viscoélastique linéaire du matériau PBT selon le degré de cristallisation. Une représentation qualitative du module de mémoire déterminé par Park et al. pour PBT en fonction du degré de cristallisation est redonnée dans la figure 5.9.

Les valeurs de la figure 5.9 montrent qu'une différence du degré de cristallinité de 8.3 % influence déjà de manière conséquente le comportement du matériau d'un thermoplastique en

fonction de la température et de la fréquence. Pour améliorer la précision de la prédiction de du module effectif calculé par le modèle RDI du composite, l'influence de la cristallinité est particulièrement à considérer avec des basses fréquences et des températures élevées. Selon la figure 5.9, un écart de module de 72 % est créé par une déviation de la cristallinité du matériau de matrice de 8.3 % à une température de 160 °C. On doit donc évaluer, dans le cadre du présent travail, comment la cristallinité du PBT caractérisée à la section 3.2 est différente de celle du matériau de la matrice du PBT G20. À cet effet, de manière analogue à l'étude de Qin et al. [150], on a effectué des mesures de DSC du PBT non renforcé ainsi que du PBT GF20, et le degré de cristallisation du matériau de la matrice a pu être évalué. À partir de ces mesures, il est montré que le matériau de matrice dans PBT-GF20 présente un degré de cristallisation augmenté en moyenne de 4.9 %. Par conséquent, les propriétés du matériau du PBT dépendantes de la fréquence dans les figures 3.5, 3.8 et 3.9 (page 36 et 39), ainsi que 5.6 à 5.8 sont utilisées comme entrées du modèle RDI. De cette manière, le module complexe du matériau de la matrice est adapté à basses fréquences dans le modèle RDI par une règle de proportionnalité suivant la figure 5.9. Les propriétés de la matrice ainsi adaptée sont présentées dans la figure 5.10.

Cette modification des propriétés mécaniques est expliquée par l'augmentation de la cristallinité du matériau de la matrice dans PBT GF20 et est démontrée à la fois par les résultats expérimentaux de DSC et par les valeurs mesurées de la figure 5.9. Les propriétés viscoélastiques linéaires ajustées de PBT en tant que paramètres matériaux du modèle RDI sont présentées sur la figure 5.11, avec le comportement du composite effectif par rapport aux résultats expérimentaux de l'AMD de PBT-GF20. Les propriétés viscoélastiques linéaires de l'interphase sont choisies de manière analogue à la figure 5.6, identiques au matériau de matrice avec $E_C^*(\omega) = E_M^*(\omega)$, afin de ne seulement montrer que l'influence des propriétés modifiées de la matrice. L'influence des propriétés viscoélastiques linéaires modifiées du matériau de la matrice en raison de l'augmentation de cristallinité est illustrée à la figure 5.11. Une très bonne précision de la prédiction des mesures expérimentales d'AMD de PBT-GF20 peut être atteinte avec le comportement modifié de la matière du matériau de matrice pour toutes les fréquences pour le calcul du module effectif complexe du composite par le modèle RDI.

La modification illustrée des propriétés mécaniques dépendant de la fréquence de la matière de matrice PBT doit être vérifiée en ce qui concerne l'adoption d'une cristallinité accrue. Avec une cristallinité augmentée, une réduction des propriétés de viscosité dans les polymères thermoplastiques est identifiée en raison de la mobilité moléculaire réduite [149]. Une

