

Ein Beitrag zur Zusammenführung von Zeit-Temperatur-Äquivalenz-Methoden:

Entwicklung und Anwendung am Beispiel ausgewählter
Materialverhalten für Zeit-Temperatur-Parameter und
Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzip

vorgelegt von

Dipl.-Ing.
Sven Nagelschmidt

an der Fakultät III – Prozesswissenschaften
der Technischen Universität Berlin
zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Ingenieurwissenschaften
- Dr.-Ing. -

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:

Vorsitzender: Prof. Dr.-Ing. Dietmar Auhl
Gutachterin: Prof. Dr. Claudia Fleck
Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Jan Rösler
Gutachter: Dr.-Ing. Uwe Herbrich

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 14. Februar 2024

Berlin 2024

Vorwort

Zeit und Temperatur - zwei Größen, die im alltäglichen Leben eher nicht hinterfragt werden, die im Ingenieurwesen zu wesentlichen Bezugs- und Einflussgrößen zählen und die entsprechend des Standes der Grundlagenforschung „neu“ definiert werden.

Diese Definition lässt sich beim Lesen der Publikationen von BUCK [1] zur Temperatur und ROVELLI [2] zur Zeit ableiten.

Mein Interesse am Thema *durch Temperatur beschleunigte Prozesse* reicht zurück bis hin zu meinen Tätigkeiten als Werkstudent bei der Fa. DELPHI AUTOMOTIVE SYSTEMS. Die Alterung von Fahrzeugteilen wurde in Klimakammern simuliert. Weiterhin gab es Gründe, das Thema im Rahmen meiner Anstellung als wissenschaftlicher Mitarbeiter bei der BUNDESANSTALT FÜR MATERIALFORSCHUNG UND -PRÜFUNG (BAM) tiefgreifender zu untersuchen. Begleitete Versuche an Materialien und Bauteilen sowie Prozessuntersuchungen zeigten ein ausgeprägtes zeit- und temperaturabhängiges Verhalten.

Die vorliegende Dissertation wurde parallel zu meinem Anstellungsverhältnis als wissenschaftlicher Mitarbeiter und zu großen Teilen in privater Zeit erarbeitet. Mein Dank gilt daher vor allem meiner Familie und der BAM, welche mir gemeinsam die Möglichkeit und auch die Zeit zur Verfügung stellten.

Von Herzen danke ich Dr. Uwe HERBRICH und Dr. Linan QIAO, insbesondere für die Betreuung meiner wissenschaftlichen Arbeit und für die Anregung und die Motivation, das vorliegende Thema im Rahmen einer Dissertation zu bearbeiten. Einen großen Dank richte ich an den Promotionsausschuss für die gegebenen Hinweise und für die Begutachtung und Beurteilung meiner Dissertation.

Kurzdarstellung

In der Wissenschaft und Technik gibt es verschiedene Gründe, um auf Basis geeigneter Modelle in die Zukunft schauen zu wollen, beispielsweise um zu bewerten, ob ein Bauteil auch noch deutlich länger verwendet werden kann als eigentlich einmal vorgesehen. Eine Methode dieses zu tun, basiert auf dem Zeit-Temperatur-Äquivalenz-Prinzip, welches besagt, dass ein Zustand oder eine Materialeigenschaft gleichwertig bei verschiedenen Zeit-Temperatur-Kombinationen auftritt oder erreicht werden kann. Höhere Temperaturen verkürzen in der Regel die Dauer und umgekehrt.

In den letzten Jahrzehnten hat sich ein umfangreiches Methodenspektrum für unterschiedliche Werkstoffe und Anwendungsgebiete entwickelt, sodass die Identifikation einer geeigneten Methode für einen konkreten Anwendungsfall oder neue Materialien eine Herausforderung darstellt.

These: „Fortschrittlich wäre, existierende Methoden zusammenzuführen, methodenspezifische Vorteile zu kombinieren, um mit geringerem Aufwand ein geeignetes Prognosemodell zu entwickeln.“

Für metallische Werkstoffe und Polymere verläuft die Entwicklung von Prognosemodellen mit Zeit-Temperatur-Korrelation seit ca. 1940 parallel und unabhängig voneinander. In diesem Zusammenhang bekannte Methoden sind das *Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzip* und *Zeit-Temperatur-Parameter*, wie der LARSON-MILLER-Parameter. Die jeweiligen methodischen Ansätze sind in der Regel anwendungs- und materialspezifisch und nur einzelnen Fachartikeln zu entnehmen. Eine zusammenführende thematische Übersicht und Untersuchung existierender Methoden wurden bislang nicht publiziert. Diese Forschungsarbeit verfolgt dahingehend einen neuartigen methodischen Ansatz und zeigt untersuchte Gemeinsamkeiten und Unterschiede als auch Analogien für das *Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzip* und *Zeit-Temperatur-Parameter* anhand bestimmter Merkmale auf. Dafür wurden verschiedene analytische und grafische Ansätze verwendet. Ferner wird eine zusammenführende Untersuchung anhand eines rheologischen Materialmodells sowie anhand eines praktischen Anwendungsbeispiels gezeigt.

Hergeleitet wurde u. a., dass das Prinzip der Zeit-Temperatur-Superposition für sogenanntes thermorheologisch einfaches und komplexes Verhalten konkreten Zeit-Temperatur-Parametern zugeordnet werden können. Und dadurch Verschiebefunktionen nicht nur in Abhängigkeit der Temperatur, sondern auch

abhängig vom Zustand untersucht und definiert werden können. Ferner ermöglicht eine Skalierung der Zeit-Temperatur-Parameter auf eine Referenztemperatur physikalisch anschaulichere Auswertungen analog zum Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzip.

Untersuchungen zeigen, dass sich für einen konkreten Anwendungsfall die geeignetste Zeit-Temperatur-Äquivalenz-Methode aus einer gegenseitigen Abhängigkeit bzw. Kompatibilität einzelner Elemente, wie zugrunde gelegte Daten, Koordinatenachsenskalierung, ermittelte Zeit-Temperatur-Äquivalenz, Masterfunktionsansatz und der geforderten Interpolationsgüte herleitet.

Der gewählte Forschungsansatz und die erzielten Ergebnisse bieten eine Plattform für die weitere Entwicklung von Prognosemodellen auf Basis des Zeit-Temperatur-Äquivalenz-Prinzips, insbesondere im Hinblick auf eine Zusammenführung und Kombination existierender Methoden.

Abstract

In science and technology, there are various reasons for wanting to look into the future on the basis of suitable models, for example to assess whether a component can be used for much longer than originally intended. One method of doing this is based on the time-temperature equivalence principle, which states that a state or material property occurs or can be achieved equivalently at different time-temperature combinations. Higher temperatures generally shorten the duration and vice versa.

In recent decades, an extensive range of methods has been developed for different materials and areas of application. Hence, it is a challenge to identify a suitable method for a specific application or new materials.

Thesis: "Progress would be made by combining existing methods, combining method-specific advantages and developing a suitable prediction model with less effort."

For metallic materials and polymers, the development of prediction models with time-temperature correlation has been running in parallel and independently of each other since around 1940. Well-known methods in this context are the *time-temperature superposition principle* and *time-temperature parameters*, e. g. the LARSON-MILLER parameter. The respective methodological approaches are generally application- and material-specific and can only be found in individual specialist articles. A comprehensive thematic overview and investigation of existing methods has not yet been published. In this respect, the present research pursues a novel methodological approach and shows investigated similarities, differences and analogies for the time-temperature superposition principle and time-temperature parameters based on certain attributes. Various analytical and graphical approaches were used for this purpose. Furthermore, a summarizing investigation is shown using a rheological material model and a practical application example.

Among other things, it was derived that the time-temperature superposition principle for so-called thermorheologically simple and complex behaviour can be assigned to specific time-temperature parameters.

As a result, temperature-shift functions can be investigated and defined not only as a function of temperature, but also as a function of state. Furthermore, scaling the time-temperature parameters to a reference temperature enables physically clearer evaluations analogous to the time-temperature superposition

principle.

Investigations show that the most suitable time-temperature equivalence method for a specific application is derived from a mutual dependency or compatibility of individual elements, such as the underlying data, coordinate axis scaling, determined time-temperature equivalence, master function approach and the required interpolation quality.

The chosen research approach and the results provide a platform for the further development of forecasting models based on the time-temperature equivalence principle, particularly with regard to merging and combining existing methods.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Motivation	1
1.2	Ausgangspunkt	3
1.3	Einführung zu Zeit-Temperatur-Äquivalenz-Methoden	4
1.4	Herausforderungen existierender Methoden	10
2	Zielsetzung und Eingrenzung	13
3	Überblick zu Zeit-Temperatur-Äquivalenz- Methoden (ZTÄM)	15
3.1	Zeit-Temperatur-Parameter (ZTP)	17
3.2	Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzip (ZTS)	28
3.3	Überblick zur Beschreibung von Materialverhalten	38
3.4	Grundlagen zu Zeit-Temperatur-Korrelationen	41
4	Untersuchungen zur Zusammenführung	49
4.1	Vergleich untersuchter Merkmale	49
4.2	Mathematische Zusammenhänge	51
4.3	Zusammenhang zwischen Masterfunktion und Zeit-Temperatur-Korrelation	55
4.4	Zusammenführende Darstellungen	58
4.4.1	Analogien zwischen Zeit-Temperatur-Korrelationen	58
4.4.2	Zusammenhang von Schnittlinienkurven	61
4.4.3	Vergleich von Zustandsflächen anhand eines Materialmodells	66
5	Anwendungsuntersuchungen auf das Relaxationsverhalten von Metaldichtungen	75
5.1	Anwendung – Datum-Temperatur-Methode	76
5.2	Anwendung – Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzip	79
5.3	Anwendung – rheologische Modelle	84
5.4	Vergleich und Diskussion	91
6	Zusammenfassung und Ausblick	97

7 Anhang	99
7.1 Verwendete Modelle und Größen	99
7.2 Zum LARSON-MILLER-Parameter	106
7.3 Zur Herleitung des Relaxationsmoduls für MAXWELL-Körper	110
7.4 Weitere Zeit-Temperatur-Korrelationen	112
7.5 Abschätzung minimal verbleibende Dichtungskraft	115
Symbolverzeichnis	117
Abkürzungsverzeichnis	121
Literaturverzeichnis	123

1 Einleitung

1.1 Motivation

Zur Bewertung und Prognose der Gebrauchstauglichkeit von Bauteilen ist die Kenntnis von Degradationsprozessen von großer Bedeutung [3, 4, 5]. Zeit- und temperaturabhängige Kriech- und Relaxationsprozesse können zu Schäden an Materialien und Bauteilen führen oder deren Verwendungszeitraum beeinträchtigen. Eine dahingehende Untersuchung ist bspw. für Dichtsysteme von Behältern zum Transport und zur Lagerung von radioaktiven Stoffen relevant. Für eine sichere Abdichtung und den langfristigen Schutz von Mensch und Umwelt vor Schäden durch radioaktive Stoffe werden hierbei weltweit Metalldichtungen bestehend aus einem Spiralfederkern (z. B. aus Nimonic® 90) und einer Blechummantelung aus Edelstahl und Aluminium oder Silber eingesetzt, siehe Abb. 1.1. Der Tausch derartiger Dichtungen ist im Zwischenlagerbetrieb nicht vorgesehen und darf im Bedarfsfall nur mit aufwendigen sicherheitstechnischen Vorkehrungen vorgenommen werden. Die sicherheitstechnische Funktion von derartigen Metalldichtungen ist daher für mindestens Jahrzehnte und absehbar¹ für ca. 100 Jahre von Bedeutung.

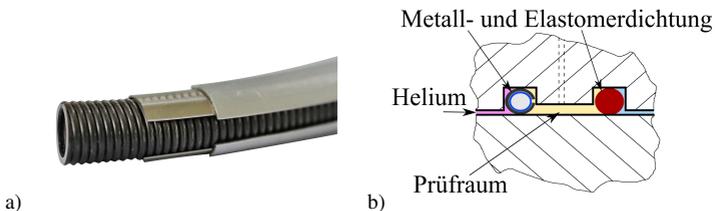


Abb. 1.1: a) Abschnitt einer Metalldichtung vom Typ HELICOFLEX® HN und b) schematische Darstellung des Einbaus einer Metall- und Elastomerdichtung in CASTOR®-Behältern zur Abdichtung und Herstellung eines Prüfraums

Experimentelle Untersuchungen zum Langzeitverhalten von Metalldichtungen zeigen ein zeit- und temperaturabhängiges Nachlassen der Dichtungs- bzw.

¹ Unter Berücksichtigung der derzeitigen Zeitplanung zur Erkundung und Festlegung eines Endlagers für hochradioaktive Stoffe bzw. des Zeitplans zum Standortauswahlverfahren [6].

1 Einleitung

Anpresskraft, siehe dazu beispielhaft Messdaten der BUNDESANSTALT FÜR MATERIALFORSCHUNG UND -PRÜFUNG (BAM) in Abb. 1.2.

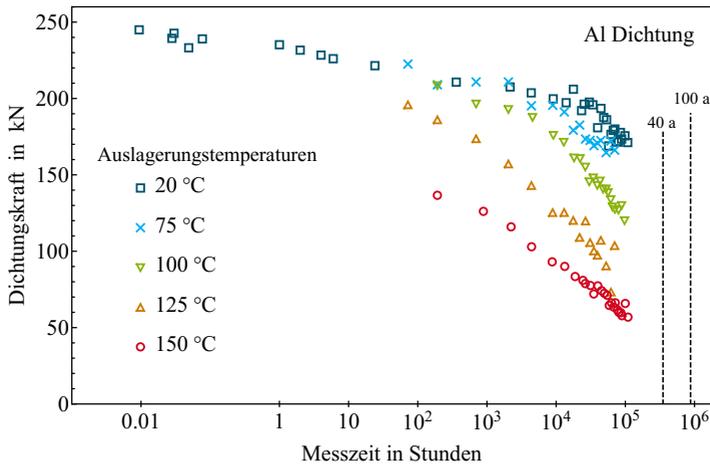


Abb. 1.2: Verbleibende Rückstellkraft in Abhängigkeit der Versuchszeit für verschiedene Untersuchungstemperaturen für Metaldichtungen vom Typ HELICOFLEX[®] HN 200 mit Aluminium-Blechummantelung; Daten abgeleitet aus experimentellen Untersuchungen der BAM

Auch wenn in Abb. 1.2 nicht dargestellt, verringert sich proportional mit der Kraft auch die elastische Rückfederung, siehe z. B. [7]. Die Dichtqualität blieb in den Versuchen ausreichend hoch.

Neben experimentellen Ergebnissen sind geeignete Prognosemodelle von Bedeutung. Dafür wurden weltweit unterschiedliche Strategien und Methoden entwickelt [8, 9, 10, 11]. Experimentelle Untersuchungen innerhalb der BAM geben ein Grundverständnis für das zeit- und temperaturabhängige Bauteilverhalten. Die Bereitstellung von Daten zur Anwendung bestimmter Prognosemethoden stand bei Versuchsbeginn nicht im Vordergrund. Gleichwohl wurden zu den vorliegenden Daten verschiedene phänomenologische Ansätze entwickelt und analysiert [12, 13, 14, 15]. Die Untersuchung des Langzeitverhaltens und in diesem Zusammenhang die Entwicklung geeigneter Bewertungsmethoden sind weiterhin Gegenstand der Forschung [7]. Neben den Metaldichtungen werden Elastomerdichtungen zur Bildung eines Prüfraumes bei Dichtheitsprüfungen (siehe Abb. 1.1 b) als auch zur Abdichtung gegen Feuchtigkeit verwendet. Alterungsuntersuchungen sowie Untersuchungen zur Eignung von Elastomerdichtungen unter Zeit- und Temperatureinfluss sind ebenfalls Forschungs-

gegenstand der BAM [16, 17, 18].

In Bezug auf Prognosemodelle für Metaldichtungen soll die vorliegende Arbeit bei der zukünftigen Identifikation und Entwicklung eine Hilfestellung geben. Die Kenntnis über mögliche Zeit-Temperatur-Äquivalenz-Methoden, deren Analogien und ein Verständnis über den Zusammenhang zwischen Datenbasis und geeigneter Methoden ist dafür von zentraler Bedeutung.

1.2 Ausgangspunkt

Zur Untersuchung und Beschreibung von Prozessen unter Temperatur- und Zeiteinfluss auf mikroskopischer und makroskopischer Ebene sind die Durchführung geeigneter Experimente und die Entwicklung von Auswertemethoden von großer Bedeutung. Entsprechende Modelle sind dabei u. a. physikalisch/chemisch begründet, phänomenologischer oder empirischer Art, rein mathematisch orientiert, häufig aber eine Kombination von Ansätzen [19, 20, 21]. Die Entwicklung und die Bezeichnung jeweiliger Methoden erfolgt zumeist anwendungs- und materialspezifisch. Abweichungen von spezifizierten Modellbedingungen können zu signifikanten Ungenauigkeiten oder Fehlinterpretationen führen oder auch Anlass zur Entwicklung neuer als auch adaptierter Methoden² sein.

Für metallische Werkstoffe und Polymere verläuft die Entwicklung von Prognosemodellen mit Zeit-Temperatur-Korrelation seit Mitte des 20. Jh. parallel und unabhängig voneinander, siehe z. B. [27, 28, 29, 30]. Der Umfang an entsprechenden Forschungsergebnissen ist immens, sowohl in Bezug auf die Methodenentwicklung als auch in Bezug auf die Anwendung.

Für metallische Werkstoffe wurden Prognosemodelle insbesondere hinsichtlich der Vorhersage von Kriechbruchversagen entwickelt. Bekannt sind in diesem Zusammenhang *Zeit-Temperatur-Parameter (ZTP)*, bspw. nach LARSON-MILLER, ORR-SHERBY-DORN, MANSON-BROWN, siehe Übersicht zu ZTP von HAQUE et al. [31]. Zeit-Temperatur-Parameter beschreiben nicht den kompletten Kriechkurvenverlauf, sondern beschränken sich auf die Zeit-Temperatur-Korrelation zwischen definierten Zuständen, historisch auf den Zeitpunkt des Kriechbruches im Zeitstandversuch. Eine Beschreibung von Kriechprozessen erfolgte durch die Entwicklung sogenannter Kriechkurvenmodelle, bspw. nach DORN, NORTON-BAILEY oder WILLIAMS-WILSHIRE [28, 32, 33].

² Siehe z. B. Untersuchungen und Diskussionen zur Materialkonstante C_{LM} nach LARSON-MILLER [22, 23, 24] oder die Interpretation der Modellparameter der Zeit-Temperatur-Korrelationsmethode nach WILLIAMS-LANDEL-FERRY [25, 26].

Bekannte Prognosemodelle mit Zeit-Temperatur-Korrelation für die Anwendung bei Polymerwerkstoffen umfassen die s. g. *Zeit-Temperatur-Verschiebung* (ZTV) bzw. das *Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzip* (ZTS) und kinetische Modelle [17, 34]. Auch hier kann unterschieden werden zwischen der Zeit-Temperatur-Korrelation in Bezug auf einen konkreten Zustand (wie ein definiertes Lebensdauerkriterium) sowie in Bezug auf den zeitlichen Verlauf einer Materialcharakteristik (wie Relaxationsmodul) im Vergleich bei verschiedenen Temperaturen.

Für *ZTP* und *ZTS* wurde parallel zu den Methodenentwicklungen auch eine jeweilige Zusammenführung existierender Zeit-Temperatur-Korrelationen verfolgt: für *ZTP* zu einem sogenannten 'Metamodell', zuletzt von HAQUE et al. für insgesamt 12 *ZTP* [31] und für das *ZTS* in Form eines universellen Ansatzes auf Basis von WILLIAMS-LANDEL-FERRY (WLF), siehe bspw. SHANG-GUANG et al. [25] und TSCHOEGL [26]. Aus den jeweiligen übergeordneten Modellansätzen lassen sich wiederum spezifische Modelle ableiten.

Aktuelle Publikationen [20, 35, 36, 37] und weitere Methoden, wie die Datum-Temperatur-Methode (*DTM*) [35] zeigen nach wie vor eine parallele Existenz vergleichbarer bzw. analoger Methoden zur Beschreibung des Zeit- und Temperatureinflusses. Ein übergeordneter Leitfaden zur Anwendung der verschiedenen Methoden liegt nicht vor, ebenso keine systematische Übersicht. Die methodischen Ansätze sind wie zuvor erläutert in der Regel anwendungs- oder materialspezifisch und einzelnen Fachartikeln zu entnehmen. Eine zusammenführende Untersuchung existierender Methoden wurde bislang nicht publiziert.

1.3 Einführung zu Zeit-Temperatur-Äquivalenz-Methoden

Begriffsbildung

Als Basis für eine Korrelation zwischen Zeit und Temperatur gilt das in verschiedenen Teilgebieten der Naturwissenschaften beobachtete Phänomen, dass gleichwertige Zustände bei verschiedenen Temperaturen zu unterschiedlichen Zeiten auftreten. In der Regel führt eine höhere Temperatur zu einer Verkürzung der Dauer bzw. wird ein definierter Zustand innerhalb einer kürzeren Zeitspanne erreicht. Die Temperatur³ lässt sich zumeist von außen beeinflussen und damit auch die Geschwindigkeit ablaufender Prozesse.

Für die vorliegende Arbeit wurde der Begriff *Zeit-Temperatur-Äquivalenz-Methoden* (*ZTÄM*) eingeführt, um die Vielzahl existierender Begriffe und me-

³ Neben der Temperatur können weitere Faktoren relevant sein, z. B. mechanische Beanspruchung, Strahlung, Druck, Feuchte oder chemische Stoffe. Eine Berücksichtigung im Rahmen des Äquivalenzprinzips ist ebenfalls Gegenstand der Forschung, siehe z. B. [26, 38, 39].

1.3 Einführung zu Zeit-Temperatur-Äquivalenz-Methoden

thodischer Ansätze übergeordnet zu erfassen und einzuordnen. Dafür wurde im Rahmen dieser Arbeit schematisch die Abb. 1.3 entwickelt. Daraus abgeleitet umfassen *ZTÄM* drei Elemente: zentral eine Masterfunktion (*MF*), Zeit-Temperatur-Korrelationen (*ZTK*) und Zeit-Verschiebe-Methoden (*ZVM*), siehe grau unterlegter Bereich.

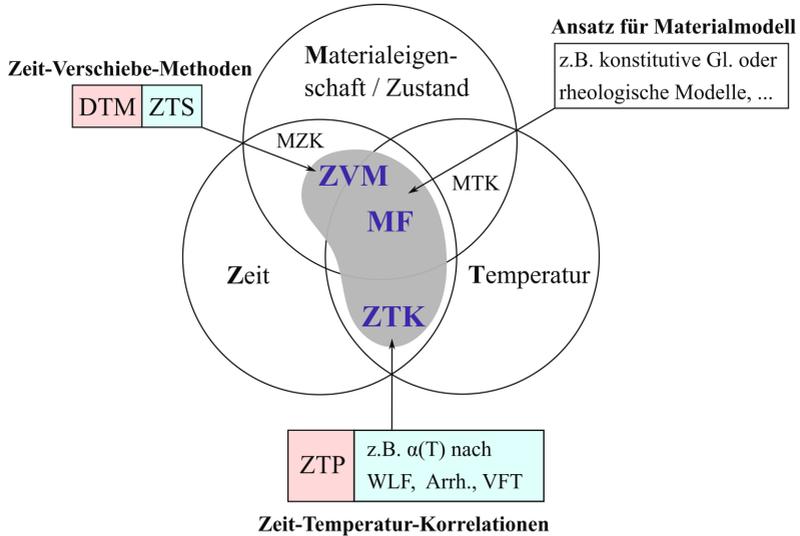


Abb. 1.3: Zeit-Temperatur-Äquivalenz-Methoden - Zuordnung und Zusammenhänge

Mit der Abb. 1.3 soll verdeutlicht werden, dass die Datum-Temperatur-Methode als auch das Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzip mögliche methodische Ansätze im Sinne der *ZVM* darstellen und in Teilen mit Zeit-Temperatur-Beziehungen wie einem *ARRHENIUS*-Ansatz verknüpft werden. Eine Korrelation zwischen Materialeigenschaft, Zeit und Temperatur kann auch ohne Anwendung existierender *ZVM* identifiziert werden. Zentral bleibt für *ZTÄM* die Darstellung der untersuchten zeit- und temperaturabhängigen Charakteristik in Form einer Masterkurve oder auch Masterfläche. Der Begriff *ZTÄM* umfasst für die vorliegende Arbeit

- die Beschreibung einer zeit- und temperaturabhängigen Material- oder Werkstoffcharakteristik (welche zumeist über einen begrenzten Erprobungszeitraum untersuchte wird) unter
- Einbindung von Zeit-Temperatur-Korrelationen sowie entsprechender

Auswertelgorithmen mit

- dem Ziel: Prognosen über nicht explizit untersuchte Zeitbereiche und Temperaturen zu entwickeln. Dafür werden mit verschiedenen Ansätzen sogenannte Masterfunktionen oder auch Masterflächen entwickelt.

Anwendungsbereiche

Eine äquivalente Wirkung von Zeit (auch in Form einer Frequenzabhängigkeit) und Temperatur in Bezug auf Material- oder Bauteileigenschaften wird vielfältig beobachtet und untersucht, siehe Tabelle 1.1. Angewendet werden *ZTÄM* bei: der Untersuchung und Beschreibung von Materialeigenschaften infolge statischer und dynamischer Lastfälle (wie zeitliches Reaktionsverhalten infolge einer kurzzeitigen Kraft- oder Wegänderung, siehe z. B. Abb. 1.4), oder auch konstanten Belastungsrandbedingungen über größere Zeiträume; für Prognosemodelle (bspw. für metallische Werkstoffe bei der Prognose von Kriechbruchversagen [37, 40, 41], siehe beispielhaft Abb. 1.5); der Untersuchung überlagerter Effekte (wie viskoelastisches Verhalten unter dynamischen Belastungsrandbedingungen und Materialalterung [42, 43]); in der Fertigung im Rahmen von Wärmebehandlungen (Einfluss einzustellender Temperaturen und Haltezeiten [29, 44, 45, 46], siehe z. B. Abb. 1.6).