diminution des propriétés de viscosité est déterminée expérimentalement en faisant référence à un facteur de perte inférieur $\tan \delta$. Selon les équations (2.2) et (2.5) en page 18, le facteur de perte peut être calculé par le module complexe tracé en figure 5.11 $E_M^*(\omega)$ du matériau modifié de la matrice ainsi que le module de perte expérimental $E_M''(\omega)$. Une comparaison avec les tracés de la figure 3.6 des mesures du facteur de perte de PBT non renforcé ainsi que du PBT-GF20 permet de vérifier les propriétés modifiées de la matrice dans le matériau composite. Dans la figure 5.12, les mesures de l'AMD expérimentales sont prises selon la figure 3.6 (page 37) et comparées avec le facteur calculé $\tan \delta$ de la matrice modifiée. Pour des fréquences élevées ainsi que pour les basses températures, un module de perte identique, indépendant du matériau considéré, est identifié étant donné que seulement peu d'énergie est dissipée par le mouvement de la chaîne. Un facteur de perte faible est à nouveau déterminé en raison de la faible dissipation d'énergie à des températures élevées ou des basses fréquences. L'écart entre les courbes de mesure est à justifier ici par la dispersion des valeurs mesurées sur la figure 3.6. Dans la zone de la transition vitreuse, les facteurs maximaux de perte de PBT et de PBT-GF20 sont déterminés de manière analogue à la figure 3.6. Le facteur de perte du matériau modifié de la matrice est ainsi calculé entre le PBT non renforcé et le matériau composite PBT-GF20. En outre, le maximum du facteur de perte est légèrement décalé vers des fréquences plus élevées et des températures plus basses pour caractériser la température spécifique de transition vitreuse. En comparaison avec des études par Batista et al. [149] et Park et al. [10] le tracé caractéristique de la courbe du facteur de perte est validé à la figure 5.12 dans le cas d'une cristallinité plus élevée pour la matrice.

En comparant les figures 5.8 et 5.11, l'impact principal de l'interphase par rapport aux propriétés viscoélastiques linéaires de PBT-GF20 est pris en compte dans la modification de la cristallinité globale. Ainsi, étant donné qu'il est à considérer une haute cristallinité locale de l'interphase, le module d'élasticité utilisé dans la figure 5.8 de $E_C = 10000 \text{ MPa}$ est implémenté comme paramètre d'entrée du modèle RDI à côté du matériau modifié de la matrice PBT. De ce fait, les aspects décrits précédemment concernant la modification des propriétés mécaniques, ainsi que l'influence de l'interphase peuvent être liés à la cristallinité globale de la matrice. Avec ces paramètres de matériau, les résultats figurant sur la figure 5.13 du modèle RDI présentent une description optimale des mesures expérimentales. Dans ce contexte, le modèle RDI développé peut être validé pour décrire les effets viscoélastiques linéaires de polymères renforcés de fibres courtes.

5.3 Évaluation de l'interphase

Dans la section précédente, l'importance d'une interphase microscopique est étudiée en ce qui concerne les propriétés mécaniques du PBT GF20. Une interaction entre la modélisation micromécanique et la caractérisation expérimentale est présentée ici dans le but de déterminer l'influence de l'interphase fibre/matrice sur les propriétés viscoélastiques linéaires du composite. En ce qui concerne la modélisation micromécanique, le modèle RDI introduit est calibré avec les paramètres de matériaux expérimentaux disponibles du PBT et avec les fibres de renfort. En outre, les propriétés mécaniques de l'interphase fibre/matrice sont définies et leur influence sur les modules viscoélastiques linéaires effectifs du composite est représentée. Les modules du matériau composite, expérimentaux et calculés, dépendent de la fréquence, comme le montrent les comparaisons reportées sur les figures 5.6 à 5.13. En résumé, les propriétés suivantes de l'interphase fibre/matrice sont élaborées en relation avec le comportement effectif du composite : les propriétés locales, viscoélastiques linéaires de l'interphase sont insignifiantes en ce qui concerne la représentation des effets globaux viscoélastiques linéaires du matériau de composite renforcé en fibres de verre courtes. Cela est dû à une trop petite fraction volumique de l'interphase qui représente seulement 2.0 % du composite. En ce qui concerne la cristallinité accrue du matériau de la matrice dans la zone de l'interphase, une augmentation de la rigidité locale de l'interphase est attendue, ce qui influence particulièrement la raideur du composite aux hautes fréquences et aux basses températures. En outre, l'augmentation de la croissance des bactéries à proximité de la fibre et l'interphase transcristalline résultante ont un impact sur le degré de cristallinité globale du matériau de matrice dans le matériau composite. À cet égard, la modification de la cristallinité due à l'interphase est identifiée comme étant le facteur le plus important qui influe sur le comportement du matériau du composite dépendant de la fréquence, en comparaison avec les résultats expérimentaux du PBT-GF20. En résumé, une prédiction optimale de la courbe expérimentale de l'AMD est calculée avec le modèle RDI, dès lors qu'une interphase est implémentée, combinée avec un module élevé d'élasticité pour la matrice adaptée dans le cadre d'une cristallinité accrue.