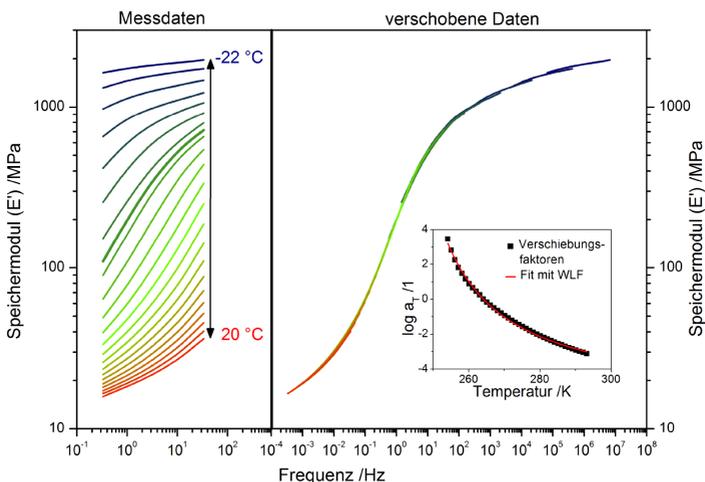


Abb. 1.4: Messdaten und Masterkurve einer Dynamisch-mechanischen Analyse mit verschiedenen Messfrequenzen für eine Elastomerdichtung (Fa. PARKER - FKM V 3681-80) mit Referenztemperatur von -9°C entnommen aus [16]

1.3 Einführung zu Zeit-Temperatur-Äquivalenz-Methoden

Tab. 1.1: Anwendungsbeispiele für Untersuchungen mit Zeit-Temperatur-Äquivalenz-Methoden

Anwendungsbeispiel	Untersuchungsgegenstand	Quelle(n)
Kriechbruchversagen Metalle	Prognose Langzeit-Kriechverhalten auf Basis von Kurzzeit-Kriechversuchen (i. d. R. mit der Annahme einer konstanten Kriechrate) mit <i>ZTP</i>	[35, 40, 47, 48]
Spannungs-Dehnungs- Verhalten	Untersuchung des äquivalenten Einflusses von Dehnrate und Temperatur auf Spannungs-Dehnungs-Verhalten von Stahl mit <i>ZTP</i>	[49]
thermisches Alterungsverhalten	- Untersuchung von Edelstahl unter Einfluss des Kaltverformungszustandes mit <i>ZTP</i> nach LARSON-MILLER - Untersuchung Kriech- und Relaxationsverhalten von Kunststoffen mit <i>ZTS</i> - Alterung und Lebensdauervorhersage von O-Ringen und Polycarbonat	[50] [42, 43, 51] [17, 34, 52]
Wärmebehandlungs- zustand	Untersuchung und Nutzung der Korrelation zwischen Zeit und Temperatur in Bezug auf das Anlassen von Vergütungsstahl mit <i>ZTP</i> nach HOLLOMON-JAFFE	[29, 45]
Erstarrungsverhalten	Untersuchung und Modellierung in der Füge- bzw. Verbindungstechnik (Transient-Liquide-Phase Bonding) mit <i>ZTP</i> nach LARSON-MILLER	[24]
physikalische Eigenschaften von Kunststoffen	- Beschreibung dynamischer und statischer Materialeigenschaften von Kunststoffen wie Speicher- und Verlustmodul in Abhängigkeit von Frequenz, Temperatur, Feuchte, Zug- oder Schubbeanspruchung - Druckverformungsrest - E-Modul bei hohen Dehnraten	[39, 53, 54, 55] [16] [56]

1 Einleitung

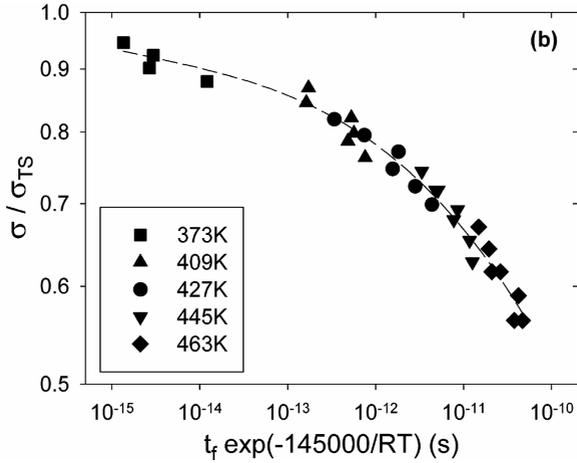


Abb. 1.5: Beanspruchung σ in Relation zur temperaturabhängigen Zugfestigkeit σ_{TS} über parametrisierter Darstellung: temperatur-kompensierte Zeit bis zum Kriechbruch $t_f \cdot \exp(-Q_c/RT)$ für Al 2124 mit $Q_c = 145 \text{ kJ/mol}$ entnommen aus [33, 57]

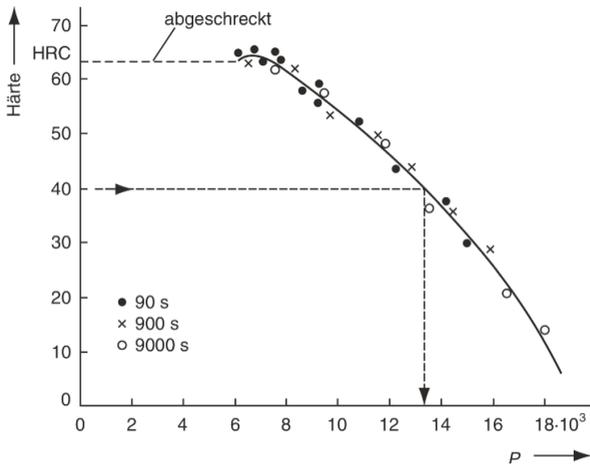


Abb. 1.6: Härteverlauf in Abhängigkeit der Anlassbehandlung für einen gehärteten Kohlenstoffstahl mit 0,56% C nach HOLLOMON und JAFFE mit dem Zeit-Temperatur-Parameter $P_{HJ} = T \cdot (14,3 + \lg t)$ entnommen aus [44] in Anlehnung an [29]

Eine Anwendbarkeitsuntersuchung von ZTÄM auf das Relaxationsverhalten von Metalldichtungen mit Aluminium-Blechummantelung mithilfe des ZTS für ein nicht-lineares Relaxationsmodell ist beispielhaft in Abb. 1.7 dargestellt. Die darin enthaltene Teilabbildung zeigt einen nicht-linearen Verlauf numerisch ermittelter temperaturabhängiger Skalierungsfaktoren. Dahingehende Modelluntersuchungen wurden auf Basis eines von NAKAMURA et al. [58] modifizierten ARRHENIUS-Ansatz vorgenommen [15].

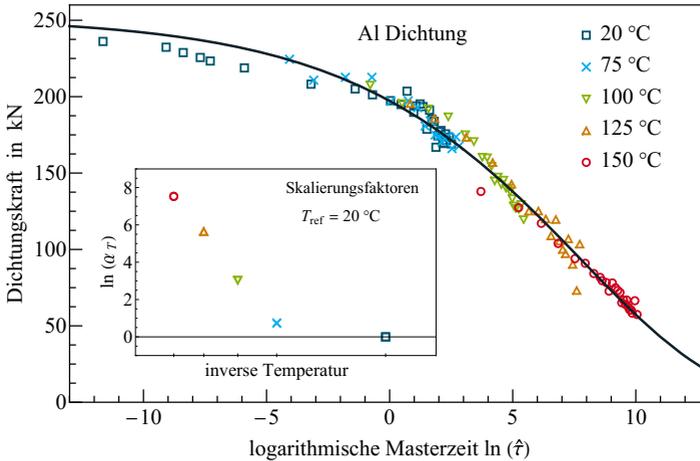


Abb. 1.7: Dichtungskraft über logarithmischer Masterzeit $\ln(\hat{\tau}) = \ln(\alpha_\tau) + \ln\tau$ für die Referenztemperatur T_{ref} von 20°C, mit τ der normierten Zeit bezogen auf 1 Jahr; Beschreibung mit nicht-linearem Relaxationsmodell in Anlehnung an [14, 15] auf Basis der Daten von Abb. 1.2; Teil-Abbildung mit Skalierungsfaktoren in Abhängigkeit der (inversen) absoluten Temperatur

Bei einem derart großen Anwendungsspektrum von ZTÄM ist davon auszugehen, dass jeweils zugrunde liegende physikalische oder werkstofftechnische Prozesse signifikant verschieden sind. ZTÄM werden in der Regel zur phänomenologischen Beschreibung makroskopisch erfasster Materialeigenschaften verwendet. Das breite Anwendungsspektrum von ZTÄM lässt sich konzeptionell durch eine „geschickte mathematische Verknüpfung“ der Größen *Zeit* und *Temperatur* erklären sowie der überwiegend individuellen numerischen Anpassung entsprechender Modellparameter, siehe z. B. [20, 21, 59, 60, 61]. Die jeweilige Anwendbarkeit und Aussagekraft existierender ZTK im Hinblick auf verlässliche Prognosen ist daher fallweise kritisch zu hinterfragen, wie bspw. in den Quellen [26, 32, 54, 62, 63, 64] thematisiert.

1.4 Herausforderungen existierender Methoden

Wesentliche Elemente bei der Anwendung von *ZTÄM* sind die *Masterfunktion* und die *Zeit-Temperatur-Korrelation*, siehe Abb. 1.3. Diese jeweils oder in Kombination bzw. kompatibel zueinander zu identifizieren oder zu entwickeln, ist anwendungsspezifisch eine größere Herausforderung [20, 59, 65]. Für jeden Anwendungsfall ist fraglich: *Welches ist die richtige Masterfunktion?*, *Welcher ZTP ist der 'richtige'?* oder *Welche Zeit-Temperatur-Skalierungsmethode ist geeignet?*, siehe z. B. [31, 35, 60].

Ebenfalls von Bedeutung ist eine anwenderunabhängige bzw. objektive Auswertung. Für *ZTP*, *ZTS* und *DTM* wurden dahingehend verschiedene Algorithmen entwickelt, siehe z. B. [60, 65, 66, 67, 68, 69]. Neben der visuellen Beschreibung und Bewertung von Messdaten, siehe z. B. [66, 63], werden mathematische bzw. numerische Ansätze verwendet [37, 59, 70, 67]. In Einzelfällen gelingt neben einer rein mathematischen Beschreibung von Messdaten die Einbindung von Materialmodellen, sodass die Masterfunktion auf physikalisch anschaulichen Modellen basiert, siehe z. B. [23, 35, 71, 72]. Eine grundlegende Verwendung von Materialmodellen im Zusammenhang mit *ZTÄM* ist nicht verbreitet. Mit Blick auf die Einführungen im Kapitel 1.2, dem Vergleich zwischen parametrisierten Methoden und der vollständigen Beschreibung von Prozessen, ergibt sich in gewisser Weise auch ein Zielkonflikt gegensätzlicher Ansätze für Prognosemodelle. Daher wird für die vorliegende Arbeit als sinnvoll erachtet, bei der Untersuchung und Zusammenführung zwischen technischer und wissenschaftlicher Betrachtung von Zeit-Temperatur-Äquivalenz-Methoden zu unterscheiden⁴.

Im Hinblick auf die *richtige* Zeit-Temperatur-Äquivalenz-Methode lassen sich obgleich vielfältiger Materialeigenschaften und Anwendungsfelder Analogien zwischen Zeit-Temperatur-Korrelationen und damit zwischen existierenden Methoden finden. Viele Korrelationen basieren auf

- einem *ARRHENIUS*-Ansatz [73, 74, 75],
- Modifikationen des *ARRHENIUS*-Ansatzes, siehe z. B. [58],
- mathematischen Erweiterungen oder folgen gänzlich anderen Gesetzmäßigkeiten, siehe z.B. [31, 76, 77, 78].

Existierende Zeit-Temperatur-Korrelationen basieren insofern nicht grundlegend auf fundierten Modellen, bspw. abgeleitet aus der Reaktionskinetik des

⁴ Der technische Ansatz fokussiert auf die Anwendung und Entwicklung von Algorithmen. Der wissenschaftliche Ansatz umfasst die Grundlagenforschung und Entwicklung von Materialmodellen.

Fachgebietes der physikalischen Chemie. Insofern besteht eine Herausforderung auch dahingehend abzuwägen, inwieweit im Anwendungsfall eine vorliegende *ZTK* physikalisch/chemisch oder zumindest empirisch begründet ist, oder eher (nur) eine mathematische Korrelation darstellt.

In der Regel erfordern bestehende Zeit-Temperatur-Korrelationsmethoden das Vorliegen bestimmter (experimenteller) Daten. Dazu gehören: Versuche bei konstanten Temperaturen (isotherm), idealerweise gleiche Prüfintervalle (isochron) als auch bei verschiedenen Zeiten und Temperaturen identifizierte identische Materialeigenschaften (iso-state bzw. Iso-Zustand).

Eine Anwendbarkeit ist auch an bestimmte Materialcharakteristiken und zu meist konstante Prozessbedingungen gebunden. Diese Voraussetzung können bei experimentell ungenügender Zugänglichkeit nicht immer erfüllt oder auch nicht in jedem Fall verifiziert werden. Eine entsprechende Diskrepanz trifft bspw. für das einführend beschriebene Anwendungsbeispiel zu. Eine weitere Herausforderung besteht somit darin, wie im Falle nicht adäquater Datengrundlage bei der Anwendung von *ZTÄM* vorgegangen werden kann⁵.

⁵ Beispielsweise, wenn bei der Auswertung nicht auf vorhandene oder ermittelbare Schnittlinienkurven zurückgegriffen werden kann und somit nicht auf existierende Zeit-Temperatur-Korrelationsmethoden.

2 Zielsetzung und Eingrenzung

Zielsetzung

Die zentrale Zielstellung der vorliegenden Forschungsarbeit ist eine Zusammenführung existierender Zeit-Temperatur-Äquivalenz-Methoden. Dafür sind sowohl eine Übersicht existierender Methoden zu erarbeiten, als auch entsprechende Zusammenhänge zwischen einzelnen *ZTÄM* zu analysieren. Durch eine übergreifende Untersuchung lassen sich u. a. die relativen methodenspezifischen Vor- und Nachteile identifizieren und entsprechend für eine Anwendung berücksichtigen. Ein größerer Umfang des Methodenspektrums kann vorteilhaft bei der Auswertung als auch Neubewertung experimenteller Daten sein. Eine Auswertung auf Basis zusammengefasster Methoden und Modelle stellt eine Vereinfachung dar.

Fragestellung

Die zentrale Fragestellung für die Untersuchungen lautet: „Wie lassen sich *ZTÄM* zusammenführen, die bislang getrennt entwickelt, optimiert und angewendet wurden?“

Vorgehensweise

Die zentrale Fragestellung wird in erster Linie durch vergleichende analytische Untersuchungen beantwortet, insbesondere in Bezug auf die methodenspezifischen Herangehensweisen bei der Entwicklung bzw. Identifikation der beiden wesentlichen Grundelemente von *ZTÄM* (Masterfunktion und Zeit-Temperatur-Korrelation). Untersuchungsschwerpunkte sind hierbei

- die Erarbeitung eines Überblicks existierender Methoden und Vorgehensweisen, siehe Kapitel 3,
- analytische Untersuchungen zur Zusammenführung mithilfe mathematischer und physikalischer Ansätze, siehe Kapitel 4 sowie
- die Verknüpfung von Zeit-Temperatur-Äquivalenz-Methoden und Materialmodellen beispielhaft anhand eines rheologischen Modells⁶ (hier für Relaxation für einen MAXWELL-Körper), s. Kap. 4.4.3 und

⁶ Vorteilhaft mit diesem Ansatz sind die Untersuchung verschiedener *ZTÄM* anhand anschaulicher physikalischer Anwendungsbeispiele.

2 Zielsetzung und Eingrenzung

- eine Anwendungsuntersuchung verschiedener $ZT\ddot{A}M$ zur Beschreibung des Relaxationsverhaltens eines Metalledichtungstyps, siehe Kapitel 5.

Bei den Untersuchungen wurden verschiedene Fachdisziplinen berücksichtigt (Reaktionskinetik, Werkstofftechnik und Materialmodellierung), um die wesentlichen Grundelemente von $ZT\ddot{A}M$ physikalisch anschaulicher zu unterlegen.

Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit eigenständig durchgeführten analytischen Untersuchungen basieren auf konkreten Modellen mit im Kapitel 7.1 hinterlegten Größen bzw. Werten. Für die Arbeit wurde die Software *Mathematica* der Fa. WOLFRAM in der Version 12.2 verwendet.

Eingrenzung

Eine Zusammenführung wird vorrangig für Zeit-Temperatur-Äquivalenz-Methoden untersucht, welche auf Basis von ZTP und dem ZTS basieren. Weitere Methoden, wie die Datum-Temperatur-Methode nach BOLTON [66] oder statistische Ansätze, siehe z. B. [59, 70], die sich ebenfalls zu $ZT\ddot{A}M$ zuordnen lassen oder vergleichbare methodische Ansätze verfolgen, werden sekundär berücksichtigt.

Entsprechend der oben dargestellten Motivation fokussieren die analytischen Untersuchungen auf die phänomenologische Beschreibung des Materialverhaltens 'Relaxation' für linear-viskoelastisches Materialverhalten unter isothermen Bedingungen bei statischen Belastungen.

Entsprechend der Motivation der Arbeit, siehe Kapitel 1.1, wurden gegenüber dem bisherigen Stand weitere Untersuchungen zur Anwendung von $ZT\ddot{A}M$ auf innerhalb der BAM experimentell ermittelte Daten zur Dichtungskraft eigenständig durchgeführt. Bedingt durch die bislang begrenzte Datengrundlage sind ggf. ableitbare Prognosen nicht validiert.

3 Überblick zu Zeit-Temperatur-Äquivalenz-Methoden (ZTÄM)

Nachfolgend ist ein Überblick repräsentativer Methoden und Grundlagen angegeben, welche die äquivalente Wirkung von Zeit und Temperatur auf eine Materialeigenschaft untersuchen und beschreiben.

Das Hauptunterscheidungsmerkmal der methodischen Ansätze liegt nicht zwangsläufig in der untersuchten Materialeigenschaft in Form einer Zustandsgröße (wie Relaxationszustand oder Temperzustand), sondern in der jeweiligen Datengrundlage und die Art der Auswertung innerhalb eines Koordinatensystems. Dazu ist in der Abb. 3.1 ein Überblick repräsentativer Methoden und eine Zuordnung innerhalb des für das Forschungsthema relevanten dreidimensionalen Koordinatenraumes *Zustand-Zeit-Temperatur* skizziert.

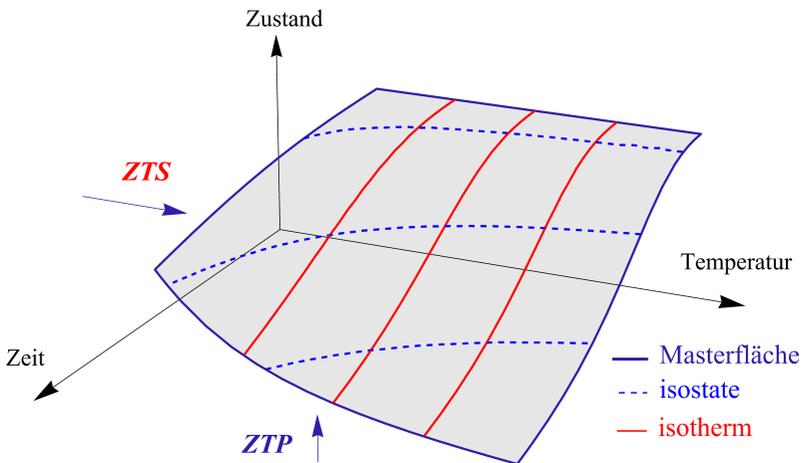


Abb. 3.1: Beispielhafte zeit- und temperaturabhängige Materialcharakteristik in Form einer Zustandsfläche und methodenspezifischer Blickwinkel für *ZTS* und *ZTP*

Eine Zustandsfläche zur Untersuchung von Zusammenhängen der hier relevanten Größen wurde bislang eher selten zugrunde gelegt. Die methodischen An-

sätze unterscheiden sich durch den jeweiligen *Blickwinkel* auf diesen Koordinatenraum und durch den Umgang mit den in die jeweilige Schnittebene projizierten Daten. Unterscheiden lassen sich dabei Methoden, welche elementar in den jeweiligen Projektionsebenen definiert sind (wie *ZTP* und *ZTS*) und welche beide Schnittebenen gleichwertig bei der Auswertung berücksichtigen (siehe z. B. [59, 79]) oder auf die Beschreibung von sogenannten *Masterflächen* abzielen, siehe dazu z. B. [36].

Die Superpositionsmethoden *ZTS* und *DTM* verwenden als Bezugsebene eine gewählte Referenztemperatur (also eine isotherme Kurve in Abb. 3.1) und verschieben die Projektionen weiterer isothermer Daten entsprechend methodischer Ansätze des *ZTS*. Im Gegensatz dazu schlägt BROZZO [63] einen Extrapolationsansatz auf Basis der Auswertung isothermer Datenverläufe in der Projektionsebene 'Materialeigenschaft-Zeitgröße' ohne Superposition von Daten und ohne Anwendung einer Referenztemperatur vor.

Aus verschiedenen Fachbereichen ist die Darstellung mehrdimensionaler Abhängigkeiten bekannt. Die Einschränkung, dass ein Element (hier in Form einer Zustandsgröße) für mehrere variierende Elementpaare, hier (Zeit- und Temperaturgröße) konstant bleibt, ist u. a. bekannt aus den Bereichen: Physik, Elektrotechnik, Ingenieurwesen, Meteorologie. Je nach Fachrichtung werden verschiedene Bezeichnungen verwendet: Isoklinen, Äquipotentiallinien, Isobaren, Höhenlinien, Kennlinienfelder, Niveaulinien. Zur Darstellung mehrparametrischer Abhängigkeiten von Materialeigenschaften werden auch sogenannte „Konturplots“ verwendet [26].

Mathematisch beschrieben wird i. d. R. der gleiche Sachverhalt: Eine Funktion mehrerer veränderlicher Größen in impliziter Darstellung $I(x, y, z) = 0$ sei explizit nach z auflösbar. Für $I(x, y, z = konst.) = c$, mit der Definition, dass c einen Parameter darstellt, lässt sich I als einparametrische Kurvenschar in einem zweidimensionalen Koordinatensystem eintragen. Eine Schnittkurve oder Höhenlinie umfasst dabei die Menge p aller Punkte (x, y) , welche den selben Funktionswert $h(p) = c$ haben [80].

Entsprechend der Eingrenzung der Arbeit folgt eine weitergehende Einführung für *ZTP* im Kapitel 3.1 und für *ZTS* im Kapitel 3.2. Eine Darstellung des Entwicklungsstandes orientiert sich anhand der Merkmale: Ziel und Konzept, Historie und Entwicklung, Zeit-Temperatur-Korrelation, Masterkurve/Masterfunktion und Auswertelgorithmen. Ferner werden als notwendig erachtete Grundlagen zur Materialbeschreibung (siehe Kapitel 3.3) und zu Zeit-Temperatur-Korrelationen (siehe Kapitel 3.4) zusammengetragen.

3.1 Zeit-Temperatur-Parameter (ZTP)

Ziel und Konzept

Eines der ersten entwickelten Verfahren zur Extrapolation von Kurzzeitversuchsdaten bzw. zur Vorhersage des Langzeitverhaltens metallischer Werkstoffe beinhaltet die Verwendung von *Zeit-Temperatur-Parametern* [81]. Das Konzept basiert auf der Annahme, experimentelle Daten (historisch zum Kriechbruchversagen) eines Materials so zu korrelieren, dass sich diese auf einer einzelnen Kurve (*Masterkurve*) darstellen lassen.

Mathematisch betrachtet überführen ZTP die Zeit-Temperatur-Abhängigkeit einer untersuchten Materialgröße (z. B. Temper-, Relaxations- oder Kriechzustand) $M = g(t, T)$ in eine dimensionsreduzierte Form $M(P_A)$. Der Zusammenhang zwischen Zeit und Temperatur wird in eine 'Ersatzgröße' bzw. Äquivalenzgröße P_A überführt. ZTP kombinieren die Abhängigkeit von Zeit und Temperatur in der Form

$$P_A = f(t, T). \quad (3.1.1)$$

Dabei wird angenommen, dass f unabhängig von der Dauer ist, sodass das Langzeitverhalten auf Basis von Kurzzeitversuchen bei höheren Temperaturen prognostiziert werden kann [40, 82, 31]. Die funktionale Abhängigkeit in Gl. 3.1.1 umfasst somit explizit im Experiment erfasste Zeit- und Temperaturwerte. Darüber hinaus soll Gl. 3.1.1 auch für nicht explizit im Versuch befindliche Zeiten und Temperaturen in jeweils begrenzten Anwendungsbereichen gelten [21]. Die jeweilige Definition von ZTP ergibt sich aus der Darstellung von Messdaten in der Darstellung 'logarithmische Zeit über einer Temperaturgröße' und der Ermittlung von Schnittkurven bzw. Höhenlinien in Abb. 3.1. Idealerweise lassen sich die Schnittkurven aus der Auftragung der untersuchten Charakteristik zu verschiedenen Niveaus entwickeln. Entsprechend der dimensionsreduzierten Darstellung gilt zumeist, dass die Zeit-Temperatur-Ersatzgröße vom Zustandsniveau abhängt, d. h. $P_A(Z)$, siehe auch Abb. 3.2.

Im Folgenden werden ZTP nach LARSON und MILLER [47] und nach ORR, SHERBY und DORN [30] beispielhaft näher eingeführt, da diese in den nachfolgenden Untersuchungen zur Zusammenführung mit dem ZTS berücksichtigt werden. Eine Übersicht einer Vielzahl entwickelter ZTP ist bspw. in der Publikation von HAQUE et al. [67] zu finden.

Der **LARSON-MILLER-Parameter** (LMP bzw. P_{LM}) ist über die folgenden mathematischen Beziehungen definiert [47].

$$T \cdot (C_{LM} + \log t) = \frac{Q}{2,3 \cdot R} = \text{konst.} \quad (3.1.2)$$

3 Überblick zu Zeit-Temperatur-Äquivalenz-Methoden (ZTÄM)

$$P_{LM} = T \cdot (\ln t_r + C_{LM}) \quad (3.1.3)$$

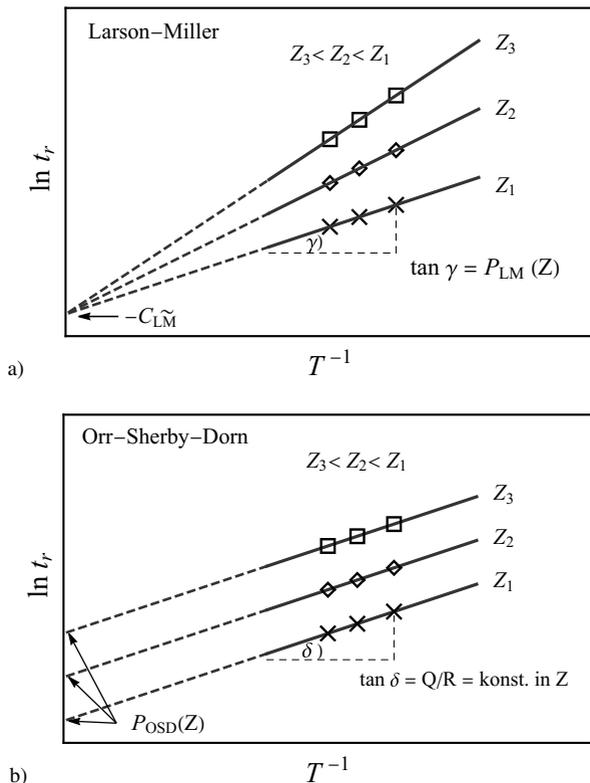


Abb. 3.2: Schematische Darstellungen: a) LARSON-MILLER-Parameter auf Basis von Gl. 3.1.3 und b) ORR-SHERBY-DORN-Parameter auf Basis von Gl. 3.1.4, jeweils mit Schnittkurven und Datenpunkten ausgehend von drei verschiedenen Zuständen Z_i , die in Abhängigkeit der Temperatur zu verschiedenen Zeiten erreicht werden.