Sur la base de ces caractéristiques identifiées de l'interphase fibre/matrice, la méthode inverse décrite sur la figure 5.5 contribue à l'identification des propriétés mécaniques de l'interphase de thermoplastiques renforcés en fibres de verre courtes. Cette combinaison entre la modélisation micromécanique et les résultats de l'étude expérimentale permet ainsi une meilleure compréhension des propriétés mécaniques de l'interphase qui n'étaient jusqu'ici pas accessibles par les approches expérimentales seules.

6 Résumé et perspectives

Les résultats présentés dans le cadre de ce travail comprennent d'une part les caractérisations expérimentales micro- et macroscopique, et d'autre part une proposition de modélisation de thermoplastiques renforcés en fibres de verre courtes à l'aide d'un schéma d'homogénéisation intégrant la micromécanique des inclusions composites enrobées. Les propriétés de viscosité et d'élasticité du matériau à matrice semi-cristalline sont particulièrement considérées dans ce cas. Un autre objectif est l'identification d'une couche intermédiaire dans la zone de la liaison fibre/matrice avec les propriétés modifiées des matériaux. La fraction volumique de l'interphase fibre/matrice du matériau composite total est caractérisée par une nouvelle méthode de mesure, et est prise en compte dans la modélisation micromécanique comme une « troisième phase » supplémentaire pour le composite. Cependant, ni les propriétés mécaniques requises, ni l'influence d'une interphase sur le matériau composite ne sont expérimentalement accessibles pour la modélisation.

Le but de la présente étude et la méthodologie adoptée est une combinaison de mesures expérimentales avec un appui de la modélisation micromécanique pour l'évaluation des propriétés inconnues des matériaux notamment celles de l'interphase. Dans le cas d'application illustré d'un thermoplastique renforcé de fibres courtes, une méthodologie inverse est présentée pour déterminer à la fois l'influence des propriétés viscoélastiques locales, ainsi que l'importance de l'interphase par rapport au reste du matériau. La base de cette méthodologie est la comparaison des résultats expérimentaux avec des résultats numériques de la modélisation micromécanique. Les résultats de l'AMD sont évalués pour caractériser les propriétés viscoélastiques linéaires de la matrice et du composite. La modélisation micromécanique du matériau composite à interphases est développée avec une approche à double inclusion redéveloppée (modèle RDI) pour déterminer les relations de localisation de la déformation dans chaque phase et un schéma d'homogénéisation de Mori-Tanaka modifié pour en déduire le comportement effectif pour des fractions d'inclusions enrobées pas trop élevée. L'approche micromécanique mise en œuvre est validée par des solutions analytiques et des données expérimentales. Le calibrage du modèle est réalisé avec des propriétés viscoélastiques linéaires caractérisées pour la matrice et avec les propriétés géométriques/topologiques des fibres de renfort et de l'interphase. Une comparaison entre les résultats expérimentaux de l'AMD du matériau composite et le comportement effectif calculé est ainsi rendue possible. Une référence du comportement réel du matériau avec interphases est disponible avec les résultats expérimentaux, et peut être représentée à l'aide du modèle RDI. L'influence des propriétés mécaniques de l'interphase peut être étudiée dans

l'implémentation de l'approche micromécanique. Les dimensions géométriques déterminées expérimentalement ne sont en revanche pas modifiées. En fonction de la définition de l'interphase, le comportement viscoélastique linéaire effectif du composite est calculé avec le modèle numérique et est comparé avec la référence en termes de précision optimisée des prévisions. Cette approche par identification inverse de l'interphase permet des conclusions différentes concernant les propriétés viscoélastiques linéaires du composite :

- Les propriétés viscoélastiques linéaires locales de l'interphase ne sont pas pertinentes pour représenter les effets globaux viscoélastiques linéaires des composites renforcés par fibres de verre courtes.
- Une augmentation de la rigidité locale de l'interphase est prévue en raison d'une cristallinité accrue par rapport au matériau de matrice PBT, qui influence particulièrement le module complexe du composite pour les hautes fréquences et les basses températures.
- Avec l'augmentation de la croissance microbienne dans la proximité de la fibre, l'interphase transcristalline résultante a une influence sur le degré de cristallinité du matériau de matrice dans le PBT-GF20.
- La modification de la cristallinité due à l'interphase est identifiée comme étant le facteur le plus important qui influe sur le comportement du matériau composite en fonction de la fréquence.
- La combinaison d'une interphase ayant un module d'élasticité élevé et d'un matériau de matrice adapté à l'augmentation de la cristallinité fournit avec le modèle RDI une prédiction optimale du déroulement de l'AMD expérimentale.