Die Größe Q steht für die Aktivierungsenergie des (relevanten) Kriechprozesses bis zum Versagen und wird u. a. auch mit E_A bezeichnet. R entspricht der universellen Gaskonstante. In Gl. 3.1.2 entspricht C_{LM} der sogenannten LARSON-MILLER-Konstante bzw. $\log(A)$ bei Herleitung aus einer ARRHENIUS-Beziehung, siehe Anhang 7.2. Die Gl. 3.1.2 gilt für konstante Beanspruchungszustände. Für C_{LM} gilt nach LARSON und MILLER [47] ein Wert von 20

als 'universell' anwendbar. In anderer Form wird der *LMP* auch nach Gl. 3.1.3 verwendet. Darin entspricht $\ln(t_r)$ der logarithmischen Zeit bis zum Kriechbruchversagen und $P_{LM} = Q/R$. Die Größe C_{LM} gibt die für $\ln(t)$ entsprechende LARSON-MILLER-Konstante aus $C_{LM} \cdot 2,3$ an. Die Gl. 3.1.3 aufgelöst nach $\ln(t_r)$ für beispielhaft drei verschiedene Zustände Z_i ist in Abb. 3.2 a) in Form von Schnittkurven visualisiert. Der Parameter entspricht dem Anstieg der Kurven und ist abhängig vom Zustandsniveau $P_{LM}(Z)$.

Der **ORR-SHERBY-DORN-Parameter** (*OSD* bzw. P_{OSD}) ist über die mathematische Beziehung

$$P_{OSD} = \ln t_r - \frac{Q}{R \cdot T} \quad (3.1.4)$$

definiert [30]. Die Gl. 3.1.4 aufgelöst nach der logarithmischen Zeit für beispielhaft drei verschiedene Zustände Z_i ist in Abb. 3.2 b) als Schnittlinienkurven visualisiert. Der Parameter P_{OSD} entspricht dem Schnittpunkt mit der logarithmischen Zeitachse bei $1/T = 0$ und ist abhängig vom Zustandsniveau. Im Vergleich zum *LMP* ist für die von ORR-SHERBY-DORN untersuchten Metalle die Aktivierungsenergie (bzw. der Anstieg der Kurven) unabhängig vom Zustandsniveau.

Die **Bezeichnung Parameter** für *ZTP* unterscheidet sich zu der mathematischen Definition eines Parameters, beispielsweise bei der Betrachtung parametrisierter Kurven(scharen). Während bspw. für eine Höhenkoordinate z einer Rotationsfläche $z = x^2 + y^2$ konzentrische Kreise mit $z = konst. = c > 0$ mit dem Radius \sqrt{c} als Projektion in der (x, y) -Ebene darstellbar sind und der Parameter c den Höhenlinien entspricht [80], kann der Parameter P für *ZTP* zwar von der 'Höhenkoordinate' abhängen, $P(Z)$, jedoch wird diese nicht immer explizit dargestellt. Die Bedeutung des Parameters für *ZTP* unterscheidet sich jeweils. Dies lässt sich aus den schematischen Darstellungen der *ZTP* ableiten, siehe Abb. 3.2 und [31, 67]. Der LARSON-MILLER Parameter P_{LM} entspricht, abgeleitet aus einer ARRHENIUS-Beziehung, dem Ausdruck Q/R , d. h. dem Quotienten aus einer Aktivierungsenergie für den jeweiligen Prozess im Verhältnis zur universellen Gaskonstante und mathematisch dem Anstieg der linearen Funktionen in der Darstellung $\ln t$ über $1/T$. Der ORR-SHERBY-DORN Parameter P_{OSD} entspricht mathematisch dem (extrapolierten) Schnittpunkt mit der $\ln(t)$ -Achse bei $1/T = 0$ und ist gemäß der Definition in [30] eine (nicht-physikalische) Temperatur-kompensierte-Zeitgröße.

Historie und Entwicklung

Zeit-Temperatur-Parameter haben sich historisch betrachtet aus der Untersuchung metallischer Werkstoffe (wie Hochtemperaturstähle) seit ca. 1950 ent-

3 Überblick zu Zeit-Temperatur-Äquivalenz- Methoden (ZTÄM)

wickelt. Die Untersuchungen von HOLLOMON und JAFFE [29] zum Temperaturzustand von Kohlenstoffstahl in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit als auch die entsprechende Entwicklung eines ZTP sind grundlegend. Darauf aufbauend⁷ wurde der weitaus bekanntere LMP [47] entwickelt. DORN publizierte 1955 eine umfangreiche Untersuchung zur Zeit-Temperatur-Äquivalenz hinsichtlich des Kriechverhaltens von Aluminium sowohl makroskopisch anhand gleichwertiger Kriechdehnungen als auch metallografisch anhand identifizierter, identischer Verformungsstrukturen [28].

Neben dem Fokus, ZTP alleinig zur Beschreibung des Zeitstandverhaltens von Stählen zu verwenden, hat sich der Anwendungsbereich innerhalb der Werkstofftechnik deutlich erweitert, siehe z. B. [83, 45, 84, 24, 50]. Dadurch entwickelten sich anwendungs- und materialspezifisch charakteristische Kenngrößen (wie C_{LM}, T_a, t_a) zu jeweiligen ZTP .

Die oben eingeführten Parameter P_{LM} und P_{OSD} nach Gl. 3.1.3 und 3.1.4 lassen sich auch auf Basis des Zusammenhangs zwischen minimaler Kriechdehnrate bis zum Bruchversagen nach einem MONKMAN-GRANT- und dem ARRHENIUS-Ansatz herleiten, siehe dazu z. B. EVANS [85, 32].

$$\dot{\epsilon}_m = C_0 \cdot \exp \left[-\frac{Q}{R \cdot T} \right] \quad \text{und} \quad t_r = \frac{C_1}{\dot{\epsilon}_m} \quad (3.1.5)$$

Für P_{LM} gilt, dass die Aktivierungsenergie abhängig von der mechanischen Beanspruchung ist: $Q(\sigma)$. Somit folgt aus 3.1.5

$$P_{LM}(\sigma) = \frac{Q(\sigma)}{R} = T \cdot \left(\ln \left(\frac{C_0}{C_1} \right) + \ln t_r \right) \quad (3.1.6)$$

und für P_{OSD} gilt, dass der Präexponentialfaktor abhängig von der mechanischen Beanspruchung ist: $C_0(\sigma)$. Entsprechend lässt sich aus 3.1.5 der folgende Zusammenhang ableiten.

$$P_{OSD}(\sigma) = \ln \left(\frac{C_1}{C_0(\sigma)} \right) = \ln t_r - \frac{Q}{R \cdot T} \quad (3.1.7)$$

Das breite Anwendungsspektrum von ZTP lässt sich auf die i. d. R. geringe Anzahl zu adaptierender (Material-)Konstanten (wie z. B. C_{LM} für den LMP) zurückführen. Jedoch wurden die Anwendungsgrenzen dieser temperaturkompensierenden Extrapolationsmethoden immer wieder kritisch hinterfragt, siehe

⁷ LARSON und MILLER ersetzten in ihrem Ansatz die Temperdauer mit der Zeitdauer bis zum Kriechbruchversagen und den Härtegrad durch die im Kriechversuch vorliegende Beanspruchung [31].

z. B. [3, 32, 33, 63, 76, 86, 67]. Die Hauptkritikpunkte für *ZTP* resultieren unvermeidlich aus den (vereinfachten) Modellannahmen zum Einfluss des Zeitverlaufs, der Temperatur und der Beanspruchung bzw. deren Korrelation untereinander, wie z. B.:

- vereinfachte oder keine Berücksichtigung physikalischer Grundlagen [21],
- i. d. R. nicht-linearer und unbekannter funktionaler Zusammenhang zwischen Parameter und untersuchter Charakteristik $P_{\dot{A}}(Z)$ [32, 86, 67],
- kein universeller *ZTP* vorhanden (material- und anwendungsspezifisch) und individuelle Identifikation eines entsprechenden *ZTP* notwendig [67],
- bedingte Zuverlässigkeit der Prognosen, u. a. aufgrund extrapolierter charakteristischer Modellgrößen außerhalb des experimentellen Messbereiches, siehe bspw. Abb. 3.2 und darin C_{LM} und P_{OSD} .

In der Regel werden *ZTP* auf einen konkreten Zeitpunkt angewendet, d. h. bspw. in Bezug auf das Erreichen des Kriechbruchversagens oder eines bestimmten Zustandes. Eine Berücksichtigung individueller Zeit- oder Prozessverläufe ist durch *ZTP* nicht vorgesehen. Der Einfluss ggf. höherer Belastungen im Experiment gegenüber niedrigeren in der Anwendung bleibt unberücksichtigt [32]. Für *ZTP* wird somit von konstanten Prozessraten ausgegangen und so, bspw. für Kriechprozesse der Einfluss der mechanischen Beanspruchung als auch der Temperatur auf die Gesamtkriechdehnung vernachlässigt [85, 63, 32].

ZTP können sowohl hinsichtlich ihrer physikalischen Deutung als auch als „mathematisches Werkzeug“ betrachtet werden [21, 5]. Das vielfältige Anwendungsfeld und der oben skizzierte Verlauf der Entwicklung von *ZTP* obgleich jeweiliger Komplexität technischer Werkstoffe (mit entsprechender Vielzahl an physikalischen und metallurgischen Prozessen) lässt analog wie bspw. MANSON [21] und BOLTON [20] darauf schließen, dass *ZTP* weiterhin und überwiegend als 'mathematisches Interpolationswerkzeug' verstanden und verwendet werden.

Zeit-Temperatur-Korrelation

Inwiefern lässt sich die Vielzahl an *ZTP* auf eine gemeinsame Basis, bspw. auf einer grundlegenden Zeit-Temperatur-Korrelation der Reaktionskinetik zurückführen? Eine dahingehende Untersuchung ist in den einschlägigen Publikationen nicht enthalten, siehe u. a. [5, 31, 40, 87].

Zum Ursprung der Zeit-Temperatur-Korrelation für *ZTP* haben sich HOLLOMON-JAFFE und LARSON-MILLER an der im Bereich der physikalischen Che-

3 Überblick zu Zeit-Temperatur-Äquivalenz-Methoden (ZTÄM)

mie entwickelte ARRHENIUS-Beziehung, siehe z. B. [88], orientiert.

$$r = A_0 \cdot \exp \left[-\frac{Q}{R \cdot T} \right] \quad (3.1.8)$$

Für die in Gl. 3.1.8 enthaltenen Größen gilt: r entspricht der Prozessrate, T beschreibt die absolute Temperatur, Q umfasst die Aktivierungsenergie des Prozesses, R entspricht der universellen Gaskonstante und A_0 steht für den Präexponentialfaktor. Ausgehend vom *LMP* wurden vor allem auf Basis von Kriechversuchen weitere *ZTP* entwickelt oder materialspezifisch adaptiert, z. B. der *ZTP* nach MANSON und HAFERD [87].

$$P_{MH} = \frac{T - T_a}{\log t - \log t_a} \quad (3.1.9)$$

Weitere *ZTP* ergeben sich vorrangig aus phänomenologischen Ansätzen auf Basis der Datenauswertung unterschiedlichster Materialien oder durch die Wahl der Koordinatenachsen⁸ [22, 23, 31, 87]. *ZTP* sind jeweilig charakterisiert durch lineare oder nicht-lineare Kurvenverläufe in der Koordinatenebene 'logarithmische Zeit über einer Temperaturgröße', mit und ohne gemeinsamen Schnittpunkt, siehe beispielhaft Abb. 3.2. Die jeweilige Zeit-Temperatur-Korrelation wird in einen entsprechenden *ZTP* überführt, siehe auch Gl. 3.1.1.

Bereits wenige Jahre nach der Entwicklung der ersten *ZTP* stand die Identifikation des am besten geeigneten Parameters im Fokus, siehe z. B. [41, 89]. Neben der Entwicklung spezifischer *ZTP* wurde dafür in Abständen untersucht, jeweilig existierende Parameter zu generalisieren oder zusammenzufassen, siehe u. a. [5, 31, 21, 70, 90]. Zuletzt publizierten HAQUE et al. im Jahr 2017 [31] ein sogenanntes *Metamodell* für *ZTP* in der nachfolgenden Form.

$$P_{HS} = \frac{\log(t_r) - a_0 - a_1 T^n}{(T^n - a_2)^q} \quad (3.1.10)$$

Dieser übergeordnete Parameter umfasst insgesamt 12 *ZTP*: sechs Parameter in der Darstellung $\log(t_r)$ vs. T sowie sechs Parameter in der Darstellung $\log(t_r)$ vs. $1/T$, s. g. *gespiegelte Modelle*. Eine Rückführung auf einen bestimmten *ZTP* ergibt sich aus Anpassung der Modellparameter a_0, a_1, a_2, n, q . Für beispiels-

⁸ In Abhängigkeit der Temperaturgröße (T oder $1/T$) ergeben sich sogenannte 'gespiegelte' *ZTP*. Diese haben i. d. R. die selbe mathematische Funktionsform und keinen Einfluss auf die Auswertung [31]. In Abhängigkeit der logarithmischen Zeitgröße ($\ln t$ oder $\log t$) sowie in Abhängigkeiten der verwendeten physikalischen Einheiten können die charakteristischen Größen der *ZTP* variieren.

weise $a_1 = 0$, $a_2 = 0$ und $n = -1$, $q = 1$ sowie $a_0 = C_{LM}$ ergibt sich bspw. aus Gl. 3.1.10 der Parameter nach LARSON-MILLER.

Die Zusammenführung von ZTP zu einem übergeordneten Modell (siehe Gl. 3.1.10) steht nicht im direkten Zusammenhang mit einer fundamentalen Zeit-Temperatur-Korrelation. Nur in Einzelfällen und mit ergänzenden Annahmen (siehe auch Anhang 7.2) lassen sich ZTP aus einer ARRHENIUS-Beziehung der Form 3.1.8 herleiten, siehe bspw. auch [40, 32].

Für ZTP wird vorausgesetzt, dass Kurzzeitversuche bei höheren Temperaturen und mechanischer Beanspruchung das Langzeitverhalten bei entsprechend niedrigeren Beanspruchungen prognostizieren [5]. In Bezug auf einen definierten Zustandwert Z_i (bzw. definierte Materialcharakteristik) bleibt der Parameter für eine 'Menge an Zeit-Temperatur-Kombinationen' konstant. Das heißt beispielsweise für den LMP aus Gl. 3.1.3, dass für $P_{LM} = \text{konst.}$, bzw. für $Z = \text{konst.}$ die nachfolgende Beziehung gilt, siehe auch Abb. 3.3 a).

$$T_1 \cdot \left(\ln t_1 + C_{\overline{LM}} \right) = T_2 \cdot \left(\ln t_2 + C_{\overline{LM}} \right) \quad (3.1.11)$$

Auf Basis von Gl. 3.1.11 sowie analog für weitere ZTP lässt sich ausgehend von experimentellen Ergebnissen auf nicht explizit im Versuch analysierte Temperaturen und Zeiten schließen. Zumeist gilt dabei $T_2 > T_1$ und $t_2 < t_1$. Bei Kenntnis von T_2, t_2 und durch Vorgabe von T_1 lässt sich die zugehörige Zeit t_1 berechnen bzw. zu einer vorgegebenen Zeit t_1 die entsprechende Temperatur T_1 bestimmen. Mit Gl. 3.1.11 und mit Blick auf die Abb. 3.2 a) lässt sich schlussfolgern, dass auch ausgehend von konstruierten Schnittlinienkurven entsprechende Zeit- und Temperaturbereiche extrapoliert werden können. Am Beispiel der Abb. 3.2 a) sei gedanklich der jeweils am weitesten rechts gelegene Punkt ein Extrapolationspunkt $\left\{ \ln t_{r,i}; T_j^{-1}; Z_k \right\}$, bei Vorgabe einer Temperatur T_j und Ermittlung entsprechender Zeitwerte für drei verschiedene Zustände.

Masterkurve – Masterfunktion

Im Zusammenhang mit dem Ursprung von ZTP beschreibt die Masterkurve (oder auch Masterfunktion genannt) den funktionalen Zusammenhang zwischen der mechanischen Beanspruchung σ_B und einer parametrisierten Zeit-Temperatur-Korrelation [21, 23, 67]. Teilweise wird diese Bezeichnung auch für den mathematischen Zusammenhang zwischen ZTP und σ_B verwenden, bspw. für den LMP in der Form $P_{LM} = f(\sigma)$ [40, 31, 5]. In der Fachliteratur ist häufig eine logarithmische Darstellung der mechanischen Beanspruchung $\log(\sigma_B)$ über dem Parameter $P_{\dot{\lambda}}$ vorzufinden, siehe z. B. [5, 47, 89].

3 Überblick zu Zeit-Temperatur-Äquivalenz- Methoden (ZTÄM)

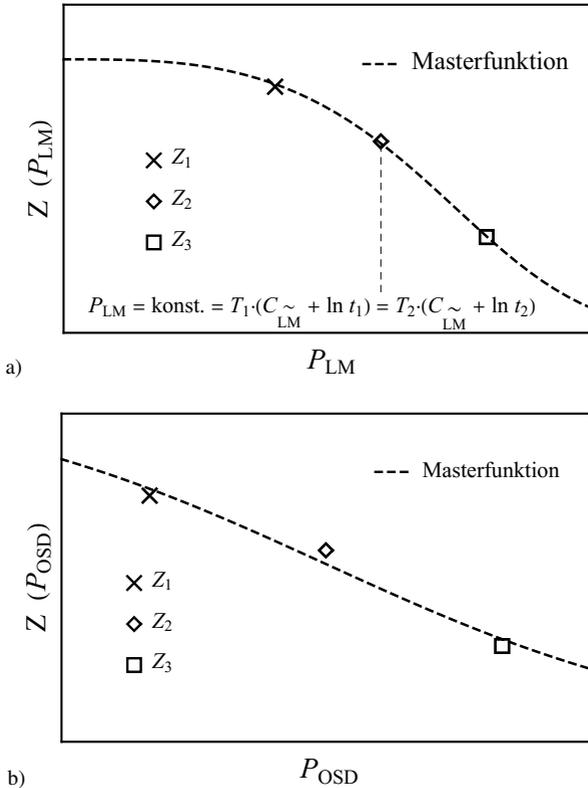


Abb. 3.3: Schematische Darstellung zweier Masterfunktionen, abgeleitet aus Abb. 3.2 für ZTP nach a) LARSON-MILLER und b) ORR-SHERBY-DORN

In der Regel wird die Masterkurve aus einer Invertierung der Abhängigkeiten zwischen ZTP und der untersuchten Charakteristik entwickelt, z. B. $P_{LM}(\sigma)$ und $P_{OSD}(\sigma)$ wird zu $\sigma(P_{LM})$ und $\sigma(P_{OSD})$. Zur Entwicklung einer Masterfunktion werden verschiedenen Strategien angewendet: grafisch (z. B. durch Zeichnung per Hand, Lineal und Augenmaß [47]), analytisch (z. B. durch funktionale Beschreibung der Datenpunkte bspw. mittels Polynomfunktion [21, 5]) oder numerisch (z. B. durch Variation verschiedener mathematischer Ansätze im Hinblick auf eine geeignete Interpolationsgüte, siehe bspw. [5, 21, 67]). Ferner lassen sich Masterfunktion (auch Leitkurve genannt [91]) und Messwerte (welche bei verschiedenen Temperaturen und entsprechend verschiedenen Zeiten gewonnen wurden) in einer Grafik abbilden, siehe u. a. Abb. 1.5 und

Abb. 1.6. Auf Basis der für Abb. 3.2 dargestellten ZTP sind schematisch in Abb. 3.3 beispielhafte Masterfunktionen visualisiert. Diese resultieren aus der jeweils invertierten Darstellung der Zustandswerte Z_i über den jeweiligen Parametern $P_{LM}(Z)$ und $P_{OSD}(Z)$ mit Interpolationsfunktionen als Masterfunktionen. Da die Datenpunkte in Abb. 3.2 ideal auf den Schnittkurven liegen, fallen die Datenpunkte auf jeweils einen selben Parameterwert zusammen.

HAQUE et al. [31] beschreiben im übertragenen Sinne, dass sich eine Masterfunktion durch Ersetzung des Parameters P mittels einer entsprechenden (mathematischen) funktionalen Beschreibung $P = f(Z)$ definiert.

Auswertelgorithmen

ZTP werden oftmals hinsichtlich bestmöglicher Interpolationen von Messdaten verwendet, ohne dabei gleichzeitig physikalische oder chemische Gesichtspunkte zu berücksichtigen [40, 41, 67, 84]. Bei der Anwendung von ZTP stehen somit die Identifikation der geeignetsten Zeit-Temperatur-Korrelation und Masterfunktion im Vordergrund [20, 67, 89, 81, 5]. Auch dafür ist es zweckmäßig, verschiedene ZTP in eine Gleichung zu überführen [67]. Die wesentlichen Elemente und der Ablauf von Interpolationsverfahren im Zusammenhang mit ZTP sind in der Abb. 3.4 schematisch zusammengefasst. Die Verfahren unterscheiden sich bspw. in Bezug auf den Umfang an ZTP, den zugrunde gelegten Masterfunktionen, der definierten Interpolationsgüte und den verwendeten computergestützten Programmen. Drei Verfahrensweisen (Ver) mit dem selben Gesamtziel jedoch unterschiedlicher Herangehensweise werden nachfolgend aufgeführt.

- Ver 1: Vordefinierte Masterfunktion (z. B. Polynomfunktion) und Ermittlung des am besten geeignetsten ZTP [70, 31, 21, 89, 5]. Für den LMP gilt bspw. zur Beschreibung des Zeitpunktes des Bruchversagens bei verschiedenen Temperaturen und mechanischen Beanspruchungen mit $P_{LM} = f(\sigma)$

$$P_{LM} = K_0 + K_1 \cdot \sigma + K_2 \cdot \sigma^2 + \dots + K_n \cdot \sigma^n. \quad (3.1.12)$$

K_i entspricht den Interpolationsfaktoren. Nachteilig sind z. T. physikalisch unplausible Prognosen und eine rein numerische Anpassung an vorgegebene Masterfunktionen mit ggf. daraus resultierendem Ausschluss (weiterer) geeigneter ZTP.

- Ver 2: Simultane Regressionsanalyse zwischen einer Auswahl verschiedener Masterfunktionen und einem Metamodell, welches 12 ZTP beinhaltet [31, 67] sowie Bewertung der Masterfunktion hinsichtlich physikalischer

Plausibilität.

$$\frac{\log(t_r) - a_0 - a_1 T^n}{(T^n - a_2)^q} = f(\sigma), \text{ z. B. } f(\sigma) = \begin{cases} a + b\sigma + c\sigma^2 \\ a + b\sigma + c \log \sigma \\ a + b \exp(c\sigma) \end{cases} \quad (3.1.13)$$

Ver 3: Interpolation verschobener Daten (auf eine Datum-Temperatur analog einer Referenztemperatur). Hierzu werden ZTP entsprechend umformuliert. Mit der DTM nach BOLTON und HAQUE et al. [20, 35, 37] werden u. a. Daten der mechanischen Beanspruchung σ und der ermittelten Versagenszeiten t_r der jeweiligen Versuchstemperatur T in Relation zu den Daten σ_D und t_D einer gewählten Datum-Temperatur T_D mithilfe von ZTP ausgewertet. Am Bsp. des LMP lässt sich die zeitliche Verschiebung von Daten einer beliebigen Temperatur T auf T_D ausgehend von Gl. 3.1.11 unter Verwendung entsprechender Indizes ermitteln.

$$T \cdot \left(\ln t + C_{\overline{LM}} \right) = T_D \cdot \left(\ln t_D + C_{\overline{LM}} \right) \quad (3.1.14)$$

Nach Auflösen⁹ o. g. Gleichung nach $\ln(t_D)$ folgt daraus eine explizite Formulierung zur Berechnung der Masterzeit für T_D .

$$\ln t_D = \frac{T}{T_D} \cdot \ln t + C_{\overline{LM}} \cdot \left(\frac{T}{T_D} - 1 \right) \quad (3.1.15)$$

In Abhängigkeit zugrunde gelegter Modelle ist neben der horizontalen Transformation der Daten auch eine vertikale Verschiebung (bspw. in Bezug auf die mechanische Beanspruchung σ_D) notwendig [35, 66]. Eine vertikale 'Transformationsvorschrift' ist aus den ZTP jedoch nicht ableitbar.

Vorteilhaft bei der Datum-Temperatur-Methode sind die Kalibrierung einer Masterfunktion anhand einer 'erweiterten' Temperaturkurve T_D und die aus den oberen und unteren Temperaturwerten resultierenden Inter- und Extrapolationsgrenzen [20, 37]. Eine 'erweiterte' Temperaturkurve ergibt sich somit analog zum ZTS aus der Superposition von Messdaten bei verschiedenen Versuchstemperaturen. Damit liegt eine i. d. R umfangreichere Datenbasis zur Identifikation und Anpassung einer Masterfunktion für die gewählte Referenztemperatur T_D vor.

⁹ Zur Herleitung siehe Kapitel 4.4.1.

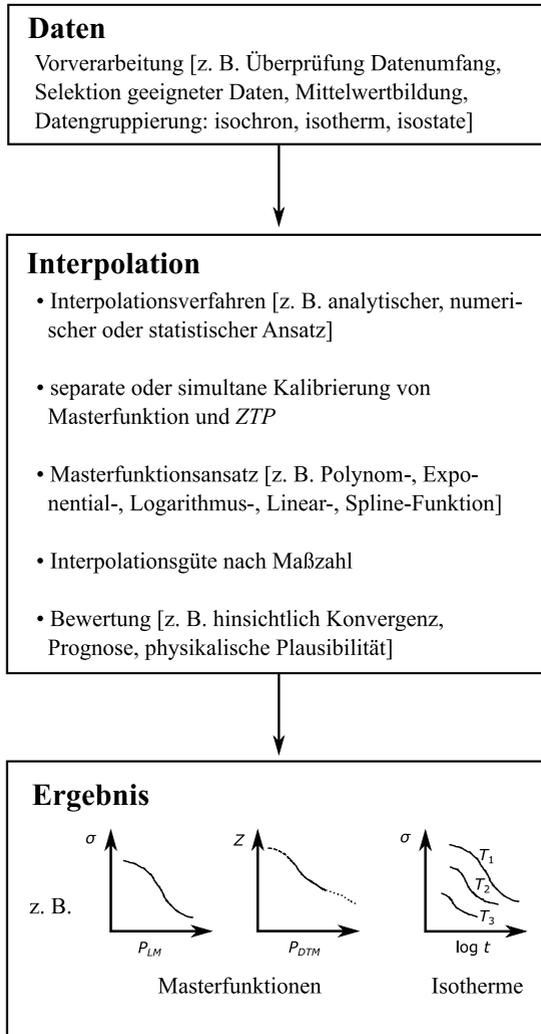


Abb. 3.4: Schematischer Ablauf zur Analyse und Beschreibung experimenteller Daten im Zusammenhang mit ZTÄM

In der nachfolgenden Tabelle sind zum Stand der Entwicklung von ZTÄM im Zusammenhang mit der Anwendung von ZTP relevante Themenschwerpunkte und beispielhaft Literaturen zusammengetragen.

3 Überblick zu Zeit-Temperatur-Äquivalenz- Methoden (ZTÄM)

Tab. 3.1: Überblick ausgewählter Literatur zu Zeit-Temperatur-Parametern

Themenschwerpunkt	Quelle(n)
LARSON-MILLER-Parameter	[22, 24, 47, 50, 71, 72]
Ziel und Konzept zu <i>ZTP</i>	[21, 23, 67]
Zusammenfassung von <i>ZTP</i> zu übergeordneten Parametern - <i>Metamodell</i>	[5, 21, 67, 70]
Anwendung und Vergleich verschiedener <i>ZTP</i> hinsichtlich Interpolations- und Extrapolationsgüte	[31, 40, 41, 67, 90]
Anwenderunabhängige Ermittlung geeigneter <i>ZTP</i> bei Variation verschiedener Masterfunktionen	[31, 67]
Datum-Temperatur-Methode - <i>DTM</i>	[20, 35, 37, 66, 82]

3.2 Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzip (ZTS)

Ziel und Konzept

Für die Entwicklung von Materialmodellen als auch für Langzeitprognosen ist i. d. R. eine experimentell umfangreiche Datenbasis notwendig. Für bestimmte Materialklassen und -verhalten wird zur Reduzierung des Umfangs auf korrelierende bzw. komplementäre Zeit- und Temperatureinflüsse zurückgegriffen [92]. Dabei wird vorausgesetzt, dass sich der Temperatureinfluss auf das zeitabhängige Materialverhalten äquivalent zu einem be- oder entschleunigten Zeitverlauf verhält. Auf dieser Grundlage wird das bei verschiedenen Versuchstemperaturen über einen diskreten Zeit- oder Frequenzbereich ermittelte Verhalten derart in Bezug auf eine gewählte Referenztemperatur T_{ref} überlagert (superpositioniert), dass im Ergebnis für T_{ref} ein über den experimentellen Zeit- oder Frequenzbereich hinausgehender Prognosebereich entsteht, siehe z. B. Abb. 3.5. Die Ansätze dazu sind verschieden, siehe unten, Abschnitt *Auswertelgorithmen*.

3.2 Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzip (ZTS)

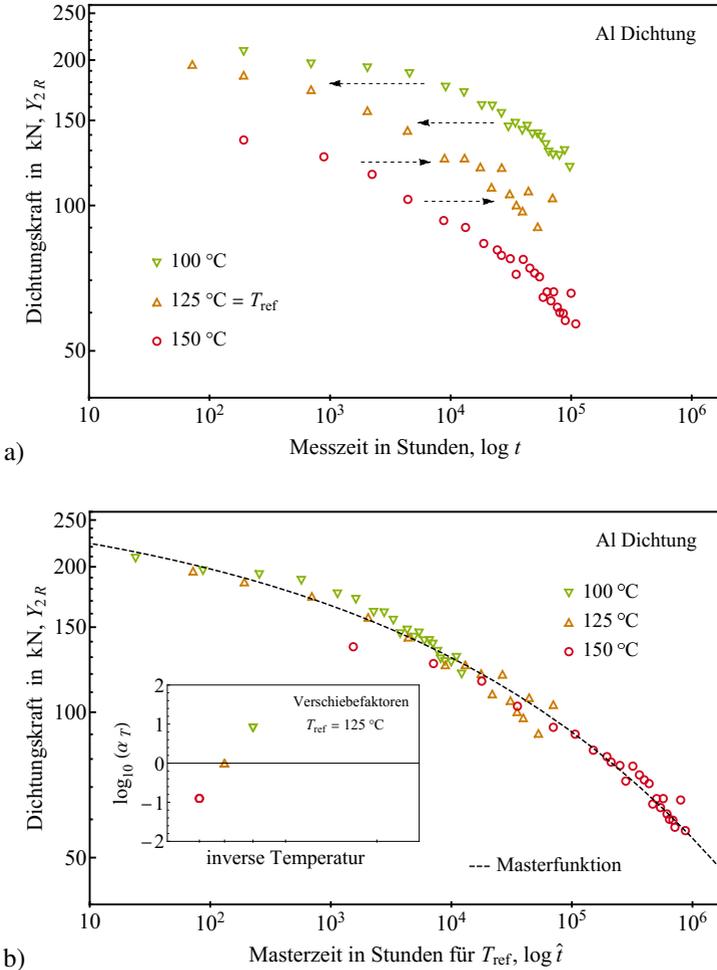


Abb. 3.5: Beispielhafte Anwendung des Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzips durch horizontale Verschiebung von Datenpunkten entlang der logarithmischen Zeitskala in Bezug auf eine Referenztemperatur von 125 °C für Metall dichtungsdaten ausweisweise aus Abb. 1.2, siehe Untersuchungen im Kapitel 5.

Nach FINDLEY et al. [92] gelten für das ZTS (hier adaptiert auf eine Zustandsgröße Z) die folgenden Beziehungen.

$$Z(t, T) = Z(\zeta; T_{ref}) \quad (3.2.1)$$

$$\zeta = \frac{t}{\alpha(T)} \quad (3.2.2)$$

Danach wird selbiges Materialverhalten bei unterschiedlichen Temperaturen T, T_{ref} durch eine Zeitskalierung $\alpha(T)$ zueinander korreliert. In Gl. 3.2.1 wird ζ als Masterzeit bezeichnet und $\alpha(T)$ als temperaturabhängiger Skalierungsfaktor. In logarithmischer Darstellung von Gl. 3.2.2 entspricht der Term $\ln \alpha(T)$ einer horizontalen Verschiebung entlang der (logarithmischen) Zeitskala. Für T_{ref} gilt die folgende Forderung.

$$\alpha(T_{ref}) = 1 \text{ bzw. } \ln \alpha(T_{ref}) = 0 \quad (3.2.3)$$

Damit sollen für T_{ref} die Masterzeit und die Realzeit identisch¹⁰ sein. Die Ansätze zur Beschreibung von $\alpha(T)$ sind verschieden, siehe unten im Abschnitt *Zeit-Temperatur-Korrelation*.

Sofern Kurvenssegmente in logarithmischer Koordinatenachsenskalierung die selbe Form bzw. den selben aber entlang der Koordinatenachsen verschobenen Funktionsverlauf aufweisen, wird von sogenanntem thermorheologisch einfachem Materialverhalten gesprochen [93, 94], siehe nachfolgende Abb. 3.6.

Neben der zeitlichen Skalierung von Messdaten (horizontaler Verschiebungen), sind für eine Superposition von Daten ggf. auch vertikale Verschiebungen notwendig, siehe z. B. [62, 65, 95]. Diese werden u. a. mit temperaturabhängigen Ausdehnungs-, Kontraktionsmechanismen sowie Massendichten erklärt [95, 96, 97]. Inwiefern bereits bei ergänzender vertikaler Verschiebung noch thermorheologisch einfaches Materialverhalten gilt, ist in der Fachliteratur nicht eindeutig definiert. Hierzu sind unterschiedliche Auffassungen zu finden, siehe z. B. [62, 98, 99]. Sofern eine rein horizontale Verschiebung von Isothermen mit ein und demselben Faktor entlang der logarithmischen Zeitskala nicht ausreicht, wird von sogenanntem *thermorheologisch komplexen Verhalten* ausgegangen. In diesem Fall wird bspw. der Ansatz verfolgt, dass der Skalierungsfaktor ergänzend zur Temperaturabhängigkeit noch mindestens eine Zeitabhängigkeit aufweist, siehe z. B. [100, 98, 92]. Im Vergleich zu Gl. 3.2.2 ließe sich dann eine erweiterte Skalierungsbeziehung zwischen Realzeit und Masterzeit formulieren.

$$\zeta = \frac{t}{\alpha(T, t, \sigma)} \quad (3.2.4)$$

Angenommen wird dabei, dass der Skalierungsfaktor ergänzend zur Tempe-

¹⁰ Im Hinblick auf eine funktionale Beschreibung der temperaturabhängigen Skalierungsfaktoren $\alpha(T)$ kann diese Forderung in Abhängigkeit des Interpolationsergebnisses nur angenähert werden. In der Regel ist eine Streuung der Messergebnisse zu erwarten.

ratur bspw. sowohl von der Zeit (z. B. durch Alterungseffekte) als auch vom Beanspruchungsniveau σ (bzw. vom Zustandsniveau Z) abhängen kann. Eine derartige, erweiterte bzw. gekoppelte Abhängigkeit soll dabei nicht die „Flexibilität der Verschiebung bzw. Skalierung von Messdaten erhöhen“ sondern u. a. physikalische oder chemische Effekte berücksichtigen. Weitere Einflussgrößen wie Druck oder Feuchtegehalt (siehe Fußnote 4) können von Relevanz sein. Für nicht isotherme Randbedingungen können ergänzend zu Gl. 3.2.2 ebenfalls Modellerweiterungen notwendig sein, da der Skalierungsfaktor für diese Randbedingungen von der Zeit abhängt [92].

Historie und Entwicklung

Die Grundlagen für das heute bekannte ZTS wurden vor allem in den 1940er und 1950er Jahren entwickelt [62]. Erwähnenswert sind dabei die grundlegenden Untersuchungen zum Kriech- und Relaxationsverhalten von Polymeren unter Temperatureinfluss von LEADERMAN und FERRY [96, 97, 101]. Die Entwicklung des ZTS im Zusammenhang mit Polymeren lässt sich historisch vor allem aus experimentellen Untersuchungen zu viskoelastischem Materialverhalten, der Darstellung entsprechender Versuchsergebnissen über logarithmische Koordinatenachsen (insbesondere der Zeitgröße) und der Entwicklung von Materialmodellen ableiten [96, 64, 101, 102, 103].

Parallel zur den empirischen Ansätzen experimentelle Daten in logarithmischer Darstellung zu superpositionieren, siehe beispielhaft Abb. 3.5 oben, wird viskoelastisches Materialverhalten von Polymeren u. a. mit rheologischen Modellen beschrieben [96, 92, 104]. Mithilfe dieser lässt sich das ZTS anhand des Einflusses temperaturabhängiger Materialkoeffizienten anschaulich visualisieren und untersuchen [93, 101, 104]. Dabei ist insbesondere die Charakteristik der sogenannte MAXWELLSche Relaxationszeit $t_R = \eta/E$ von Bedeutung [92, 105]. Dieser Modellvorstellung folgend, wird im Rahmen der vorliegenden Arbeit das ZTS beispielhaft anhand des Relaxationsverhaltens eines MAXWELL-Körpers¹¹ erläutert, siehe Gl. 3.2.5 und Abb 3.6. Die Temperaturabhängigkeit ergibt sich durch Variation der Dämpfungseigenschaften $\eta(T)$, siehe fünf farblich unterlegte Kurvenssegmente in Abb. 3.6 a). Diese farblich unterlegten, jeweils diskreten logarithmischen Zeitverläufe entsprechen augenscheinlich parallel zueinander abfallenden Kennlinien gleichen Verlaufs. Diese entsprechen auch projizierten isothermen Schnittkurven aus Abb. 3.1 in die hier gewählte Zustands-Zeit-Ebene $(R_G - \ln t; T_{ref})$ für eine Referenztemperatur.

¹¹ Eine Herleitung ist im Anhang 7.3 angegeben.

3 Überblick zu Zeit-Temperatur-Äquivalenz- Methoden (ZTÄM)

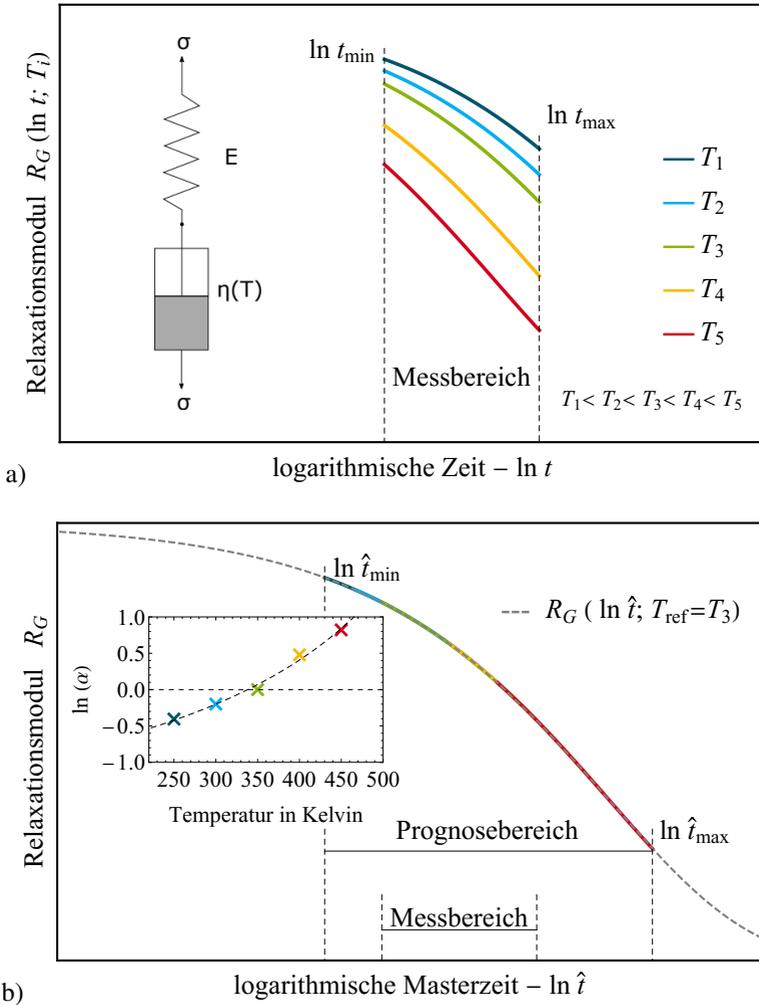


Abb. 3.6: Zeit-Temperatur-Superpositions-Prinzip beispielhaft visualisiert auf Basis eines MAXWELL-Körpers für Relaxation: Abb. a) Relaxationsmodul R_G über logarithmischer Zeitdarstellung für verschiedene temperaturabhängige Dämpfungseigenschaften des NEWTONSchen-Dämpfers $\eta(T)$ auf Basis von Gl. 3.2.5 und Abb. b) Relaxationsmodul R_G für eine Referenztemperatur T_{ref} über logarithmischer Masterzeit auf Basis von Gl. 3.2.7

3.2 Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzip (ZTS)

$$R_G(t, T) = E_T \cdot \exp \left[-E_T \cdot \frac{t}{\eta(T)} \right] \quad (3.2.5)$$

Entsprechend des Prinzips der Zeit-Temperatur-Superposition ergibt sich auf Basis der Verschiebung einzelner Temperaturkurven eines diskreten Messbereiches ein darüber hinausgehender Prognosebereich für eine gewählte Referenztemperatur T_{ref} , siehe Abb. 3.6 b).

Die für das ZTS für thermorheologisch einfaches Verhalten definierte Parallelverschiebung von Kurven entlang einer logarithmischen Zeitachse lässt sich anhand des hier gewählten Materialmodells über die Korrelation der Dämpfungseigenschaft erklären. Der Skalierungsfaktor entspricht in diesem Fall dem Verhältnis der (temperaturabhängigen) Viskositäten, siehe nachfolgende Gleichung.

$$\alpha(T) = \frac{\eta(T_{ref})}{\eta(T)} \quad (3.2.6)$$

Ein temperaturabhängiger Elastizitätsmodul in der Form $E(T)$ würde am hier gewählten Beispiel zu vertikalen Verschiebungen der Kurvensgmente führen.

Entsprechend des ZTS und Gl. 3.2.1 ist die Gl. 3.2.5 in eine Funktion nur einer (temperaturabhängigen) Variablen zu überführen. In Gl. 3.2.7 entspricht \hat{t} der Masterzeit.

$$R_G(\hat{t}) = E_T \cdot \exp \left[\frac{-E_T}{\text{Pa}\cdot\text{s}} \cdot \hat{t} \right] \quad (3.2.7)$$

Die Gl. 3.2.7 ist für die gewählte Referenztemperatur T_{ref} über der logarithmischen Masterzeit $\ln(\hat{t})$ in Abb. 3.6 b) als gestrichelte Funktion dargestellt, siehe Herleitung im Anhang 7.3. Ferner gilt für die im logarithmischen Maßstab horizontal verschobenen überlagerten Kurvensgmente die nachfolgende Beziehung.

$$\ln(\hat{t}) = \ln \alpha(T) + \ln(t) \quad (3.2.8)$$

In der Teilabbildung in Abb. 3.6 b) sind dazu die Verschiebefaktoren $\ln(\alpha)$ in Abhängigkeit von der Temperatur angegeben. Die angewendeten Modelldaten für die Abbildungen 3.6 a) und 3.6 b) sind im Anhang 7.1 angegeben.

Unter Bezugnahme rheologischer Modelle zur Beschreibung von viskoelastischem Materialverhalten (bspw. Mehrelemente-MAXWELL-Körper) bedeutet thermorheologisch einfach, dass alle parallel geschalteten Maxwell-Elemente selbige Relaxationszeiten aufweisen bzw. gleichwertig von der Temperatur abhängen [19, 96]. Eine Zeit-Temperatur-Superposition ist in der Regel nicht trivial für bspw. Mehrphasensysteme, Co-Polymere, Legierungen oder Faserverbund-

stoffe, siehe z. B. [26].

Die verwendeten Begriffe für das ZTS unterscheiden sich in der Fachliteratur: *Zeit-Temperatur-Äquivalenz-Prinzip*, *temperatur-kompensierte* oder *reduzierte Zeitmethode* als auch *reduzierte Variablenmethode* werden ebenfalls verwendet, siehe bspw. [93, 101].

In der Norm ISO 18437-6 [106] sind neben zahlreichen Definitionen (z. B. zum temperaturabhängigen Skalierungsfaktor oder zur Masterkurve) eine standardisierte Auswertemethodik für thermorheologisch einfache Materialien angegeben. Die Grundlage für diese Norm wurde von GERGESOVA et al. [107] entwickelt.

Zeit-Temperatur-Korrelation

Für die Beschreibung temperaturabhängiger Skalierungsfaktoren $\alpha(T)$, im logarithmischen Zeitmaßstab der Verschiebefaktoren $\ln(\alpha(T))$, werden Modelle nach WILLIAMS-LANDEL-FERRY (WLF), VOGEL-FULCHER-TAMMANN (VFT) sowie ARRHENIUS (ARR) verwendet. Die Anwendung erfolgt abhängig von der jeweilig untersuchten Materialcharakteristik sowie der Temperaturbereiche. Zugrunde liegen empirisch Modelle oder Modelle unter Einbindung temperaturabhängiger Viskositäts- und Dichte-Eigenschaften und des sogenannten „Freie-Volumen-Konzeptes“ sowie Modelle der Reaktionskinetik, siehe z. B. [19, 26].

Die Skalierung auf Grundlage der nachfolgend aufgeführten Modelle wird (im logarithmischen Zeitmaßstab) unabhängig vom Niveau der untersuchten Charakteristik vorgenommen. Die Modelle beziehen sich somit auf thermorheologisch einfaches Verhalten. Jedes Modell weist gewisse Anwendungsgrenzen auf. Teilweise eignen sich auch kombinierte Zeit-Temperatur-Korrelations-Modelle. In Abhängigkeit der definierten Relation zwischen den Zeiten einer beliebigen Temperatur T und der Referenztemperatur T_{ref} ergeben sich wie oben aufgeführt die Beziehung

$$\frac{t}{t_{ref}} = \alpha\left(T; T_{ref}\right) \quad (3.2.9)$$

oder

$$\frac{t_{ref}}{t} = \alpha\left(T_{ref}; T\right). \quad (3.2.10)$$

Aus diesen Definitionen resultieren die Skalierungsmodelle bzw. Verschiebefunktionen. Die nachfolgend genannten Modelle wurden auf Basis von Gl. 3.2.9 entwickelt und in Anlehnung an die Publikation von SHANGGUANG et al. [25] formuliert.

3.2 Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzip (ZTS)

Für ein Zeit-Temperatur-Skalierungsmodell auf Basis eines ARRHENIUS-Ansatzes gelten die Zusammenhänge

$$t = t_e \cdot \exp\left(\frac{E_A}{R \cdot T}\right) \quad (3.2.11)$$

bzw. unter Anwendung von Gl. 3.2.9

$$\ln \alpha_{Arr} = \frac{E_A}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}}\right). \quad (3.2.12)$$

Die Größe t_e entspricht einem Präexponentialfaktor, welcher sich z. B. auf den jeweilig untersuchten Zustand oder die Eigenschaft bezieht. Für ein Zeit-Temperatur-Skalierungsmodell nach WILLIAMS, LANDEL und FERRY [108] gilt mit Basis des natürlichen Logarithmus

$$\ln \alpha_{WLF} = -2,3 \cdot \frac{C_1 \cdot (T - T_{ref})}{C_2 + T - T_{ref}}. \quad (3.2.13)$$

Das Zeit-Temperatur-Skalierungsmodell nach VOGEL, FULCHER und TAMMANN lautet

$$t = t_e \cdot \exp\left(\frac{B}{T - T_V}\right), \quad (3.2.14)$$

bzw. analog zum WLF-Modell

$$\ln \alpha_{VFT} = \frac{C_1 \cdot (T_{ref} - T)}{C_2 + T - T_{ref}} \quad (3.2.15)$$

mit den Definitionen

$$C_1 = \frac{B}{T_{ref} - T_V} \quad (3.2.16)$$

und

$$C_2 = T_{ref} - T_V. \quad (3.2.17)$$

Eine Relation dieser oben aufgeführten Skalierungsmodelle zu- bzw. untereinander sowie eine zusammenführende mathematische Form in eine Art „universelle WLF-Gleichung“ wurde bspw. von SHANGGUANG et al. [25] entwickelt und hinsichtlich einer praktischen Anwendung für bestimmte Polymere untersucht. Dabei wird angenommen, dass $T_V = 0$ K beträgt bzw. eine entsprechende

physikalische/chemische Bedeutung vernachlässigbar ist. Weitere Modelle zur Beschreibung der temperaturabhängigen Skalierungsfaktoren sind in den Publikationen von CONANT et al. und CHAE et al. zu finden [93, 27].

Ergänzend zu den Modellen für eine Superposition von Daten im experimentellen Zeitbereich untersucht u. a. BARBERO den Einfluss von Zeit-Temperatur-Verschiebungen unter Einfluss von Alterungseffekten¹². Je nach 'Alterungszustand' können verschiedene Superpositionsansätze erforderlich sein [42, 43].

Masterkurve – Masterfunktion

Ein einheitliches Verfahren zur Konstruktion von Masterkurven ist in der Fachwelt nicht etabliert. Sehr unterschiedliche Ansätze und Anforderungen kommen zur Anwendung.

Masterkurven werden u. a. dadurch erzeugt, dass Daten oder Kurven verschiedener Temperaturen durch manuelle Verschiebung auf den logarithmischen Koordinatenachsen für eine gewählte Referenztemperatur auf Deckung gebracht werden, sodass Datenpunkte zu einem bestimmten Wert [102] oder für einen bestimmten Wertebereich [107, 62] zusammenfallen, siehe auch Gl. 3.2.1 und beispielhaft Abb. 3.5.

Fraglich ist im Anwendungsfall jeweils, ob durch die Superposition von Daten (lediglich) „synthetisch-glatte“ Kurvenverläufe [27] erzeugt werden oder deren Verlauf das „wahre“ Materialverhalten aussagen. Häufig wird vorausgesetzt, dass die Verschiebung isothermer Segmente zu der Masterkurve führt, die selbiges Verhalten bzw. selbigen Verlauf aufweist, wie ein entsprechend längerer Versuch zu der jeweiligen (Referenz-)Temperatur [64, 26]. Bei Kenntnis einer Masterkurve können unter Verwendung eines entsprechenden Skalierungsmodells weitere Temperaturkurven generiert werden.

In einigen Anwendungsfällen wird eine funktionale Beschreibung aus manuell konstruierten Masterkurven, d. h. nach der Datentransformation, abgeleitet sowie dessen Eignung invers über weitere experimentelle Untersuchungen durch Temperaturvariation bestätigt, siehe z. B. [27]. Hinsichtlich einer mathematischen Beschreibung und Optimierung von Masterkurven werden auch Polynomfunktionen vorgeschlagen sowie bezüglich der Adaption der Skalierungsfaktoren die Methode der kleinsten Fehlerquadrate angewendet, siehe z. B. [109, 110]. In einigen Anwendungsfällen erfolgt eine Verschiebung zumindest im Abgleich mit einem geeigneten Skalierungsmodell $\alpha(T)$, siehe oben, z. B. nach WILLIAMS-LANDEL-FERRY oder einer ARRHENIUS-Beziehung.

GERGESOVA et al. [107] beschreiben bezüglich existierender Superpositions-

¹² Hierauf bzw. auf das Thema „Time-Temperatur-Age-Superposition“ wird in der vorliegenden Arbeit nicht näher eingegangen.

methoden, dass experimentelle Daten mittels geeigneten Funktionen beschrieben werden sollten, für diese Approximation jedoch keine universelle Prozedur vorliegt. Diesbezüglich wird in [107] eine Variation von Interpolationsfunktionen (beginnend mit einfachen linearen bis hin zu mehrparametrischen komplexen Approximationsansätzen) empfohlen.

Auswertelgorithmen

Nach GERGESOVA et al. [65, 107] liegt der schwächste Punkt bei der Anwendung des ZTS in der „Verschiebeprozedur“, da ausgehend vom selben Messdatensatz zwei Anwender sehr wahrscheinlich auch zwei verschiedene Masterkurven konstruieren würden. Neben anwenderabhängigen oder manuellen Verschiebeprozeduren wurden insbesondere in den letzten 20 Jahren objektive Auswertemethoden entwickelt [59, 60, 65, 36, 68, 109, 110].

Grundsätzlich ist nicht festgelegt, ob experimentelle Daten oder (interpolierte) Kurven zugehörig zu jeweiligen Versuchstemperaturen entlang der logarithmischen Skalen verschoben und superpositioniert werden. In der Fachliteratur existieren dahingehend verschiedene Auffassungen [98, 107, 62, 102].

In Abhängigkeit des Verfahrens zur Superpositionierung von Daten sind zur Untersuchung von Materialeigenschaften entsprechende Überdeckungen des Werte- und Definitionsbereichs notwendig, siehe z. B. [97, 65, 107].

Bei der Auswertung experimenteller Daten wird die Anwendbarkeit des Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzips häufig als eine Art generischer Ansatz vorausgesetzt. Eine tatsächliche Anwendbarkeit bestätigt sich gegebenenfalls bei der Verwendung [94].

BROZZO [63] schlägt vor, eine Extrapolation auf Basis der Auswertung bzw. des Trends isothermer Kurvensegmenten durchzuführen. Aus dem Zeitverhalten bei höheren Temperaturen soll auf das Zeitverhalten bei niedrigeren Temperaturen geschlussfolgert werden. Von Bedeutung ist in [63] die Ermittlung logarithmischer Zeitdifferenzen im Hinblick auf eine Prognose im Zeitverhalten.

Bei der Auswertung experimenteller Daten kommen computergestützte Algorithmen zum Einsatz, z. B. durch Implementierung der sogenannten PRONY-Reihe und simultaner Bestimmung der PRONY-Reihen-Koeffizienten als auch die Überprüfung adäquater Zeit-Temperatur-Korrelationen, z. B. nach WILLIAMS, LANDEL und FERRY oder ARRHENIUS [93].