En résumé, l'approche illustrant l'interaction de l'expérience et de la simulation permet une compréhension de base de l'influence d'une interphase pour les thermoplastiques renforcés par fibres de verre courtes. Il est clair que pour le calcul des propriétés viscoélastiques linéaires effectives d'un composite, la caractérisation d'un matériau non renforcé de la matrice conduit à une sous-estimation de la rigidité du composite en raison de la baisse de la cristallinité. Ainsi, dans les simulations numériques, sans tenir compte d'une interphase, le plein potentiel des propriétés mécaniques des thermoplastiques semi-cristallins renforcés en fibres n'est pas exploité.

La méthodologie inverse illustrée sera aussi à aborder sous l'angle d'essais supplémentaires concernant l'interphase dans des travaux de recherches futurs en raison de l'influence identifiée de l'interphase sur le pouvoir prédictif de la simulation numérique des matériaux

composites. Divers effets de l'interphase sont ici à considérer: dans le cadre du présent travail, les effets des propriétés linéaires ou viscoélastiques linéaires de l'interphase ont été exclusivement décrits. Par conséquent, une étude de l'influence de l'interphase sur la viscoplasticité du matériau composite est en cours. Il faut pour cela évaluer si la matrice plastifie plus rapidement au voisinage immédiat des fibres de renfort et donc si un endommagement des composites est initié à l'interphase fibre/matrice. Il est également probable d'après la figure 2.1 (page 4) avec le développement d'une structure sphérolitique que l'interphase a un comportement anisotrope qui n'est pas considéré dans le modèle RDI actuel. Cet aspect pourrait, avec la modification du tenseur $\hat{\mathcal{C}}^c$, être mis en œuvre dans le modèle RDI et donc examiné par la suite.

On doit étendre la modélisation micromécanique en fonction du tenseur d'optimisation des fibres pour une description d'un matériau composite avec une orientation quelconque de la fibre. Le comportement du matériau composite transversalement isotrope qui a été étudié doit pour cela être remplacé par une anisotropie plus générale.

La formation d'une interphase repose sur les processus d'interdiffusion en raison des forces thermodynamiques en plus de l'influence de la cristallinité. Il reste à examiner dans ce contexte comment le processus de production du composite influence la formation d'une interphase. On doit considérer un fort impact sur la conception géométrique d'une interphase en particulier à cause des paramètres de traitement thermique. En outre, la propagation de l'interphase aux extrémités des fibres n'est pas connue, puisque seuls des plans de coupe des fibres ont été analysés dans la présente étude.

Enfin, une considération du modèle RDI pour étudier les facteurs d'influence de l'interphase par rapport à la simulation de composants technologiques est d'un grand intérêt pour les futurs projets de recherche. Avec la mise en œuvre du modèle RDI dans un code d'éléments finis (EF), toutes les études mentionnées ci-dessus peuvent être vérifiées sur des pièces réelles pour ce qui concerne le rôle des interphases fibre/matrice. De plus, les propriétés anisotropes de l'interphase peuvent par exemple être analysées en termes de chargements biaxiaux grâce aux simulations EF. En revanche, seule une caractérisation de l'influence de l'interphase dans le sens des fibres est jusqu'ici possible en utilisant la géométrie d'échantillon de tube. Dans ce contexte, une utilisation future du modèle RDI avec interphase dans les simulations FE peut contribuer au développement et à la validation virtuelle d'essais de composants avec une meilleure précision de prédiction que les modèles actuels, et peut fournir de nouvelles perspectives dans la compréhension de la région intermédiaire entre la fibre et la matrice.