Zur Charakterisierung von zeit- und temperaturabhängigem Materialverhalten (am Bsp. des Relaxationsmoduls) präsentieren ÁLVAREZ-VÁZQUEZ et al. [59, 79] einen weiteren methodischen Ansatz, welcher die simultane Ermittlung einer entsprechenden Zeit-Temperatur-Korrelation über eine statistische Kompatibilitätsbedingung zwischen temperatur- und zeitabhängigem Relaxa-

3 Überblick zu Zeit-Temperatur-Äquivalenz-Methoden (ZTÄM)

tionsmodul vorsieht. Entsprechende Masterkurven sollen auf dieser Basis ohne Anwendung 'klassischer' Skalierungsfaktoren, anwenderunabhängig und ohne erforderliche 'Überlappungsbereiche' im Zeitbereich erzeugt werden können. Durch die Verwendung dimensionsloser bzw. skalierten Größen sollen Probleme bezüglich der Auswahl geeigneter Skalierungsmodelle in Abhängigkeit der Lage der Glas-Gummi-Übergangstemperatur umgangen werden.

Das Ablaufschema in Abb. 3.4 ist prinzipiell auch für das ZTS anwendbar. Unterschiedlich sind dabei insbesondere zugrunde liegende Zeit-Temperatur-Beziehungen sowie die Datengrundlage.

Tab. 3.2: Überblick ausgewählter Literatur zum Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzip

Themenschwerpunkt	Quelle(n)
wegbereitende Untersuchungen der äquivalente Wirkung von Zeit und Temperatur für Polymere	[27, 96, 101, 102, 108]
Zeit-Temperatur-Skalierungsmodelle	[26, 60, 111]
ZTS bei thermorheologisch komplexem Materialverhalten	[92, 98, 100, 112]
Zusammenfassung von Grundlagen und Historie	[62]
Objektive / automatisierte Datenauswertung und Entwicklung von Masterkurven	[65, 68, 69, 93, 107]

3.3 Überblick zur Beschreibung von Materialverhalten

Zur phänomenologischen Beschreibung von zeit- und temperaturabhängigem Materialverhalten mithilfe von Masterfunktionen werden (wie in Abb. 1.3 dargestellt) mathematische Funktionen benötigt. Dabei werden häufig mathematische Lösungen physikalischer oder chemischer Problemstellungen durch größtmögliche Abstraktion entwickelt, sodass (z. T. gleiche) mathematische Ansätze zur Anwendung kommen können. Die Beschreibung von zeit- und temperaturabhängigem Materialverhalten ist beliebig komplex und Gegenstand der Forschung. In Analogie zu thermodynamischen Zustandsgleichungen idealer Gase, womit der makroskopische Zustand eines Gases (phänomenologisch) mit Hilfe der drei Größen *Druck*, *Volumen* und *Temperatur* beschrieben wird, existieren

3.3 Überblick zur Beschreibung von Materialverhalten

tieren Bestrebungen hinsichtlich der Formulierung mechanischer Zustandsgleichungen [113, 92, 114, 115]. Demnach gilt (für lineare, einachsige Fälle) für die Zustandsgleichung beispielsweise

$$M(\sigma, \dot{\sigma}, \varepsilon, \dot{\varepsilon}, T; S) = 0. \quad (3.3.1)$$

Hierin stellt S den Strukturparameter (z. B. zur Berücksichtigung von Leerstellenkonzentration, Versetzungsdichte, Anordnung der Körner) dar und beschreibt den Einfluss der Struktur auf das mechanische Verhalten des Werkstoffes. Die mechanische Beanspruchung wie z. B. $\sigma, \varepsilon, \dot{\varepsilon}$ und die Temperatur T haben Einfluss auf die Struktur. Diese Wechselbeziehungen lassen sich physikalisch und experimentell zumeist nur schwer beschreiben und erfassen, daher werden i. d. R. vereinfachte Formulierungen von Gl. 3.3.1 für verschiedene Beanspruchungs- und Temperaturbereiche zur Materialbeschreibung entwickelt. Zumeist wird beabsichtigt, Zustandsgleichungen für Werkstoffverhalten zu formulieren, bei welchem keine Strukturänderungen (somit in begrenzten Beanspruchungs- und Temperaturbereichen) auftreten. Damit wird von $S \approx \text{konst.}$ ausgegangen [115].

In der Anwendung liegt der Fokus zumeist auf der phänomenologischen Materialbeschreibung des jeweilig relevanten Bauteils, welches vorrangig auf Basis (makroskopischer) Stoffeigenschaften aus entsprechenden Experimenten entwickelt wird, siehe z. B. [116, 117, 105]. Eine mögliche Beschreibung von Zusammenhängen kinematischer und dynamischer Größen wird mithilfe rheologischer Modelle vorgenommen. Dabei wird angenommen, dass ein Kontinuum (Körper, Bauteil, Volumenelement) aus einfachen Modell-Elementen und im Falle viskoelastischer Modelle aus Kombinationen von in Reihe oder parallel geschalteten Feder- und Dämpfer- sowie Reibelementen aufgebaut ist [105]. Aus dem jeweiligen Schaltbild rheologischer Modelle lassen sich Differentialgleichungen entwickeln, welche auf eine allgemeine Materialgleichung zur Beschreibung von linearem, eindimensionalen viskoelastischen Materialverhalten in differentieller Form zurückgeführt werden können.

$$\begin{aligned} P_M \cdot \sigma &= p_0 \sigma + p_1 \dot{\sigma} + p_2 \ddot{\sigma} + \dots + p_i \frac{\partial^i \sigma}{\partial t^i} \\ &= q_0 \varepsilon + q_1 \dot{\varepsilon} + q_2 \ddot{\varepsilon} + \dots + q_j \frac{\partial^j \varepsilon}{\partial t^j} = Q_M \cdot \varepsilon \end{aligned} \quad (3.3.2)$$

Der Effekt bzw. Einfluss der Temperatur wird in derartigen konstitutiven Gleichungen zumeist über die Materialkoeffizienten p_i, q_j berücksichtigt, siehe z. B. [92, 105].

3 Überblick zu Zeit-Temperatur-Äquivalenz-Methoden (ZTÄM)

Bei integraler Betrachtungsweise lässt sich die Temperatur- und Zeitabhängigkeit in einer allgemeineren Form beispielsweise für den Relaxationsmodul durch $R_G(T, t) = \sigma(T, t)/\varepsilon_0$ sowie für den Kriechmodul durch $J(T, t) = \varepsilon(T, t)/\sigma_0$ darstellen, siehe z. B. [92].

Im Hinblick auf eine Materialmodellierung ist, wie oben kurz erwähnt, auch der Zusammenhang zwischen makroskopisch beobachteten Phänomenen sowie der jeweilig zugehörigen Mikrostrukturen bzw. mikrostruktureller Vorgänge von Bedeutung. Es ist davon auszugehen, dass verschiedene Mikrostrukturen gleichwertiges makroskopisches Verhalten hervorrufen können [118]. Umgekehrt gilt: Sofern makroskopische Untersuchungen in Bezug auf eine definierte Eigenschaft gleichwertige Zustände zeigen, ist nicht zwangsläufig davon auszugehen, dass das untersuchte System (Werkstoff, Material, Bauteil etc.) ebenfalls hinsichtlich der Mikrostruktur identisch ist. Die Auflösung und Erklärung von durch Temperatur beeinflusstem makroskopischen Zeitverhalten durch mikrostrukturelle Vorgänge (d. h. die „Verknüpfung zwischen Makro- und Mikrophysik“) sowie die Entwicklung entsprechender Modelle ist seit vielen Jahrzehnten Gegenstand der Forschung. Bezüglich einer Untersuchung des Verformungsverhaltens von Metallen ausgehend vom Standpunkt der chemischen Reaktionskinetik sei bspw. auf die Publikationen von KAUFMANN und EYRING et al. [119, 120] verwiesen.

Unabhängig vom Materialmodell sind die Identifikation der Reaktionsrate(n) beeinflussenden Mechanismen und die jeweilige experimentelle Ermittlung entsprechender Größen (wie die jeweilige 'Aktivierungsenergie') zur adäquaten Beschreibung notwendig, was bekanntermaßen eine Herausforderung bei der Entwicklung von Materialmodellen sowie der experimentellen Ermittlung relevanter materialspezifischer Parameter darstellt.

Temperaturabhängiges Materialverhalten lässt sich hinsichtlich temperaturabhängiger (aber zeitunabhängiger) Eigenschaften wie z. B. den Elastizitätsmodul metallischer Werkstoffe und auch hinsichtlich zeit- und temperaturabhängiger Merkmale (wie Kriechverhalten und Neigung zur Spannungsrelaxation) unterscheiden. Temperaturabhängig sind für metallische Materialien dabei vor allem die Beweglichkeit der Atome sowie die Anzahl und das Verhalten von Gitterdefekten [44]. Die Zeitabhängigkeit ergibt sich aus der Geschwindigkeit ablaufender mikromechanischer Deformationsmechanismen, insbesondere thermisch ermöglichter Wanderungen bzw. Platzwechselforgängen individueller Teilchen durch die Werkstoffstruktur (Diffusion). Thermisch aktivierte plastische Deformation unter Berücksichtigung des Verständnisses aus der chemischen Reaktionskinetik und mikromechanischer Modellvorstellungen wird bspw. in den Publikationen [121, 120, 122] behandelt.

Kunststoffe weisen gegenüber metallischen Materialien ein deutlich zeit-

und temperaturabhängigeres Materialverhalten auf. Dieses Materialverhalten ist zurückzuführen u. a. auf den makromolekularen Aufbau und die damit gegenüber Metallen geringeren Bindungskräfte sowie eine größere Beweglichkeit der Molekülketten [44, 97].

Aus der Werkstoffkunde ist im Zusammenhang mit thermisch aktivierten Vorgängen bekannt, dass Zustandsänderungen (von einem Ungleichgewichts- zu einem Gleichgewichtszustand) zumeist durch Platzwechsel struktureller Elemente (wie Moleküle, Atome, Leerstellen) ablaufen und dadurch die freie Energie eines Systems ein Minimum erreicht, siehe z. B. [44, 123]. Dieser thermodynamische oder thermoenergetische Gleichgewichtszustand hängt u. a. von der chemischen Zusammensetzung, der Temperatur und dem Druck ab. Konkrete Werkstoffeigenschaften sind zumeist einem eindeutig festgelegten Gleichgewichtszustand zuzuordnen (bspw. durch definierte Druck- und Temperaturbedingungen).

Entsprechend einer Theorie zur Reaktionskinetik gilt in der Werkstofftechnik auch, dass die *freie Energie* eines Systems nur über eine Energiezufuhr (z. T. bezeichnet als Aktivierungsenergie) minimiert werden kann, da die für die Zustandsänderung (oder auch Phasenumwandlung) vorhandene Barriere (oder auch Umwandlungshemmung) überwunden werden muss. Die Energiezufuhr kann dabei z. B. durch Temperaturerhöhung, plastische Verformung, Strahlung oder auch elektrische Felder aufgebracht werden [44]. Zustandsänderungen hin zu thermodynamischen Gleichgewichten werden mithilfe der klassischen Thermodynamik zum einen im Hinblick auf einen Zustand intensivster Teilchenbindung (Energiminderung) sowie bezüglich eines Zustands intensivster Teilchendurchmischung (Entropieerhöhung) diskutiert [123].

3.4 Grundlagen zu Zeit-Temperatur-Korrelationen

Für eine zusammenführende Untersuchung wurde hinterfragt inwiefern die für *ZTP* und das *ZTS* zugrunde gelegten Zeit-Temperatur-Korrelationen in Analogie zu Modellen aus dem Bereich der Reaktionskinetik stehen.

Einführung

Die Relation zwischen einer *Zeit-repräsentierenden-Größe* (wie Zeit, Frequenz, Reaktionsgeschwindigkeits- oder Frequenzfaktoren) sowie einer *Temperatur-repräsentierenden-Größe* ist seit vielen Jahrzehnten sowohl auf makroskopischer als auch auf mikroskopischer Ebene Gegenstand der Forschung. Viele Grundlagen stammen aus dem Bereich der physikalischen Chemie, siehe z. B. [124, 125, 126]. Inwieweit die Implementierung dieser Aspekte in die Materi-

3 Überblick zu Zeit-Temperatur-Äquivalenz-Methoden (ZTÄM)

altheorie metallischer oder nicht metallischer Werkstoffe gewissermaßen bewiesen ist, siehe z. B. GALWEY und BROWN [77], wurde im Rahmen der Arbeit nicht explizit hinterfragt. Insofern wurde davon ausgegangen, dass Modelle der Reaktionskinetik zumindest prinzipiell anwendbar sind.

In der Chemie wird der Einfluss der Temperatur auf die Geschwindigkeit von Prozessen im Fachgebiet der Reaktionskinetik untersucht und beschrieben, siehe dazu z. B. Moor [127] und Brdička [88]. Wesentliche Grundlagen und Annahmen zur Entwicklung der Zeit-Temperatur-Korrelation stammen aus diesem Bereich (z. B. die ARRHENIUS-Beziehung).

Die chemische Reaktionskinetik untersucht zeitliche Zustandsveränderungen durch Analyse der Geschwindigkeiten, mit welchen bspw. ein System einem Gleichgewichtszustand zustrebt [88]. Für Reaktionen erster Ordnung wird für die Reaktionsgeschwindigkeit v eine Proportionalität zur Konzentration des Reaktanten c_a eines Stoffes oder eines Stoffsystems A angenommen.

$$v = -\frac{dc_a}{dt} = k \cdot c_a \quad (3.4.1)$$

Der Faktor k stellt die Raten- bzw. Geschwindigkeitskonstante dar, welche häufig als temperaturabhängig $k(T)$ beschrieben wird. Aus Gl. 3.4.1 ergibt sich durch Trennung der Variablen

$$-\frac{dc_a}{c_a} = k \cdot dt. \quad (3.4.2)$$

Mit Integration von 0 bis t und von c_0 bis c_A mit der Ausgangskonzentration c_0 sowie entsprechendes Umformen ergibt sich eine Zeitabhängigkeit der Stoffkonzentration c_A . Diese lautet in expliziter Form ausgedrückt

$$c_A(t) = c_0 \cdot \exp(-k \cdot t). \quad (3.4.3)$$

Eine analoge 'kinetische Beziehung' lässt sich beispielsweise zum rheologischen Modell des MAXWELL-Körpers aus der nachfolgenden Gleichung herleiten, siehe auch Anhang 7.3.

$$\frac{d\sigma}{dt} + \sigma \cdot \frac{E}{\eta} = \frac{d\varepsilon}{dt} \cdot E \quad (3.4.4)$$

Für den Fall $\dot{\varepsilon} = 0$ sowie durch Trennung der Variablen und Integration in den Grenzen von 0 bis t und von σ_0 bis σ (σ_0 der Ausgangsspannung) folgt eine

funktionale Beschreibung des Spannungszustandes im MAXWELL-Körper mit

$$\sigma(t) = \sigma_0 \cdot \exp\left(-\frac{E}{\eta} \cdot t\right). \quad (3.4.5)$$

Der Verlauf für Gl. 3.4.3 und Gl. 3.4.5 variiert für verschiedene (temperaturabhängige) Werte für k bzw. E , η über der Zeit t . Der Temperatureinfluss der Viskosität η wurde im Kapitel 3.2 erläutert und im Hinblick auf die Bedeutung für das ZTS bewertet. Für die Proportionalitätskonstante k wurden verschiedene Modelle mit unterschiedlicher Komplexität im Hinblick auf einen Temperatureinfluss entwickelt, s. u. Abschnitt *Modelle zur Reaktionsgeschwindigkeit*.

Mit der Vereinfachung bzw. der Annahme, dass die Geschwindigkeitskonstante unverändert für den gesamten Prozess bzw. zwischen definierten Grenzen gilt, lässt sich die Rate auch als Differenzenquotient ausdrücken.

$$\frac{\Delta Z}{\Delta t} = k_0 \quad (3.4.6)$$

Mit absoluten Werten für $\Delta Z = Z_i$ und $\Delta t = t_i$ ergibt sich somit die Schreibweise

$$\frac{1}{t_i} = \frac{k_0}{Z_i}, \quad (3.4.7)$$

wobei t_i in der Regel einem konkreten Zeitpunkt oder einer Zeit bis zum Erreichen eines spezifischen Zustandes zugeordnet wird. Z_i kann bspw. die anliegende Belastung oder vorhandene Beanspruchung abbilden oder auch eine bestimmte Werkstoffeigenschaft, wie Härtegrad [29]. Für Reaktionen nullter Ordnung lässt sich somit zusammenfassend eine Beziehung zur Beschreibung der Geschwindigkeit v ablaufender Zustandsänderungen in definierten Grenzen (Ausgangszustand und Endzustand) durch eine linearisierte Auswertung zwischen zwei Zuständen (Start- und Endpunkt) ableiten.

$$\frac{dZ}{dt} = k_0 \implies \frac{1}{t_i} = \frac{k_0}{Z_i} \quad (3.4.8)$$

Damit wird die Geschwindigkeitskonstante gewissermaßen normiert auf die betrachtete bzw. definierte Zustandsänderung.

Modelle zur Reaktionsgeschwindigkeit

Ein in verschiedenen Wissenschaftszweigen angewandter und Ende des 19. Jh. entwickelter Ansatz zur Beschreibung der Geschwindigkeit ablaufender Pro-

3 Überblick zu Zeit-Temperatur-Äquivalenz-Methoden (ZTÄM)

zesse durch Temperatureinfluss ist die bekannte ARRHENIUS-Gleichung.

$$k = A_0 \cdot \exp \left[-\frac{E_A}{R \cdot T} \right] \quad (3.4.9)$$

Die Größe E_A ist bekannt als die Aktivierungsenergie und A_0 als Frequenz- oder Präexponentialfaktor. Die Gl. 3.4.9 beruht auf der Annahme, dass nur diejenigen Moleküle reagieren, welche auf irgendeine Weise in einen 'aktivierten' Zustand überführt wurden, d. h. ein bestimmter Mindestwert an Energie E_A überschritten wurde [88]. Zum Einfluss des Frequenzfaktors A_0 , die Bedeutung der Aktivierungsenergie und auch mögliche Modellerweiterungen sei auf entsprechende Publikationen [128, 73, 74, 78, 75, 129] verwiesen.

Ein aus der kinetischen Gastheorie entwickelter Ansatz bzw. eine für einfache Moleküle als gültig erwiesene Theorie ist die Stoßtheorie bzw. Kollisionstheorie, wonach analog zur Beziehung 3.4.9 eine bestimmte Energiemenge vorhanden sein muss. Ergänzend wird davon ausgegangen, dass die reagierenden Moleküle zusammenstoßen müssen, damit eine Zustandsänderung (Reaktion) stattfindet. In der Stoßtheorie unterscheiden sich die aktiven von den inaktiven Molekülen durch den Energiegehalt. Als Ausdruck für die Verteilung verschiedener Energieformen wird bei der Berechnung bspw. der Term $\exp(-E_K/k_B \cdot T)$ verwendet und BOLTZMANN-Faktor genannt [88], wobei E_K die benötigte kinetische Energie repräsentiert. Als Ergänzung zur Stoßtheorie für komplexere Molekülreaktionen wurde neben der Einführung einer Stoßzahl Z_n noch die Einführung eines Wahrscheinlichkeitsfaktors P_w vorgenommen, womit die Orientierung der zusammenstoßenden Moleküle im Raum mit den entsprechenden reaktiven Enden einbezogen wird.

$$k = Z_n \cdot \exp \left[\frac{\Delta S}{R} \right] \cdot \exp \left[-\frac{\Delta H}{R \cdot T} \right] \quad (3.4.10)$$

Die Symbole ΔS und ΔH bedeuten hier die Standardänderungen der Entropie und der Enthalpie bei der Aktivierung [88]. Die Entwicklung der Reaktionsgeschwindigkeit führte weiter über das Prinzip des 'aktivierten Komplexes' von EYRING, der Potentialfläche (eine „energetische Landkarte“ mit ableitbarem Reaktionsverlauf), der EYRINGschen Gleichung mit Bezug zur Aktivierungsentropie ΔS^* bei isothermen Bedingungen zu der Form

$$k = \frac{k_B \cdot T}{h_p} \cdot \exp \left[\frac{\Delta S^*}{R} \right] \cdot \exp \left[-\frac{\Delta H^\ddagger}{R \cdot T} \right]. \quad (3.4.11)$$

Im Vergleich zur Beziehung 3.4.9 sowie 3.4.10 gilt für den Frequenzfaktor A_0 und für das Produkt $Z_n \cdot P_W$ die Beziehung

$$A_0 = Z_n \cdot P_W = \frac{k_B \cdot T}{h_p} \cdot \exp \left[\frac{\Delta S^\ddagger}{R} \right], \quad (3.4.12)$$

wobei von annähernder Gleichheit zwischen Aktivierungsenergie und -enthalpie E_A und ΔH^\ddagger ausgegangen wird, siehe [88]. Die Entwicklung der Theorien zum aktivierten Komplex und Übergangszustand (*Transition-State-Theory*) ist bspw. in der Publikation von LAIDLER und KING [125] nachzulesen. Die Entwicklung der von ARRHENIUS entwickelten Vorstellung eines aktivierten Übergangszustandes innerhalb eines Reaktionsweges ist bspw. in einer weiteren Publikation von LAIDLER [78] zusammengefasst. Darin ist für die vorliegende Arbeit insbesondere eine Auflistung möglicher temperaturabhängiger Gleichungen für die Reaktionsrate von Interesse. Nach LAIDLER [78] wurde von VAN'T HOFF eine Beziehung vorgeschlagen, aus welcher sich zu dieser Zeit (Ende 19. Jh.) bekannte Rate-Temperatur-Beziehungen ableiten lassen. In integrierter logarithmischer Form lautet diese für die Reaktions-Geschwindigkeitskonstante

$$\ln k = A' - \frac{B}{T} + C \cdot \ln T + D \cdot T. \quad (3.4.13)$$

Durch Weglassen einer oder mehrerer Parameter ergeben sich jeweilige Beziehungen. Bei Setzung von $C, D = 0$ folgt aus obiger Gleichung eine Beziehung analog zum ARRHENIUS-Ansatz in logarithmischer Form, mit $B = E_A/R$ und $A' = A_0$.

$$\ln k = A' - \frac{B}{T}. \quad (3.4.14)$$

Eine hinsichtlich der Entwicklung der Reaktionsratentheorie umfassende Publikation ist in der Veröffentlichung von POLLAK und TALKNER [126] zu finden, welche u. a. einige noch offene Fragen hinsichtlich des Verständnisses metastabiler Zustände und daraus resultierender zeitlich ablaufender Zustandsänderungen diskutieren. Die Entwicklung der Theorien zur Reaktionsgeschwindigkeit geht noch weit über die oben skizzierten Ansätze hinaus u. a. entwickelt durch KRAMER, siehe z. B. [124]. KRAMER untersucht den Einfluss des Mediums, in welchem die Reaktion abläuft und somit bspw. die Reibung sowie die Übertragung der Aktivierungsenergie (mit Einführung des sogenannten Transmissionskoeffizienten).

Die Kinetik und somit der Zeitverlauf können mit Blick auf die verschiedenen Reaktionskinetikmodelle von mehr Faktoren als nur von der Aktivierungs-

energie abhängen.

TAUSCH [130] führt zur Frage: „Was ist die Aktivierungsenergie?“, aus, dass man den phänomenologischen, den molekularen und den statistischen Aspekt der Aktivierungsenergie im Auge haben muss, wenn man verstehen will, was sie bedeutet. Unabhängig von der Komplexität der Reaktionsgeschwindigkeitstheorie bestehen jeweils die Fragen nach der experimentellen Zugänglichkeit jeweiliger thermodynamischer Größen sowie generell der Identifikation des dominierenden Reaktionsmechanismus.

Die Reaktionskinetik schlägt gewissermaßen eine Brücke zwischen mikroskopischen und makroskopischen Phänomene. Sofern eine *ARRHENIUS*-Beziehung angenommen wird und entsprechend von einer Aktivierungsenergie für den Prozess (beispielsweise zur Beschreibung des Relaxationsverhaltens einer Metalldichtung zusammengesetzt aus mehreren Bauteilen [12]) gesprochen wird, ist noch nicht nachvollziehbar, auf welche (mikroskopisch) ursächlichen Prozesse eine solche Annahme zutrifft. Für das Relaxationsverhalten des Bauteils kommen verschiedene Prozesse in Frage (z. B. Kriechprozesse in der äußeren Blechummantelung aus Aluminium).

Reaktionskinetik und Zeit-Temperatur-Relation

Inwiefern lassen sich existierende Modelle zu Zeit-Temperatur-Relationen aus oder zu vorhandenen Theorien bzw. Modellen der Reaktionskinetik ableiten oder zuordnen? Diese Frage ließ sich anhand der verwendeten Publikationen nicht weitreichend beantworten. Wie im Kapitel 3 ausgeführt, werden existierende *ZTÄM* nicht grundlegend (sondern nur z.T.) aus existierenden Modellen der Reaktionskinetik abgeleitet. Teilweise wurden mathematische Ergänzungen vorgenommen.

Im Zusammenhang mit thermisch aktivierten Vorgängen der Werkstofftechnik (wie Erholung, Rekristallisation, Kriechvorgänge, Konzentrationsausgleich durch Diffusion, quantitative Beschreibung von Platzwechselforgängen, siehe z. B. [131, 44]) wird häufig auf eine *ARRHENIUS*-Beziehung zurückgegriffen. Teilweise wird der *BOLTZMANN*-Faktor bzw. -Term anstelle einer *ARRHENIUS*-Beziehung angewendet.

Mit Blick auf mögliche Zusammenhänge zwischen Methoden der Zeit-Temperatur-Äquivalenz und Modellen der Reaktionskinetik wird mit dem oben skizzierten Stand verdeutlicht, dass eine Ableitung von Zeit-Temperatur-Korrelationen auch ausgehend von anderen als (nur) der *ARRHENIUS*-Beziehung, siehe Gl. 3.4.9, geeignet sein kann.

Wie oben ausgeführt, zielt die Theorie der Reaktionsgeschwindigkeit darauf ab, Gleichungen für die Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten herzuleiten [88]. In den Publikationen von HAQUE et al. [31, 67] und zu dem dar-

3.4 Grundlagen zu Zeit-Temperatur-Korrelationen

in präsentierten Metamodell für *ZTP* wird der Aspekt der Reaktionsrate oder prinzipiell der Reaktionskinetik nicht erwähnt. Eine Untersuchung hinsichtlich Korrelationen zwischen dem generalisierten Zeit-Temperatur-Parameter, siehe Gl. 3.1.10, und möglichen Modellen zur Reaktionsgeschwindigkeit ist perspektivisch vorstellbar.

4 Untersuchungen zur Zusammenführung

Nachfolgend sind wesentliche Ergebnisse aus Untersuchungen dokumentiert. Schwerpunkte sind: ein grundlegender Vergleich der Merkmale gemäß Kap. 3, eine mathematische Zusammenführung, die Verknüpfung zwischen Masterfunktion und Zeit-Temperatur-Korrelation sowie methoden-zusammenführende Darstellungen.

4.1 Vergleich untersuchter Merkmale

Nachfolgend ist mit Bezug zu den gewählten Attributen, ein Vergleich für *ZTP* und *ZTS* zusammengefasst.

Ziel und Konzept

Beide Methoden basieren auf dem Prinzip einer dimensionsreduzierten Darstellung und Auswertung experimenteller Daten zu Materialeigenschaften. Beide Methoden superpositionieren Daten mit dem Ziel: Prognosen im Zeitbereich. Dafür wird die untersuchte Eigenschaft gegenüber einer Zeit-Temperatur-Äquivalenten-Größe mithilfe einer Masterfunktion beschrieben.

Historie und Entwicklung

Die intensivierte Entwicklung der Methoden begann parallel ab ca. 1950. Für beide Methoden ist eine Differenzierung des publizierten Kenntnisstandes zwischen der analytischen Betrachtung von Messdaten und der Erforschung molekular ursächlicher (chemischer oder physikalischer) Prozesse sinnvoll. Für die hier untersuchten *ZTÄM* wurden vergleichbare Analysemethoden und Funktionen entwickelt, die anwendungs- und materialspezifisch jeweils verschieden interpretiert bzw. dessen Parametern entsprechende Bedeutung zugesprochen werden. Die für Polymere und Metalle zugrunde liegenden physikalischen oder werkstofftechnischen Prozesse sind signifikant verschieden. Eine Zusammenführung ist daher sinnvoll in Bezug auf: entwickelte Modelle zur Beschreibung von Zeit-Temperatur-Korrelationen, die Modellierung von Materialcharakteristiken und entwickelte Auswertalgorithmen.

Zeit-Temperatur-Korrelation

Sowohl für *ZTP* als auch für das *ZTS* wurden unterschiedliche Ansätze zur

Beschreibung des Temperatureinflusses entwickelt. In Einzelfällen lassen sich Analogien erkennen, insbes. in Bezug auf die Verwendung der *ARRHENIUS-Beziehung*. Hauptunterscheidungsmerkmal ist, dass der Temperatureinfluss für *ZTP* in Bezug auf einen Zeitpunkt und für *ZTS* in Bezug auf eine Zeitdifferenz beschrieben wird. Während für *ZTP* die Ansätze eher empirisch und phänomenologisch sind, werden die Zeit-Temperatur-Skalierungsfunktionen für das *ZTS* auf mögliche zugrundeliegende molekulare Zusammenhänge unterschiedlich interpretiert. Für beide *ZTÄM* wurde untersucht, existierende Zeit-Temperatur-Korrelations-Modelle in übergeordnete (auch sogenannte Meta-modelle) zusammenzufassen.

Masterkurve – Masterfunktion

Eine einheitliche, eindeutige Definition zu den in der Fachwelt verwendeten Begriffen *Masterkurve* und *Masterfunktion* wurde im Rahmen der Recherche nicht identifiziert, wobei eine Unterscheidung zwischen einer aus Datenpunkten konstruierten (gezeichneten) Kurve und einer tatsächlich funktionalen Beschreibung sinnvoll ist. Eine *Superposition* von Daten nehmen sämtliche Methoden (*ZTP*, *ZTS*, *DTM*) in entsprechend dimensionsreduzierter Darstellung vor. Insofern könnte für mehrere Methoden als Überbegriff *Zeit-Temperatur-Superpositions-Methoden* verwendet werden. In ihrer jeweiligen Definition unterschiedlich aufgefasst werden die Begriffe *thermorheologisch einfach* und *thermorheologisch komplex*. Sofern experimentelle Daten mithilfe skalierbarer (Material-)Modelle geeignet beschrieben werden können, ist die Konstruktion synthetischer oder händischer Masterkurven nicht notwendig. In diesem Zusammenhang stellen Materialmodelle eine Basis für Masterfunktionen dar.

Auswertalgorithmen

Die Zielstellungen zur Superposition und Interpolation von Daten: „am besten geeigneter *ZTP*“ und „am besten geeignete Zeit-Temperatur-Skalierung“ sind vergleichbar. Für beide Zeit-Temperatur-Methoden gilt die Anwendung numerischer Auswerteprozeduren u. a. mit dem Ziel einer anwenderunabhängigen Auswertung als Stand der Technik. Beide Methoden skalieren Messdaten. Bei der Anwendung von *ZTP* werden aufgrund einer (i. d. R.) nicht im Messbereich definierten Referenz sämtliche Daten auf eine Masterkurve skaliert bzw. verschoben. Bei der Anwendung des *ZTS* werden zumeist nur die Daten außerhalb der gewählten Referenztemperatur skaliert. *ZTP* definieren in der Regel als Referenz Zeit- und Temperaturbereiche durch extrapolierte Schnittkurven außerhalb des experimentellen Anwendungsbereiches, wohingegen sich das *ZTS* bei der Darstellung einer Masterkurve auf jeweils eine Referenztemperatur innerhalb des Messbereiches bezieht. Hierin besteht auch ein deutlicher Vorteil

des ZTS. Mit entsprechenden Modellerweiterungen für ZTP, bspw. Normierung mit einer Referenztemperatur, lassen sich vergleichbare und physikalisch anschaulichere Auswertungen vornehmen.

4.2 Mathematische Zusammenhänge

Für die im Kap. 3 eingeführten Methoden und für eine zusammenführende Untersuchung sind nachfolgend mathematische Zusammenhänge und Grundlagen aufgezeigt. Einleitend ist in der nachfolgenden Abb. 4.1 der Zusammenhang zwischen ZTP und ZTS anhand eines beispielhaft gewählten Modells (s. Anhang 7.1) dargestellt.

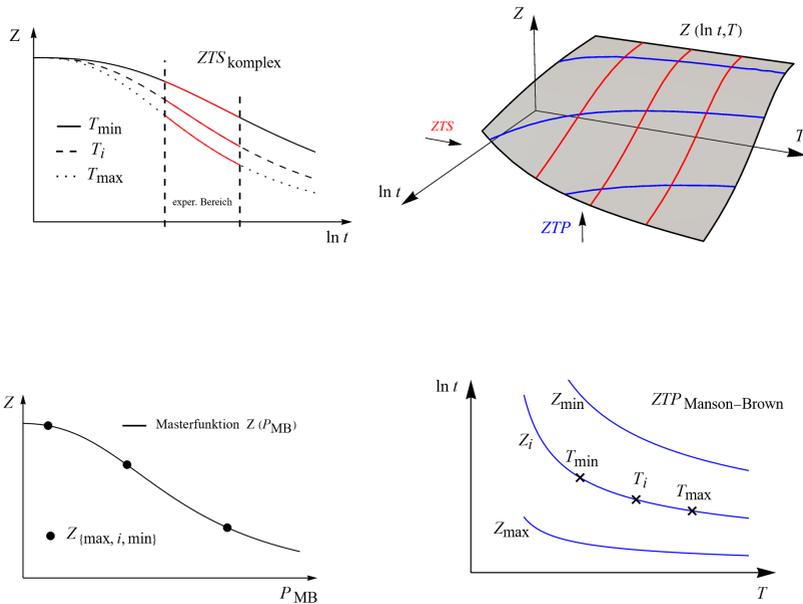


Abb. 4.1: Beispielhafte Darstellung des analytischen Zusammenhangs zwischen Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzip und Zeit-Temperatur-Parameter

Veranschaulicht wird mit Abb. 4.1, dass ZTP und ZTS vom Prinzip her selbiges Materialverhalten, hier beschrieben durch eine Funktion $Z(\ln t, T)$, entweder projiziert in die *Zeit-Temperatur-Ebene* (mit ZTP) oder projiziert in die *Zustands-Zeit-Ebene* (mit dem ZTS) auswerten. Umgekehrt soll gelten: Aus in

4 Untersuchungen zur Zusammenführung

den Ebenen entwickelten Schnittkurven lässt sich eine charakteristische Zustandsfläche ableiten. Die Schnittkurven werden dazu mithilfe jeweiliger Methoden auf Basis experimenteller Daten entwickelt, was beispielhaft in Abb. 4.1 für *ZTS* als experimenteller Bereich markiert und für *ZTP* mit Symbolen skizziert ist. Schnittkurven isothermer Zustände sind in Abb. 4.1 mit roten Linien und Schnittkurven für Iso-Zustände mit blauen Linien visualisiert. In Abb. 4.1 ist ferner eine mögliche¹³ Masterfunktion $Z(P_{MB})$ zur Beschreibung der zustandsabhängigen Zeit-Temperatur-Beziehung nach MANSON-BROWN abgebildet.

Die Auswertung von Messdaten kann auf Basis verschiedener Maßeinheiten sowie Skalierungen der Koordinatenachsen erfolgen. Für eine übergeordnete Bezeichnung bzw. Definition von Zeit- sowie Temperatur-repräsentierenden Größen wird für das vorliegenden Kapitel für die Zeit τ und die Temperatur ϑ verwendet.

Ausgehend von der Tatsache, dass experimentelle Daten einer untersuchten Größe $Z_{i,j}$ jeweils einem Zahlenpaar $(\tau_i; \vartheta_j)$ zugeordnet werden können, lassen sich Messdaten M_D für aus Versuchen ableitbare minimale und maximale Zeit- und Temperaturbereiche auch in einem dreidimensionalen kartesischen Raum auswerten. Für die Datenmenge möge die folgende Beziehung gelten.

$$M_D = \left\{ \begin{array}{l} (\tau, \vartheta, Z) \mid \tau, \vartheta \in (\tau_{min} \leq \tau \leq \tau_{max}, \vartheta_{min} \leq \vartheta \leq \vartheta_{max}) \\ Z_{i,j} \in Z = f(\tau, \vartheta) \end{array} \right\} \quad (4.2.1)$$

Aufgrund der Anforderung der Gleichwertigkeit von Zuständen (Isotherme und Iso-Zustände) für die hier untersuchten *ZTÄM*, ergeben sich mathematisch gewisse Einschränkungen bzw. Bedingungen, sowohl bei der Betrachtung von Funktionen im räumlichen, als auch bei der Auswertung von Schnittkurven (bzw. deren Projektionen). Neben der grafischen, räumlichen Visualisierung und Interpolation ließen sich die Größen Z, τ, ϑ einer Messreihe tabellarisch in Analogie zur Funktionstafel/Funktionstabelle [80] darstellen und entsprechend auswerten¹⁴.

Mit Bezug zu den hier behandelten Einflussgrößen (Zeit und Temperatur) lassen sich aus $f(\tau, \vartheta, Z) = 0$ physikalisch sinnvoll folgende Darstellungen ableiten:

¹³ Sobald zustandsabhängige Schnittlinienkurven $P(Z)$ formuliert sind, liegt indirekt der Verlauf von $Z(P)$ bzw. der Verlauf einer Masterfunktion in diesem Zustandsbereich vor.

¹⁴ Diese Form der Auswertung wurde hier nicht weiter untersucht, kann in einigen Anwendungsfällen jedoch ausreichend sein.

- Schnitte parallel zur $\tau - \vartheta$ Ebene mit jeweiligen Schnittebenen $Z_i = f(\tau, \vartheta) = \text{konst.}$ repräsentieren Kurvenverläufe gleicher Zustände (Iso-Zustände bzw. Höhenlinien einer Zustandsfläche).
- Schnitte parallel zur $Z - \tau$ Ebene mit jeweiligen Schnittebenen $Z = g(\tau, \vartheta_j = \text{konst.})$ repräsentieren Kurvenverläufe gleicher Temperaturen (Isotherme) bzw. Zustandsänderungen in Abhängigkeit der Zeit für verschiedene aber konstante Temperaturen.

Kurvenverläufe gleicher Zustände, projiziert in die $\tau - \vartheta$ Ebene (z. B. in $\ln(t) - 1/T$), sind bekannt für ZTP. Isotherme Kurvenverläufe, projiziert in die $Z - \tau$ Ebene (z. B. in $Z - \ln t$), sind bekannt für das ZTS.

Mathematisch betrachtet werden beide Methoden parametrisierte Schnittkurven aus, unabhängig davon, dass im ersten Schritt experimentelle Daten abgedruckt und im zweiten Schritt mit adäquaten Ansätzen beschrieben werden. Mit dem Blick auf eine dreidimensionale Visualisierung von Messwerten bestätigt sich eine Zeit-Temperatur-Äquivalenz mathematisch durch eine Darstellbarkeit parametrisierter Schnittkurven in den jeweiligen Ebenen.

Sofern beide Methoden selbige Daten lediglich aus unterschiedlichen Blickwinkeln analysieren, sollte die Entwicklung einer (im Idealfall identischen) geometrischen Darstellung bzw. einer Funktion, z. B. $z = h(\tau, \vartheta)$ als 'Zustandsfläche' im dreidimensionalen kartesischen Koordinatenraum mit beiden Methoden möglich sein, siehe Untersuchungen im Kap. 4.4.3. Aus einer derartigen Zustandsflächenfunktion lassen sich dennoch keine beliebigen Zeit-Temperatur-Verläufe (bspw. für nicht isotherme Temperaturverläufe) ableiten, sondern nur solche, welche experimentell abgesichert wurden.

Mit Blick auf die o. g. mathematischen Zusammenhänge ist von Interesse, inwieweit sich das Prinzip der Zeit-Temperatur-Äquivalenz für ZTP und ZTS mathematisch formulieren bzw. einordnen lässt. Nachfolgend werden dazu mögliche Formulierungen diskutiert.

Zeit-Temperatur-Äquivalenz für ZTP

Der Zusammenhang zwischen einer untersuchten Eigenschaft oder Zustandsgröße Z und einer Zeit-Temperatur-Beziehung für ZTP (bspw. für den Parameter nach LARSON-MILLER aus Gl. 3.1.3) lässt sich in der nachfolgenden Form ausdrücken.

$$P_{LM}(Z) = f(\tau, \vartheta) \quad (4.2.2)$$

Aus der Umkehrfunktion der linken Seite von Gl. 4.2.2 ergibt sich eine Formulierung für die *Masterfunktion* $Z(P_{LM})$. Für eine konstante Zustandsgröße $Z = \text{konst.}$ ergibt sich die Bedingung $P_{LM} = \text{konst.}$ Konstante Werte für P_{LM}

ergeben sich ferner aus einer Kombination von Zeit- und Temperaturwerten innerhalb eines entsprechenden Anwendungsbereiches, siehe Abb. 3.3. Für eine konstante Äquivalenzgröße bzw. konstanten ZTP gilt entsprechend

$$P_{ZT\bar{A}} = f(\tau, \vartheta). \quad (4.2.3)$$

Für verschiedene $P_{ZT\bar{A}}$ sowie P_{LM} lassen sich Schnittlinienkurven auf Basis selbiger Zeit-Temperatur-Beziehung für verschiedene Iso-Zustandslinien abbilden. Die Zeit-Temperatur-Äquivalenz-Formulierung für ZTP lässt sich auf Basis von Gl. 4.2.2 und Gl. 4.2.3 und somit für verschiedene Zustände oder auch für nur einen betrachteten Zustand ableiten.

Zeit-Temperatur-Äquivalenz für das ZTS

Mit Blick auf existierende Auswertelgorithmen im Kapitel 3.2 ist hervorzuheben, dass in der Regel zwei Schritte bei der Anwendung des ZTS verfolgt werden:

- Auswertung der Isothermen im Hinblick auf eine Überlagerung gleichwertiger Wertebereiche und der Ermittlung zueinander komplementärer Zeit- und Temperaturwerte als auch
- Auswertung und Beschreibung ermittelter temperaturabhängiger Skalierungsfaktoren bzw. der Verschiebefunktion wie $\ln(\alpha(\vartheta))$.

Hier besteht die Frage, anhand welcher der beiden o. g. Punkte eine Äquivalenzformulierung abgeleitet werden kann und inwiefern eine ggf. vorhandene Zustandsabhängigkeit der Skalierungsfunktion (analog zu ZTP) berücksichtigt wird.

Anhand der durchgeführten Untersuchungen (siehe auch Kap. 5.3) und im Vergleich zu der Äquivalenzformulierung für ZTP wurde deutlich, dass beide Punkte gleichrangig behandelt werden sollten. Eine Auswertung experimenteller Daten unter gleichwertiger Beachtung beider o. g. Punkte kann zeigen, inwieweit thermorheologisch komplexes oder einfaches Verhalten vorliegt. Analytisch ist mit Blick auf die Abb. 4.1 eine Kompatibilität zwischen den Schnittlinienkurven durch eine Zustandsfläche gegeben und somit bei der jeweiligen Auswertung (ZTS und ZTP) zu berücksichtigen.

Mathematisch lassen sich beide o. g. Punkte anhand eines entsprechenden Kriteriums überprüfen, bspw. auf Basis nachfolgender Formulierungen.

- Gleichwertigkeit untersuchter Eigenschaften für einen adäquaten Bereich

4.3 Zusammenhang zwischen Masterfunktion und Zeit-Temperatur-Korrelation

der untersuchten Eigenschaft für verschiedene Temperaturen¹⁵

$$Z_i(\tau_{ji}; \vartheta_j) \stackrel{!}{=} Z_i(\tau_{j\pm 1i}; \vartheta_{j\pm 1}) \quad (4.2.4)$$

$i=1\dots n \quad j=1\dots m$

- Relation komplementärer Zeiten in Bezug auf eine Referenztemperatur: zwischen τ_{ji} und $\tau_{j_{ref}i}$ (im Rahmen von Messgenauigkeiten experimenteller Daten) durch $\tau_{ji}/\tau_{j_{ref}i} = \alpha(\vartheta_j; \vartheta_{ref})$ mit $\alpha(\vartheta_j; \vartheta_{ref}) = \text{konst.}$, d. h. unabhängig vom Zustandsniveau für thermorheologisch einfaches Verhalten und mit $\alpha(\vartheta_j; \vartheta_{ref}) \neq \text{konst.}$ für $Z_{i:1,\dots,n}$ für thermorheologisch komplexes Verhalten.

Eine Zeit-Temperatur-Äquivalenzformulierung unter Einbeziehung auch des Zustandsniveaus und vergleichbar zu Gl. 4.2.2 lautet bspw. $\ln(\alpha) = g(\vartheta, Z)$, worin die Zeitgröße in Form einer Zeitdifferenz bereits enthalten ist.

4.3 Zusammenhang zwischen Masterfunktion und Zeit-Temperatur-Korrelation

Für die Entwicklung von Masterfunktionen ist eine untrennbare Verknüpfung verschiedener Elemente, wie experimentelle Datenlage, verwendete physikalische Einheiten, Skalierung der jeweiligen Koordinatenachsen und Interpolationsgüte gegeben. Beispielsweise kann ein Wechsel von der Temperaturskala auf eine inverse Temperaturskala bei der Datenauswertung zu einem Wechsel geeigneter Zeit-Temperatur-Korrelationen führen.

Anhand der nachfolgenden Abb. 4.2 ist schematisch der jeweilig theoretische Informationsgehalt für drei verschiedene Fälle skizziert.

- Für *ZTP* liegen beispielhaft zu einem Zustandsniveau Z_i für zwei verschiedene Temperaturen entsprechend experimentelle Zeitwerte vor, siehe Symbolik in Abb. 4.2.
- Für das *ZTS* liegen beispielhaft für zwei Temperaturen T_1 und T_2 experimentell ermittelte Zeitverläufe vor, siehe Linien in schwarz und blau.

¹⁵ Im Hinblick auf Messfehler und zur Identifikation ggf. nicht-linearer Verläufe, sollten mindestens drei Zustandsniveaus und mindestens drei Temperaturen ergänzend zu T_{ref} bei einer Auswertung berücksichtigt werden.

4 Untersuchungen zur Zusammenführung

- Zur Beschreibung eines Materialverhaltens sei für zwei Temperaturen ein jeweilig zeitabhängiger Zustandsverlauf über längere Zeitspannen ermittelt worden, siehe jeweils gestrichelte Linien.

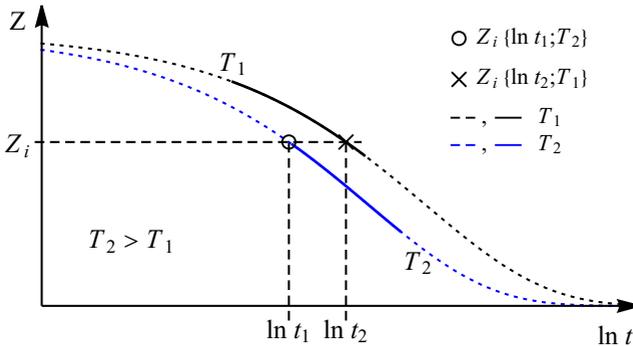


Abb. 4.2: Unterscheidung des zugrundeliegenden Informationsgehalts für das ZTS und ZTP für eine zeit- und temperaturabhängige Eigenschaften, schematisch am Beispiel einer fallenden Charakteristik

Sofern keine komplementären experimentellen Daten für die einzelnen Methoden vorliegen, sollte eine Anwendung 'klassischer' ZTÄM eher ausgeschlossen werden. Gegebenenfalls können erforderliche Versuche durchgeführt (oder nachgeholt) werden, oder aber eine alternative Auswertemethode ist zu wählen.

Um isotherme Verläufe oder Iso-Zustände aus nicht adäquaten Daten abzuleiten, bedarf es bereits entsprechender Interpolationsansätze (siehe auch Einleitung zum Anwendungsbeispiel in Kapitel 5). Eine auf Basis prognostizierter Daten anknüpfende Anwendung klassische ZTÄM ist fraglich.

Zur Auswertung experimenteller Daten, welche über mehrere Größenordnungen erfasst werden und im Anfangsbereich größere Veränderungen zeigen als im späteren Verlauf, eignen sich bekanntermaßen logarithmische Skalierungen, sowohl im Definitionsbereich der Zeitgröße als auch im Wertebereich der untersuchten Eigenschaft. Die Zeit-Temperatur-Korrelations-Modelle basieren historisch auch auf derartigen Skalierungen, wie im Kapitel 3 dargestellt. Eine logarithmische Auftragung von Messwerten stellt bereits eine Skalierung dar, die bei der Auswertung der Daten zu berücksichtigen ist. Mit Blick auf die Abb. 1.2 oder 3.5 können beispielsweise augenscheinlich größere Abweichungen im logarithmischen Zeitbereich bis 1000h weniger relevant sein als kaum sichtbare Abweichungen zwischen 10^5 h und 10^6 h. Die Abweichung im ex-

4.3 Zusammenhang zwischen Masterfunktion und Zeit-Temperatur-Korrelation

perimentellen Langzeitbereich schwanken durchaus um mehrere zehntausend Stunden. Demzufolge sind objektive Bewertungsmethoden, wie die analytische oder numerische Ermittlung und Bewertung vorhandener Abweichungen anstelle einer rein visuellen Bewertung zu bevorzugen.

Für eine Modellentwicklung ausgehend von **isothermen Versuchsdaten** sind relevant:

- Ansatz zur Beschreibung der Zustandsänderungsrate ($\partial Z/\partial \tau$) mit mindestens einem temperaturabhängigen Parameter unter Beachtung von Monotonieanforderungen,
- Berücksichtigung initialer Randbedingungen mit einer ggf. ergänzend durchzuführenden Skalierung über der Zustandsgröße bzw. Materialeigenschaft bei welcher z. B. gelten kann $\partial Z/\partial \vartheta|_{\tau=0} = \text{konst.}$,
- aus physikalischen oder chemischen Gegebenheiten ableitbares Verhalten für größere Zeiträume $Z_\infty \geq 0$ und
- Untersuchung und Beschreibung der Zeit-Temperatur-Korrelation anhand von bestehenden Modellen der Reaktionskinetik oder bspw. mit einem Zeit-Temperatur-Ansatz ($\partial \tau/\partial \vartheta$) mit Berücksichtigung ggf. vorhandener Zustandsabhängigkeiten, siehe nachfolgender Abschnitt.

Der Informationsgehalt isothermer Versuchsdaten in der $Z - \tau$ -Ebene führt i. d. R. auf die Masterfunktionsform. Die Relation zwischen den einzelnen Isothermen führt i. d. R. auf die Zeit-Temperatur-Korrelation.

Im Hinblick auf die Ermittlung der Zeit-Temperatur-Korrelation sind ggf. ergänzende Untersuchungen anhand des Anstiegs ermittelter isothermer Funktionen in logarithmischer Zeitdarstellung $f(\tau; \vartheta_i)$ bzw. $f_i(\tau)$ für eine Variation des Zustandniveaus hilfreich. Für thermorheologisch einfaches Verhalten soll die nachfolgende Bedingung gelten.

$$\left. \frac{df_i}{d\tau} \right|_{Z_j} = \text{konst.} \quad \forall \vartheta_i, \forall Z_j \quad (4.3.1)$$

Der Anstieg der isothermen Segmente ist für ein Niveau Z_j der untersuchten Eigenschaft jeweils identisch. Um lediglich eine horizontale Verschiebung im logarithmischen Zeitmaßstab zu behandeln, sollen für thermorheologisch einfaches Verhalten ergänzend zu Gl. 4.3.1 nachfolgende, temperaturunabhängige

4 Untersuchungen zur Zusammenführung

Randbedingungen gelten.

$$Z_{init} = \text{konst.} \forall \vartheta_i \text{ und } Z_{\infty} = \text{konst.} \forall \vartheta_i \quad (4.3.2)$$

Für eine Modellentwicklung ausgehend von **Versuchsdaten gleicher Zustände** sind relevant:

- Beschreibung der Zeit-Temperatur-Relation anhand von bestehenden Modellen (wie *ZTP*) oder allgemein mit einem Ansatz $\partial\tau/\partial\vartheta$ mit mindestens einem zustandsabhängigen Parameter und
- Ansatz (bspw. Materialmodell) zur Beschreibung definierter Zustände unter Berücksichtigung physikalischer und/oder chemischer Randbedingungen. Aus einer Masterfunktion lassen sich durch Implementierung der Zeit-Temperatur-Beziehung isotherme Verläufe entwickeln.

Die Versuchsdaten zu jeweilig gleichen Zuständen in der $\tau - \vartheta$ -Ebene führt i. d. R. auf die Zeit-Temperatur-Korrelation. Der Zusammenhang zwischen den jeweiligen Zustandniveaus führt i. d. R. auf die Masterfunktionsform. Hilfreich sind experimentell ermittelte Zustände an möglichen Grenzbereichen bzw. Rändern und keine zu großen Abstände ΔZ .

4.4 Zusammenführende Darstellungen

Nachfolgend werden verschiedene Formen einer zusammenführenden Darstellung von *Zeit-Temperatur-Parametern* und dem *Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzip* behandelt. Der Fokus liegt dabei auf

- einer analytischen Zusammenführung zugrundeliegender Zeit-Temperatur-Korrelationen,
- der grafischen Gegenüberstellung von *ZTP* und *ZTS* für thermorheologisch einfaches und komplexes Materialverhalten jeweils an einem Beispiel anhand von Schnittkurvendarstellungen und
- der vergleichenden Darstellungen entwickelter Zustandsflächen für *ZTS* und *ZTP* auf Basis eines beispielhaft gewählten Materialmodells - MAXWELL-Körper.

4.4.1 Analogien zwischen Zeit-Temperatur-Korrelationen

Für das *ZTS* ist die Skalierungsbeziehung zur Überlagerung von Isothermen anhand der Differenz zwischen bei verschiedenen Temperaturen ermittelten

logarithmischen Zeiten definiert, siehe Kap. 4.2. Untersucht wurde, inwiefern das Prinzip der Zeit-Temperatur-Verschiebung auch anhand von *ZTP* beschrieben werden kann. Auf Basis von Gl. 3.2.9 lassen sich für *ZTP* entsprechende Verschiebefunktionen der Form $\log(\alpha)$ herleiten.

$$\alpha \left(T_i, T_{ref} \right)_{Z=\text{konst.}} = \frac{t_i}{t_{ref}} \quad \text{bzw.} \quad \log \alpha = \log t_i - \log t_{ref} \quad (4.4.1)$$

Für beispielhaft ausgewählte *ZTP* sind in der nachfolgenden Tabelle 4.1 hergeleitete Verschiebefunktionen angegeben. Je nach *ZTP*-Definition ist die logarithmische Zeitdifferenz temperaturabhängig, d. h. $\log(\alpha(T))$, oder zusätzlich auch zustandsabhängig, d. h. $\log(\alpha(T, Z))$. Unter Berücksichtigung verwendeter Definitionen für thermorheologisch einfaches und komplexes Verhalten entsprechen in Tab. 4.1 die *ZTP* nach ORR-SHERBY-DORN und MANSON-SUCCOP thermorheologisch einfachen Modellen und die *ZTP* nach LARSON-MILLER und MANSON-HAFERD thermorheologisch komplexen Modellen. Mithilfe der auf Basis von *ZTP* beispielhaft hergeleiteten Verschiebefunktionen wird deutlich, dass sich der Umfang an bestehenden Skalierungsmodellen erweitern lässt.

Tab. 4.1: Beispielhaft hergeleitete temperatur- und zustandsabhängige Verschiebefunktionen auf Basis von *ZTP*

ZTP	Zeit-Temperatur-Definition für den jeweiligen <i>ZTP</i>	Verschiebefunktion $\log \alpha = \log t_i - \log t_{ref}$	Zustandsabhängigkeit
OSD	$\log t_r = \frac{Q}{R \cdot T} - P_{OSD}$	$\log \alpha = \frac{Q}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_i} - \frac{1}{T_{ref}} \right)$	–
MS	$\log t_r = B \cdot T + P_{MS}$	$\log \alpha = B \cdot (T_i - T_{ref})$	–
LM	$\log t_r = P_{LM} \cdot \frac{1}{T} - \log t_a$	$\log \alpha = P_{LM} \cdot \left(\frac{1}{T_i} - \frac{1}{T_{ref}} \right)$	$P_{LM}(Z)$
MH	$\log t_r = P_{MH} \cdot (T - T_a) + \log t_a$	$\log \alpha = P_{MH} \cdot (T_i - T_{ref})$	$P_{MH}(Z)$

Für die **Datum-Temperatur-Methode** nach BOLTON [20] lassen sich ebenfalls Analogien zur Zeitskalierung aufzeigen. Die Zeitskalierung für *ZTP* entsprechend des Vorgehens für das *ZTS* lässt sich anhand von Untersuchungen temperatur- und zustandsabhängiger Zeitdifferenzen herleiten. Nachfolgend erfolgt dieses beispielhaft für den *ZTP* nach LARSON-MILLER P_{LM} . Dafür ist neben der Abb. 3.2 die u. s. Abb. 4.3 hilfreich. Aus dieser Abbildung lassen sich

4 Untersuchungen zur Zusammenführung

folgende Zeit-Temperatur-Beziehungen herleiten:

a) aus dem Differenzenquotienten eine temperaturabhängige Verschiebefunktion in der logarithmischen Form $\ln(\alpha) = \ln t_0 - \ln t_{ref}$.

$$\ln \alpha(T) = P_{LM} \cdot \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_{ref}} \right) \quad (4.4.2)$$

Der Parameter P_{LM} ist bekanntermaßen abhängig vom Zustandsniveau $P_{LM}(Z)$, womit die Gl. 4.4.2 auch als temperatur- und zustandsabhängige Verschiebefunktion $\ln \alpha(T, Z)$ formuliert werden kann.

b) Mit der Definition für P_{LM} aus Gl. 3.1.3 eingesetzt in Gl. 4.4.2 folgt ebenfalls eine analoge Beziehung zu Gl. 3.1.15, wobei t_D dem t_{ref} entspricht und t_r wird zu t_0 .

$$\ln t_{ref} = \frac{T_0}{T_{ref}} \cdot \ln t_0 + C_{\widetilde{LM}} \cdot \left(\frac{T_0}{T_{ref}} - 1 \right) \quad (4.4.3)$$

c) Alternativ lässt sich die Gl. 4.4.2 unter Verwendung von Gl. 3.1.3 und für $T = T_0$ in eine temperaturabhängige Verschiebungsfunktion umformulieren. Nach Abb. 4.3 gilt P_{LM} bzw. $Z = \text{konst.}$ zwischen zwei Temperaturen T_0 und T_{ref}

$$\ln \alpha(T) = \ln t_0 \cdot \left(1 - \frac{T_0}{T_{ref}} \right) + C_{\widetilde{LM}} \cdot \left(1 - \frac{T_0}{T_{ref}} \right). \quad (4.4.4)$$

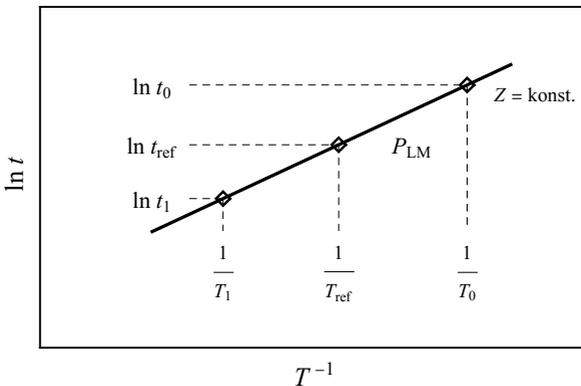


Abb. 4.3: Analytischer Zusammenhang zwischen der Datum-Temperatur-Methode und dem ZTS am Bsp. des Parameters nach LARSON und MILLER

4.4.2 Zusammenhang von Schnittlinienkurven

Der analytische Zusammenhang zwischen *ZTS* und *ZTP* lässt sich ebenfalls anhand von Schnittlinienkurven darstellen und parallel dazu das für *ZTS* definierte thermorheologisch einfache und komplexe Verhalten. Dafür wurden zwei Beispiele gewählt: der *ZTP* nach ORR-SHERBY-DORN P_{OSD} in direkter Gegenüberstellung zum *ZTS* für thermorheologisch einfaches Verhalten und der *ZTP* nach LARSON-MILLER P_{LM} in direkter Gegenüberstellung zum *ZTS* für thermorheologisch komplexes Verhalten. Zur Visualisierung wurden definierte Funktionen und Werte verwenden, siehe Anhang 7.1.

Thermorheologisch einfaches Verhalten für *ZTP* und *ZTS*

Drei wesentliche Elemente sind zur Gegenüberstellung relevant und in der folgenden Abb. 4.4 dargestellt:

- isotherme Schnittlinienkurven im Quadranten I ($Z, \ln t$) für insgesamt drei Temperaturen T_0, T_{ref}, T_1 ,
- Schnittkurven für Iso-Zustände in einer um 90 Grad um die $\ln(t)$ -Achse nach unten gedrehten Koordinatenebene ($\ln(t), 1/T$) im Quadranten IV für drei verschiedene Zustandniveaus Z_1, Z_2, Z_3 sowie
- Masterfunktionen für P_{OSD} und für das *ZTS* für T_{ref} .

Entwickelt wurde die Abb. 4.4 durch drei Schritte¹⁶:

- Generierung von Datenpunkten und Beschreibung der Zeit-Temperatur-Beziehung mit dem *ZTP*,
- Ableitung einer möglichen Masterfunktion und
- Generierung von Datenpunkten und Beschreibung der Isothermen.

Bedingt durch die gewählte Form der zusammenführenden Darstellung enthält die horizontale Achse in Abb. 4.4 drei verschiedene Größen: die Zeit t und Masterzeit \hat{t} jeweils in logarithmischer Darstellung und den Parameter P_{OSD} zugehörig zur Masterfunktion für den *ZTP*.

Der *ZTP* nach ORR-SHERBY-DORN P_{OSD} , siehe z. B. [31], basiert auf der Annahme, dass parallele Verläufe selbst für „unendlich“ hohe Temperaturen bzw. $1/T = 0$ und somit bei anzunehmender Aggregat-Zustandsänderung vorliegen. Diese Annahme lässt sich ggf. zwar aus einem linearisierten Verlauf durch die

¹⁶ Die Reihenfolge der Entwicklung ist vertauschbar, da die Referenzdatenpunkte im Quadranten I und IV jeweils abgebildet bzw. funktional beschrieben wurden.

4 Untersuchungen zur Zusammenführung

logarithmische Zeit- und der inversen Temperaturdarstellung erklären. Physikalisch ist diese Annahme jedoch nicht plausibel. Eine Masterfunktion lässt sich aufgrund der linearen, parallelen Verläufe ableiten. Die Entwicklung einer Masterfunktion für den hier gewählten ZTP ließe sich ebenfalls für eine gewählte Referenztemperatur mit $1/T_{ref} \gg 1/T = 0$ vornehmen, womit diese in der Abb. 4.4 weiter in Richtung des Quadranten I verschoben liegen würde. Die Beschreibung der Iso-Zustände im Quadranten IV basiert auf der Beziehung

$$\ln(t) = \frac{E_A}{R \cdot T} + P_{OSD}, \quad (4.4.5)$$

mit Variation des Parameters P_{OSD} bzw. des Schnittpunktes $\ln(t; 1/T = 0)$ in Abhängigkeit der Zustandsgröße Z .

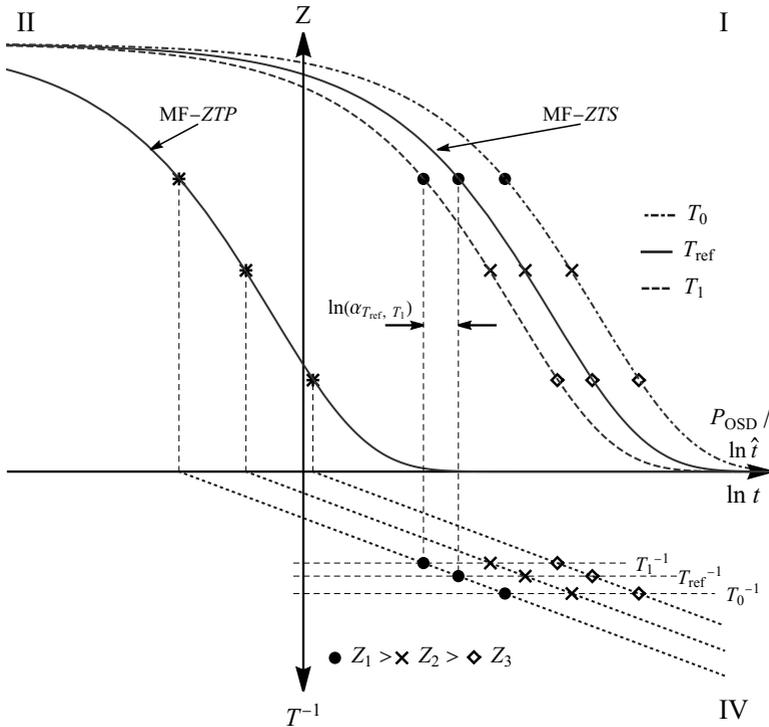


Abb. 4.4: Zusammenführende Darstellung für den ZTP nach ORR-SHERBY-DORN und das ZTS für thermorheologisch einfaches Verhalten

Die Steigung (hier definiert durch E_A) wird als konstant angenommen. Die Masterfunktion $Z(P_{OSD})$ im Quadranten II lässt sich auch aus der inversen Funktion von $P_{OSD}(Z)$ bestimmen. Die Masterfunktion für den ZTP in Abb. 4.4 ist durch die Funktion

$$Z(P_{OSD}) = A_{OSD} \cdot \exp \left[-\frac{A_{OSD}}{B_{OSD}} \cdot t \right] \quad (4.4.6)$$

beschrieben und über eine logarithmische Zeitachse dargestellt. Die Masterfunktionsformen für ZTP und ZTS sind (entsprechend vorhandener Analogien) identisch, jedoch auf Basis verschiedener Referenztemperaturen entwickelt.

Die Isothermen ergeben sich aus einer analogen Gleichung zu Gl. 4.4.6 mit entsprechenden Parametern, siehe Anhang 7.1. Der parallele Verlauf der Isothermen für das ZTS ergibt sich dabei aus $B_{ZTS}(T)$. Im Quadranten I ist entsprechend des ZTS neben den Isothermen die Masterfunktion dargestellt, siehe $Z(\ln \hat{t}; T_{ref})$. Gemäß der Definition des ZTS für thermorheologisch einfaches Materialverhalten hängt die horizontale Verschiebung für Kurvenssegmente verschiedener isothermer Verläufe entlang der logarithmischen Zeitskala nur von der Temperatur ab, unabhängig von der Höhe des Zustandniveaus. In Abb. 4.4 ist beispielhaft die zwischen den Temperaturen T_{ref} und T_1 entsprechend notwendige Verschiebung $\ln(\alpha)$ bzw. Zeitdifferenz für Z_1 angegeben. Diese ist gleichwertig für weitere Zustände Z_i . Für thermorheologisch einfaches Verhalten gilt

$$\ln \left(\alpha_{T_{ref}; T_i} \right) \Big|_{Z_i} = \ln(t) \Big|_{T_{ref}} - \ln(t) \Big|_{T_i} = \text{konst.} \quad (4.4.7)$$

Gleichwertig zu Gl. 4.4.7 ergibt sich $\ln(\alpha)$ aus der Formulierung des jeweiligen Differenzenquotienten im Quadranten IV.

$$\frac{\ln(t) \Big|_{T_{ref}} - \ln(t) \Big|_{T_i}}{\left(\frac{1}{T_{ref}} - \frac{1}{T_i} \right)} = \frac{E_A}{R} \quad (4.4.8)$$

Aus der Ableitung von Gl. 4.4.5 nach der reziproken Temperatur ergibt sich

$$\frac{\partial \ln(t)}{\partial 1/T} = \frac{E_A}{R} = \text{konst.} \quad (4.4.9)$$

Thermorheologisch einfaches Verhalten für ZTP lässt sich demnach durch einen

konstanten Anstieg bzw. durch entsprechend parallele Verläufe ausdrücken. Gegebenenfalls gilt diese Annahme sowohl für lineare als auch für nicht lineare Verläufe in der Zeit-Temperatur-repräsentativen-Ebene (hier Quadrant IV).

Thermorheologisch komplexes Verhalten für ZTP und ZTS

Analog zur oben geschilderten Vorgehensweise sind in Abb. 4.5 Datenpunkte, Schnittlinienkurven sowie Masterfunktionen für ein beispielhaft thermorheologisch komplexes Materialverhalten dargestellt. Grundlage ist hier die Zeit-Temperatur-Beziehung des ZTP nach LARSON-MILLER woraus sich u. a. nicht parallel entlang der logarithmischen Zeitachse verschiebbare isotherme Kurven ergeben. Die Beschreibung der Iso-Zustände im Quadrant IV basiert auf Gl. 3.1.3 aufgelöst nach $\ln(t)$ und entsprechender Berücksichtigung von $P_{LM}(Z)$ für drei verschiedene Zustandsniveaus.

$$\ln(t) = \frac{P_{LM}(Z)}{T} - C_{LM} \quad (4.4.10)$$

Aus Gl. 4.4.10 und den entsprechenden Schnittlinienkurven lässt sich die Masterfunktion für ZTP nicht zusammen mit den isothermen Verläufen für ZTS anschaulich in einer Grafik darstellen. Die Ursache liegt darin, dass für die ZTP keine Referenztemperatur vergleichbar zum ZTS bei der Abbildung und Auswertung definiert ist. Durch eine entsprechende Ergänzung bzw. Normierung des ZTP auf eine Referenztemperatur P_{LM}/T_{ref} lassen sich die Isothermen und die Masterfunktionen in den Quadranten I und II visualisieren. Vorteilhaft dabei ist die Erkenntnis, dass der horizontale Abstand der beiden Masterfunktionen, durch die Größe bzw. den Wert von C_{LM} definiert ist.

$$\frac{T}{T_{ref}} \cdot (C_{LM} + \ln t) = \frac{E_A}{R \cdot T_{ref}} = \hat{P}_{LM} \quad (4.4.11)$$

Die Masterfunktion des ZTP in Abb. 4.5 im Quadranten I ist durch die Funktion

$$Z(\hat{P}_{LM}) = A_{LM} \cdot \exp \left[-\frac{A_{LM}}{B_{LM}} \cdot t^m \right] \quad (4.4.12)$$

beschrieben und über eine logarithmische Zeitachse dargestellt. Die Masterfunktionsformen für ZTP und ZTS sind identisch. Der Verlauf der gestrichelt dargestellten Isothermen für T_0 und T_1 ergibt sich durch Anwendung von $B(T_i)$ sowie $m(T_i)$ in Gl. 4.4.12.

Gemäß der Definition des ZTS für thermorheologisch komplexes Materialverhalten ist die horizontale Verschiebung verschiedener isothermer Verläufe

mischen Zeitgröße $\ln(\alpha(T, Z))$ ergibt sich aus der Formulierung des jeweiligen Differenzenquotienten im Quadranten IV mit

$$\frac{\ln(t) \Big|_{T_{ref}} - \ln(t) \Big|_{T_i}}{\left(\frac{1}{T_{ref}} - \frac{1}{T_i} \right)} = \frac{E_A(Z)}{R}. \quad (4.4.14)$$

Aus der Ableitung von Gl. 4.4.10 unter Verwendung von $P_{LM}(Z) = E_A(Z)/R$ nach der reziproken Temperatur folgt

$$\frac{\partial \ln(t)}{\partial 1/T} = \frac{E_A(Z)}{R} = f(Z). \quad (4.4.15)$$

Thermorheologisch komplexes Verhalten für *ZTP* zeigt sich durch einen nicht konstanten Anstieg bzw. durch nicht parallele Verläufe. Gegebenenfalls gilt diese Annahme sowohl für lineare als auch für nicht lineare Verläufe in der Zeit-Temperatur-repräsentativen-Ebene (hier Quadrant IV).

4.4.3 Vergleich von Zustandsflächen anhand eines Materialmodells

Im Folgenden wird anhand eines einfachen rheologischen Modells (MAXWELL-Körper) die Beschreibung von zeit- und temperaturabhängigen Materialeigenschaften mithilfe von Zustandsflächen und *methodenspezifischen Blickwinkeln* untersucht und diskutiert. Analog zum Überblick im Kap. 3.2 wurde dafür eine Temperaturabhängigkeit der Viskosität gewählt. Der Relaxationsmodul, siehe Gl. 3.2.5, ist sowohl von der Temperatur als auch der Zeit abhängig und beschreibt eine Fläche im dreidimensionalen kartesischen Koordinatenraum. Diese wird nachfolgend für *ZTS* und *ZTP* entwickelt und verglichen.

Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzip - MAXWELL-Körper

Wie im Kapitel 3.2 eingeführt, ergibt sich für das gewählte Materialmodell eine horizontale Verschiebung der Kurvensgmente im logarithmischen durch die Relation temperaturabhängiger Viskositäten.

$$\ln \alpha_i = \ln \left(\frac{\eta(T_{ref})}{\eta(T_i)} \right) \quad (4.4.16)$$

Auf Basis von Gl. 3.2.7 für die gewählte Referenztemperatur und unter Berücksichtigung der Bestimmungsgleichung für $\ln(\alpha)$, siehe Anhang Gl. 7.1.3, lässt sich der Relaxationsmodul geometrisch als Flächenfunktion über den Temperaturbereich und den im Kapitel 7.3 aufgeführten Prognosebereich mit nachfolgender Gleichung darstellen, siehe Abb. 4.7.

$$R_G(t, T) = E_T \cdot \exp \left[-E_T \cdot \frac{\alpha(T) \cdot t}{C_{ref}} \right] \quad (4.4.17)$$

Eine derartige Zustandsfläche lässt sich nicht nur auf Basis der Skalierungsfunktion $\ln(\alpha(T))$ erzeugen. Mit einer temperaturabhängigen Funktion für die Viskosität, siehe Gl. 4.4.18, eingesetzt in Gl. 3.2.5 lässt sich ebenfalls eine derartige Fläche erzeugen, siehe Abb. 4.7 hellgraue Schattierung. Hierbei erfolgte die Darstellung schematisch über einen erweiterten Zeitbereich. Die dunkelgraue Fläche betrifft den hier als Prognosebereich gewählten Bereich zwischen $\ln(\hat{t}_{min})$ bis $\ln(\hat{t}_{max})$. Beide Flächen liegen weitestgehend auf Deckung. Abweichungen resultieren aus den jeweiligen temperaturabhängigen Beschreibungen, siehe Gl. 7.1.3 und Gl. 4.4.18. Ein temperaturabhängiger Funktionsverlauf der Viskosität ist in Abb. 4.6 angegeben.

$$\eta(T) = \frac{-A_1 \cdot (T - T_0)}{B_1 + T - T_0} \quad (4.4.18)$$

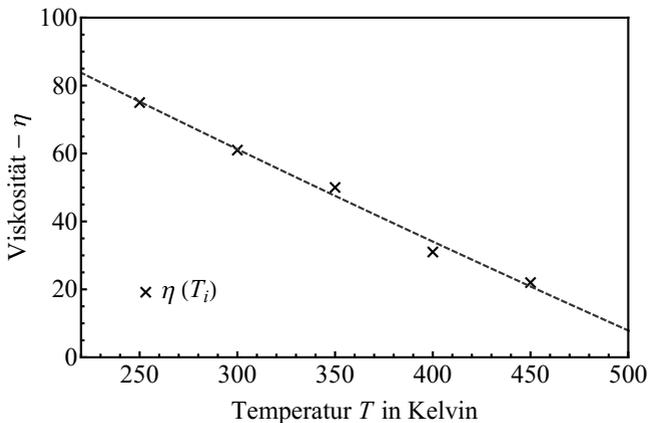


Abb. 4.6: Temperaturabhängige Werte und Verlauf der Viskosität $\eta(T)$ auf Basis von Gl. 4.4.18

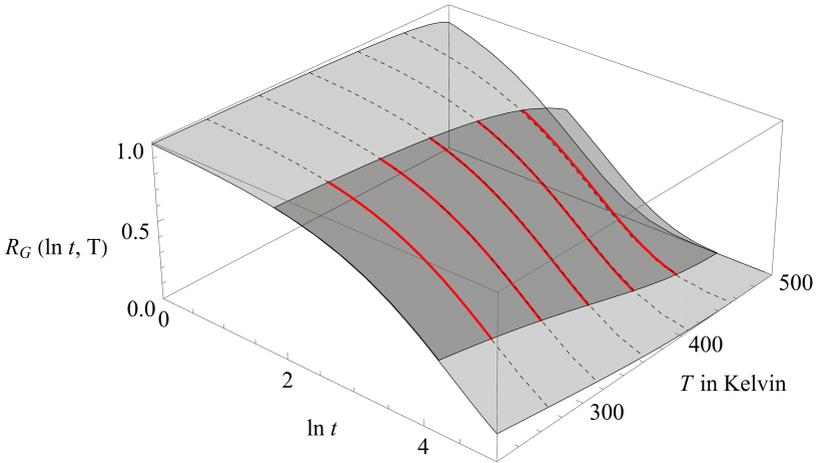


Abb. 4.7: Überlagerte Zustandsflächen zum Relaxationsmodul R_G in logarithmischer Zeitachsendarstellung auf Basis von Gl. 4.4.17 (dunkelgrau) und auf Basis von Gl. 3.2.5 in Verbindung mit 4.4.18 (hellgrau)

Zeit-Temperatur-Parameter - MAXWELL-Körper

Während für das ZTS die Schnittkurven (Isothermen) in der Ebene R_G über $\ln(t)$ analysiert wurden, siehe oben, werden in diesem Abschnitt für ZTP entsprechende Schnittkurven konstanter Zustandsgröße (hier als R_i bezeichnet) untersucht. Für das hier gewählte Anwendungsbeispiel wurden auf Basis von Gl. 3.2.5 Daten zu definierten Zuständen des Relaxationsmoduls generiert, siehe Abb. 4.8. Für die gewählten fünf Temperaturen bzw. Viskositäten wurden die jeweils zum Erreichen von R_i benötigten Zeiten berechnet. Bekanntermaßen beeinflusst der Umfang der Testtemperaturen und der weiteren Stützstellen die Güte der funktionalen Beschreibung sowohl im Mess- als auch im Prognosebereich. Zur Veranschaulichung wurden hier fünf Temperaturen und fünf Relaxationszustände verwendet. Dazu wurden jeweils die logarithmischen Zeiten abgedruckt, siehe Abb. 4.8 a).

Zur Beschreibung der Schnittlinienkurven für verschiedene konstante Relaxationszustände wurde eine Zeit-Temperatur-Beziehung in Anlehnung¹⁷ an LAIDLER [78] verwendet, siehe Gl. 4.4.19. Darin ist P_1 vom Relaxationszustand abhängig, d. h. es gilt $P_1(R_G)$ und P_2, P_3 bleiben konstant.

¹⁷ Zur Herleitung siehe Anhang 7.4

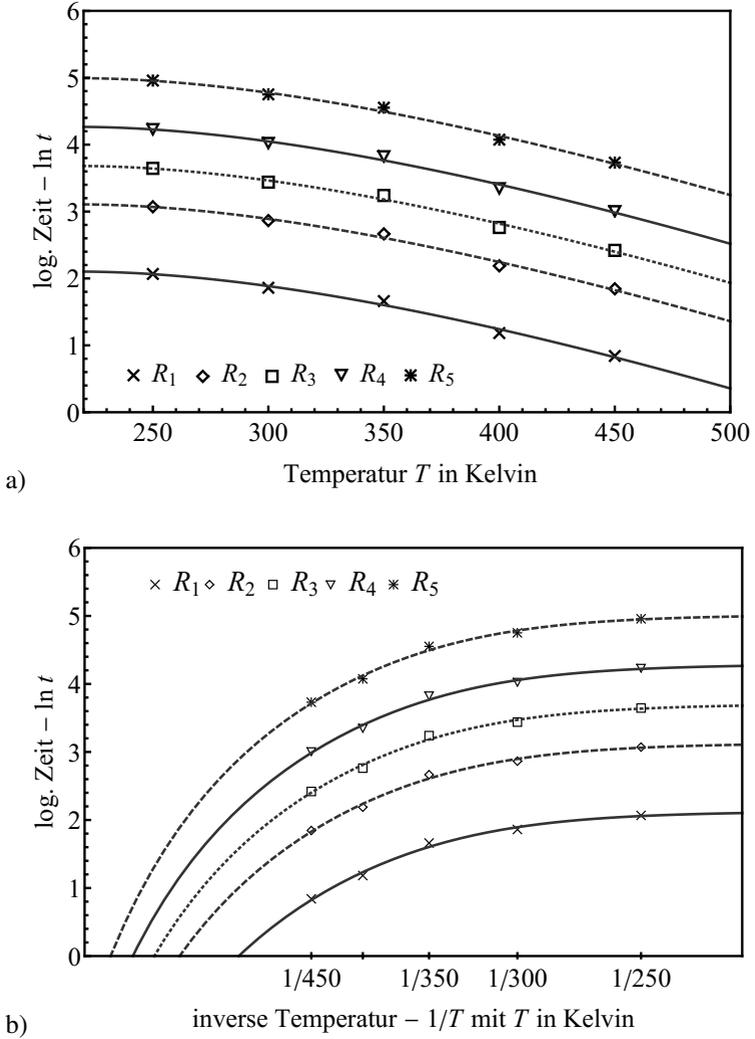


Abb. 4.8: Schnittkurvendiagramme mit konstantem Relaxationsmodul für a) auf Basis von Gl. 4.4.19 und für b) auf Basis von Gl. 4.4.21 als Ergebnis der Interpolation für die jeweils 25 Datenpunkte nach Gl. 3.2.5

$$\ln(t) = P_1 + P_2 \cdot \ln(T) + P_3 \cdot T \quad (4.4.19)$$

Eine funktionale Beschreibung der in Abb. 4.8 a) abgedruckten Datenpunkte

ist auch mit einer Funktion gemäß WILLIAMS-LANDEL-FERRY [108] möglich, jedoch variieren dann alle drei Anpassungsgrößen in Abhängigkeit des Relaxationsniveaus, womit die Identifikation eines Parameters in der Form $P(R_G)$ nicht direkt möglich ist. Gegebenenfalls liegen zwischen den Parametern verkettete funktionale Abhängigkeiten vor, die hier nicht weiter untersucht wurden. Die Abhängigkeit des Parameters von dem Relaxationszustand $P_1(R_G)$ als inverse Funktion $R_G(P_1)$ lässt sich als Masterfunktion über den Parameter P_1 darstellen, siehe Abb. 4.9 a). Ferner ergibt sich aus Gl. 4.4.19 eine für ZTP sinngemäße Form.

$$P_1(t, T) = \ln(t) - P_2 \cdot \ln(T) - P_3 \cdot T \quad (4.4.20)$$

Für ZTP werden die logarithmischen Zeitwerte auch gegenüber **reziproker Temperatur** $1/T$ aufgetragen, siehe Abb. 4.8 b). Eine funktionale Beschreibung der hier zugrunde gelegten insgesamt 25 Datenpunkte $\{\ln(t_i); T_j^{-1}\}$ gelang hier mit einer modifizierten ARRHENIUS-Beziehung nach NAKAMURA [58].

$$\ln(t) = C_1 - \frac{E_A}{R \cdot (\chi_0^n + \chi^n)^{1/n}} \quad (4.4.21)$$

Der Parameter C_1 ist vom Relaxationszustand abhängig, d. h. es gilt $C_1(R_G)$. Für die reziproke Temperatur $1/T$ wurde in Gl. 4.4.21 die Symbolik χ verwendet. Analog zur Gl. 4.4.20 kann eine ZTP-Form hergeleitet werden.

$$C_1(t, T) = \ln(t) + \frac{E_A}{R \cdot (\chi_0^n + \chi^n)^{1/n}} \quad (4.4.22)$$

Zur Beschreibung der jeweiligen Masterfunktionen wurde das für den Vergleich zugrunde gelegte MAXWELL-Modell verwendet, siehe Gl. 3.2.5 und die entsprechenden Masterfunktionen sind in Abb. 4.9 visualisiert.

$$R_G(P_1) = E_T \cdot \exp \left[-\frac{E_T}{K_P} \cdot P_1 \right] \quad (4.4.23)$$

$$R_G(C_1) = E_T \cdot \exp \left[-\frac{E_T}{K_C} \cdot C_1 \right] \quad (4.4.24)$$

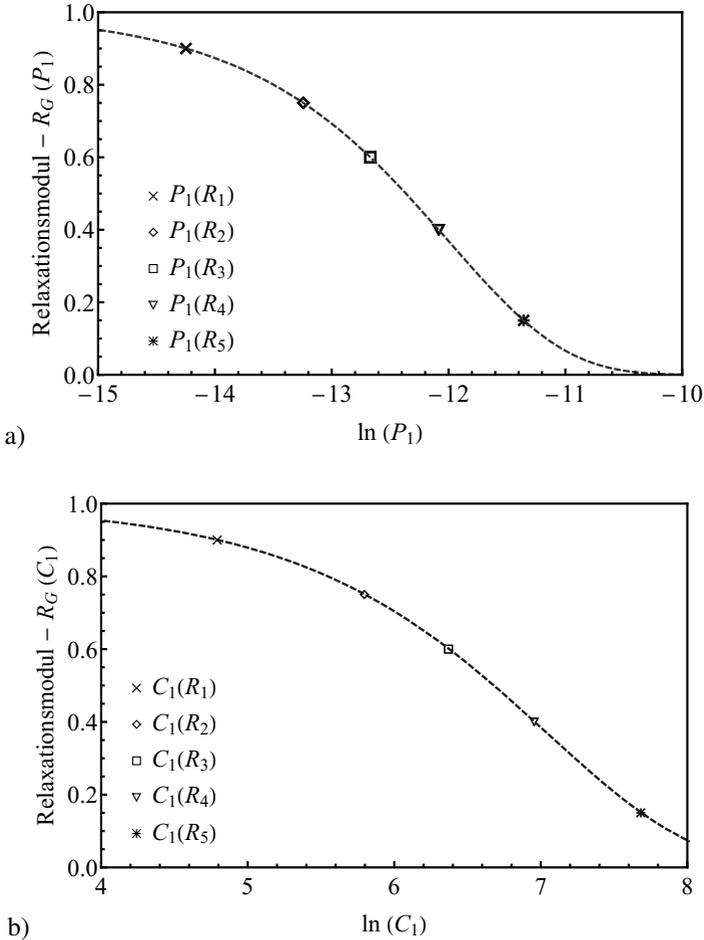


Abb. 4.9: Masterfunktionen zum Relaxationsmodul in Abhängigkeit des Parameters für a) auf Basis von Gl. 4.4.23 und für b) auf Basis von Gl. 4.4.24 in jeweils logarithmischer Darstellung des Parameters

Unter Verwendung der Parameterformen Gl. 4.4.20 und Gl. 4.4.22 lässt sich mit Gl. 4.4.25 und Gl. 4.4.26 der Relaxationsmodul jeweils als geometrische Zustandsfläche darstellen, siehe Abb. 4.10.

$$R(P_1) = E_T \cdot \exp \left[-\frac{E_T}{K_p} \cdot P_1(t, T) \right] \quad (4.4.25)$$

$$R(C_1) = E_T \cdot \exp \left[-\frac{E_T}{K_C} \cdot C_1(t, T) \right] \quad (4.4.26)$$

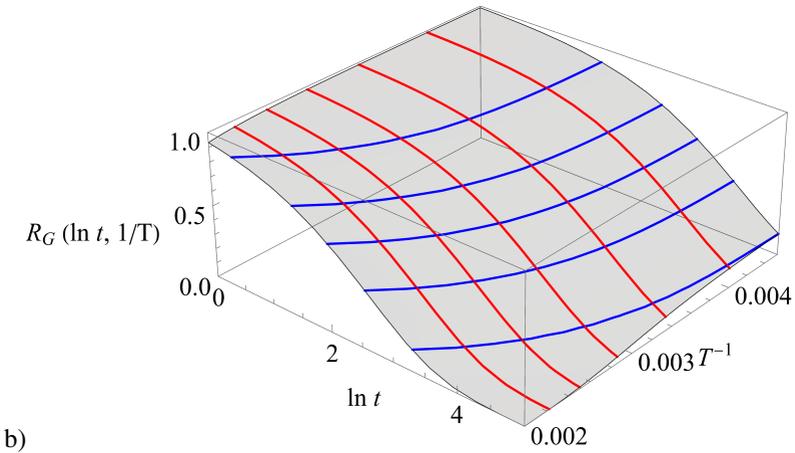
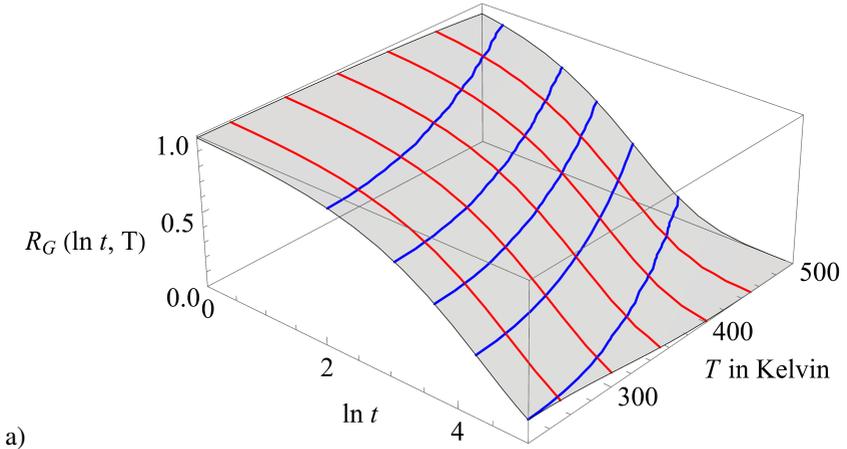


Abb. 4.10: Relaxationsmodul dargestellt in Form von Zustandsflächen über jeweils logarithmischer Zeit und Temperatur für a) und inverser Temperatur für b) auf Basis von Gl. 4.4.20 eingesetzt in Gl. 4.4.25 für a) und auf Basis von Gl. 4.4.22 eingesetzt in Gl. 4.4.26 für b)

Vergleich und Diskussion

Die Auswertungen basieren auf synthetisch generierten Materialkennwerten mit leichten Schwankungen im Verlauf der temperaturabhängigen Viskosität $\eta(T)$, siehe Abb. 4.6. Diese Schwankung setzt sich in der Auswertung fort, siehe bspw. auch Abb. 4.8 a).

Aufgrund des gleichen Materialmodells sind die Zustandsflächen in den Abbildungen 4.7 und 4.10 a) weitestgehend übereinstimmend bzw. nahezu deckungsgleich. Diese (eher subjektive) Bewertung ließe sich auch objektiv mithilfe entsprechender Ansätze angeben. Die hier erzeugten Zustandsflächen dienen jedoch einer zusammenführenden Darstellung, d. h. *ein Materialmodell, verschiedene ZTÄM, analoges Ergebnis*.

Die Art der grafischen Darstellung der Messergebnisse über die Temperaturgröße (T oder $1/T$) hat Einfluss auf entsprechende Zeit-Temperatur-Relationen. Für die beispielhafte Anwendung wurden mit Gl. 4.4.19 und Gl. 4.4.21 zwei Zeit-Temperatur-Beziehungen gewählt, welche bspw. über den seitens Haque [31] aufgeführten Stand hinausgehen. Eine Eignung weiterer Zeit-Temperatur-Beziehungen ist vorstellbar. Eine dahingehende Auswertung ließe sich perspektivisch durchführen.

Ein weiterer Untersuchungsaspekt ergibt sich aus der Fragestellung, inwieweit die Datenpunkte aus den Abbildungen 4.8 auch in den Masterfunktionsdarstellungen in Abb. 4.9 zu erkennen sind. In den Abbildungen 4.9 ist die Abhängigkeit des Relaxationsmoduls gegenüber den Parametern P_1 und C_1 dargestellt. Die Informationen der 25 Zeit-Temperatur-Werte ist in diesen Masterfunktionsdarstellungen implizit enthalten. Die Datenpunkte lassen sich auch mithilfe der Parametergleichungen 4.4.20 und 4.4.22 auswerten bzw. darüber abbilden.

Die anhand von Zustandsflächen durchgeführten Untersuchungen lassen sich auch für komplexere Modelle vornehmen. Beispielsweise lässt sich mit Ergänzung einer zum MAXWELL-Körper parallel geschalteten Feder (Drei-Parameter-Modell) ein endlicher Relaxationszustand (typisch z. B. für Festkörper) untersuchen. Bewusst wurde hier ein einfaches Materialmodell gewählt, da bereits hiermit u. a. der Einfluss der Temperaturachsenskalierung und der Einfluss des *Blickwinkels* bei der Auswertung eines Materialverhaltens gezeigt werden konnten. Mithilfe vorliegender Untersuchungen lässt sich ferner ein Grundverständnis zur Verknüpfung zwischen Materialmodell (mit u. a. temperaturabhängigen Materialkoeffizienten) und Zeit-Temperatur-Korrelationen entwickeln. Ferner lassen sich methodenspezifische Herangehensweisen transparenter erschließen.

5 Anwendungsuntersuchungen auf das Relaxationsverhalten von Metalldichtungen

Nachfolgend dokumentiert sind eigenständig durchgeführte Anwendungsuntersuchungen verschiedener ZTÄM auf die im Kap. 1.1 eingeführten experimentellen Daten. Untersucht wurde die Anwendung der *Datum-Temperatur-Methode*, des *Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzips* sowie *rheologischer Modelle* für den Temperaturbereich zwischen 100°C und 150°C.

Voruntersuchungen zur Datenlage

Nachfolgend ist die Datenlage unter Bezugnahme von Einflussfaktoren (wie Messintervall, Temperaturbereich und Schwankungen) auf die Wahl geeigneter ZTÄM aufgezeigt und diskutiert, bzw. wird die Kompatibilität zwischen Daten und Methoden eingangs bewertet.

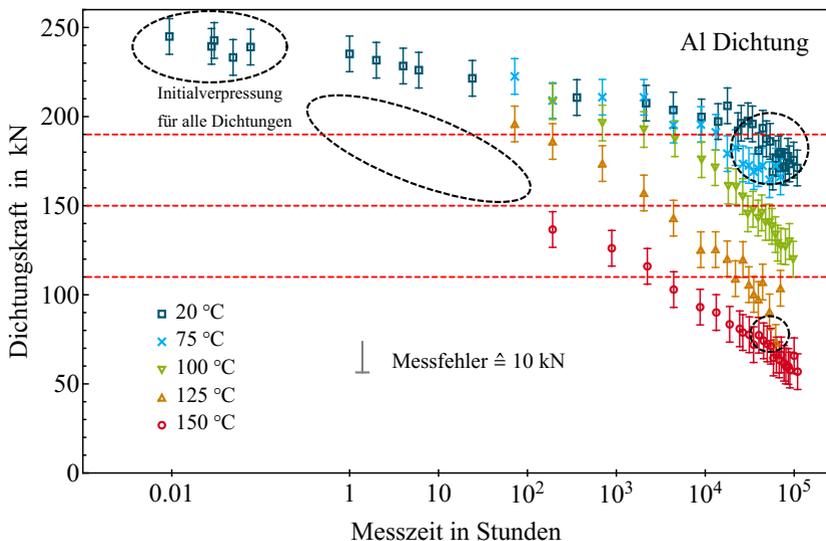


Abb. 5.1: Bewertung der im Kap. 1.1 beispielhaft eingeführten experimentellen Daten im Hinblick auf die Eignung sowie Auswahl geeigneter Auswertemethoden

Mit Blick auf Abb. 5.1 wird deutlich, dass

- die Menge und die Verteilung der Datenpunkte für die fünf Untersuchungstemperaturen verschieden sind,
- eine Verdichtung der Datenpunkte ab 10^4 Stunden sowohl für die Auswertung als auch im Hinblick auf den zugrunde liegenden Messaufwand nicht zielführend sind,
- im Hinblick auf eine isochrone Auswertung die Messzeiten nicht durchweg gleich sind,
- für die Messungen bei 20°C und 75°C unter Berücksichtigung von Messfehlern von ca. 1 % (bezogen auf den maximalen Messbereich der Kraftmessdose von 1 MN) nicht eindeutig erkennbar ist, inwieweit bei 75°C bereits ein Temperatureinfluss vorliegt,
- Iso-Zustände zur Dichtungskraft (bspw. 190 kN, 150 kN oder 110 kN) für den untersuchten Temperaturbereich nicht vorliegen und dass
- der Datenumfang mit hier einer Messreihe pro Temperatur zu berücksichtigende Messabweichungen und Streuungen nicht adäquat abdeckt¹⁸.

Im Ergebnis der Voruntersuchung der Datenlage erscheint eine direkte Anwendung *klassischer* ZTÄM nur bedingt geeignet.

5.1 Anwendung – Datum-Temperatur-Methode

Die Anwendung der *DTM* erfolgte beispielhaft anhand der nach BOLTON [20] definierten Zeit-Temperatur-Skalierung auf Basis des LARSON-MILLER-Parameters. Für die Verschiebung der Messdaten zugehörig zu den Temperaturen 100°C und 150°C auf die gewählte Datumtemperatur T_D von 125°C , siehe Abb. 5.2, wurde die Gl. 3.1.15 in der nachfolgenden Form angewendet und für $\log(t_D)$ in Abb. 5.2 dargestellt.

$$t_D = \exp \left[\frac{T}{T_D} \cdot \ln t + C_{LM} \cdot \left(\frac{T}{T_D} - 1 \right) \right] \quad (5.1.1)$$

¹⁸ Mit Blick auf den jüngst publizierten Stand der Versuche [7] werden absehbar weitere Messreihen für eine Auswertung hinzukommen.

Hinsichtlich der Superposition war eine Untersuchung der spezifischen Konstante C_{LM} in einem Wertebereich zwischen 10 und 20 sinnvoll, womit der seitens LARSON und MILLER [47] angegebene universelle Wert von 20 für C_{LM} (unter Berücksichtigung der Umrechnung $C_{LM} = 2,3 \cdot C_{LM}$) nicht geeignet war.

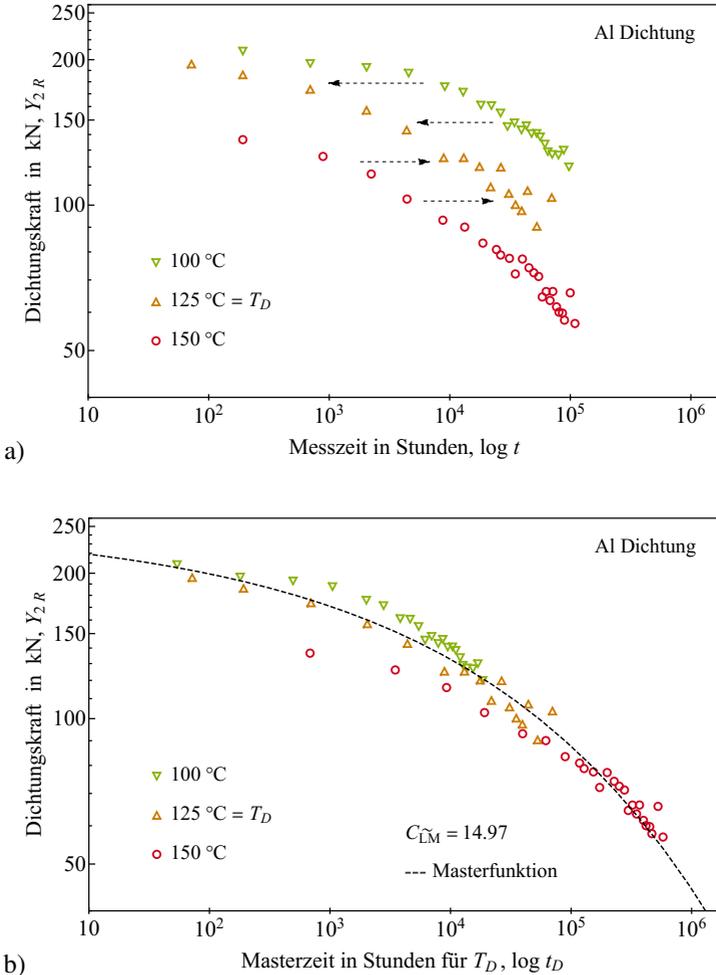


Abb. 5.2: Visualisierte Anwendung der *DTM* auf Basis des *LMP* für Metaldichtungsdaten auszugswise aus Abb. 1.2: logarithmische Dichtungskraft über logarithmischer Zeit in a) und über logarithmischer Masterzeit für T_D in b)

5 Anwendungsuntersuchungen auf das Relaxationsverhalten von Metalledichtungen

Als Masterfunktion zur Beschreibung der abfallenden Dichtungskraft Y_{2R} in Abb. 5.2 wurde die folgende Funktion verwendet.

$$Y_{2R} = Y_{2R,init} \cdot \exp(u \cdot t^n) \quad (5.1.2)$$

Darin entspricht $Y_{2R,init}$ der initialen Dichtungskraft (bei $t = 0$ h) und u, n sind Relaxationsparameter. Die ermittelten Modellparameter und die Interpolationsgüte nach der Methode 'Root-Mean-Square' in Bezug auf die Dichtungskraft RMS_Y und in Bezug auf die Zeit RMS_t sind in der nachfolgenden Tabelle 5.1 zusammengefasst.

Tab. 5.1: Anwendungsuntersuchung *DTM*, Modellparameter und Interpolationsgüte

Größe	C_{LM}	$Y_{2R,init}$	u	n	$RMS_{Y,ges}$	$RMS_{t,ges}$
Wert	14,97	253,62	-0,09	0,215	9,74	36.025
	12,66	239,67	-0,06	0,243	10,90	32.243
	17,27	269,56	-0,12	0,190	8,69	40.593
Einheit	-	kN	h^{-1}	-	kN	h

Die Abweichungen $RMS_{Y,ges}$ und $RMS_{t,ges}$ beziehen sich jeweils auf alle Datenpunkte in Relation zur Masterfunktion. Diese sind abhängig vom Wert der spezifischen Konstante C_{LM} . Für größere Werte verbessert sich die Güte $RMS_{Y,ges}$. Umgekehrt verbessert sich die Güte von $RMS_{t,ges}$ bei niedrigeren Werten für C_{LM} , siehe Tabelle 5.1.

Die beispielhafte Anwendung der *DTM* zeigt, dass bei der Interpolation die Abweichungen im Bereich der Messfehler bei der Ermittlung der Dichtungskraft liegen. Die Abweichungen in Bezug auf die zeitliche Interpolationsgüte liegt für jeweils eine gewählte spezifische Materialkonstante C_{LM} bei einigen zehntausend Stunden¹⁹. Je nach Wahl von C_{LM} schwanken die berechneten Werte von $Y_{2R,init}$. Deutlich wird, dass bei dieser *ZTÄM* die spezifische Konstante vom Kraftniveau abhängig ist und die Daten mehr oder weniger geeignet superpositioniert. Der mittlere gemessene Startwert liegt bei ca. 250kN. Der Auswertalgorithmus basiert (wie oben erläutert) auf der Verschiebung der Datenpunkte im ersten Schritt und auf der Interpolation aller Datenpunk-

¹⁹ Ein zeitliches Delta von 1 % bezogen auf eine Aufbewahrungsdauer von 40 Jahren für Behälter mit Metalledichtungen entspricht 3504 Stunden.

te mit der gewählten Masterfunktion im zweiten Schritt. Beide Schritte lassen sich durch Variation

- des angewendeten *ZTP* (z. B. nach MANSON-HAFERD oder GRAHAM-WALLES siehe Übersicht zu *ZTP* in [20]),
- der berücksichtigten Versuchstemperaturen (z. B. Ergänzung von 20 °C und 75 °C),
- des berücksichtigten Datenumfangs (z. B. Variation der berücksichtigten Zeitspanne) und
- verschiedener Masterfunktionsansätze

noch weitergehend Untersuchen sowie hinsichtlich der Interpolationsgüte optimieren.

Bei normierter Darstellung der Dichtungskraft, bspw. in Bezug auf die initiale Anpresskraft der Dichtung kann neben der horizontalen Verschiebung noch eine vertikale Verschiebung der Messdaten notwendig sein. Ferner ließe sich ein numerischer Auswertalgorithmus entwickeln, der die zuvor genannten Aspekte im Hinblick auf eine Optimierung implementiert.

5.2 Anwendung – Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzip

Im Rahmen der Anwendung des Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzips wurden zwei Ansätze untersucht. Im 1. *Ansatz* wurde die Verschiebung der Messdaten anhand subjektiv gewählter Verschiebefaktoren $\log(\alpha)$ vorgenommen. Diese wurden dabei so gewählt, dass ein linearer Verlauf über der Temperaturgröße gegeben ist. Für den 2. *Ansatz* wurden ebenfalls subjektiv gewählte Skalierungsfaktoren untersucht, welche einen nicht-linearen Verlauf über der Temperaturgröße abbilden.

1. Ansatz

Die im Kapitel 3.2 beispielhaft angegebene Auswertung mit dem *ZTS*, siehe Abb. 3.5, erfolgte auf selbiger Datenbasis wie für die *DTM*. Der Auswertalgorithmus basiert auf der Verschiebung der Messdaten für $T = 100^\circ\text{C}$ und für $T = 150^\circ\text{C}$ auf die gewählte Referenztemperatur T_{ref} von 125°C durch Anwendung von Gl. 3.2.2 bzw. Umrechnung der Messzeiten $\log(t)$ auf die logarithmische Masterzeit $\log(\hat{t})$ gemäß nachfolgender Gleichung.

$$\log \hat{t} = \log t - \log \alpha(T) \quad (5.2.1)$$

Die verwendete Masterfunktion zur Beschreibung der abfallenden Dichtungskraft basiert auf der o. g. Gl. 5.1.2. In der nachfolgenden Tabelle 5.2 sind analog zur oben geschilderten Verfahrensweise die Modellparameter und die Interpolationsgüte angegeben.

Tab. 5.2: Anwendungsuntersuchung ZTS mit linearem Verlauf der temperaturabhängigen Verschiebefaktoren, Modellparameter und Interpolationsgüte

Größe	$Y_{2R,mit}$	u	n	$RMS_{Y,ges}$	$RMS_{t,ges}$	$\log \alpha_{100^\circ C}$	$\log \alpha_{150^\circ C}$
Wert	297,89	-0,201	0,154	6,10	52.408	0,903	-0,903
Einheit	kN	h^{-1}	-	kN	h	-	-

Die in der Tabelle 5.2 angegebenen temperaturabhängigen Skalierungsfaktoren sowie die Teilabbildung in Abb. 3.5 b) sind in der Abb. 5.3 nochmalig visualisiert.

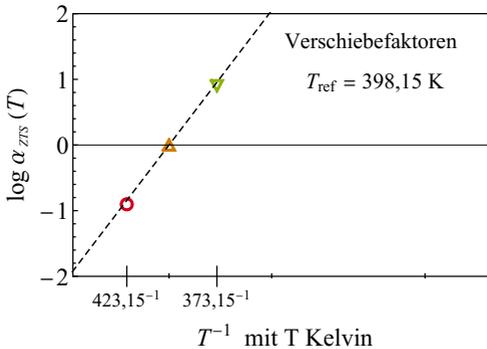


Abb. 5.3: Verschiebefaktoren in logarithmischer Darstellung über inverser absoluter Temperaturskala und Interpolation mit Gl. 5.2.2

Die Beschreibung der logarithmischen Verschiebung $\log(\alpha(T))$ über der inversen absoluten Temperatur nach Gl. 5.2.2 basiert auf einem ARRHENIUS-Ansatz. In Gl. 5.2.2 wird von einer vom Relaxationszustand unabhängigen Aktivierungsenergie E_A ausgegangen. Die Modellparameter sind in Tabelle 5.3 aufgeführt.

Tab. 5.3: Modellparameter für Gl. 5.2.2

Größe	T_{ref}	R	E_A
Wert	398,15	8,314	108,64
Einheit	K	J/mol·K	kJ/mol

$$\log \alpha_{ZTS}(T) = \frac{E_A}{2,3 \cdot R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right) \quad (5.2.2)$$

2. Ansatz

Im Hinblick auf eine „bessere Überlagerung“ der Messdaten auf eine Masterfunktion, wurden weitere Skalierungsmöglichkeiten mit den nachfolgenden Ergebnissen untersucht.

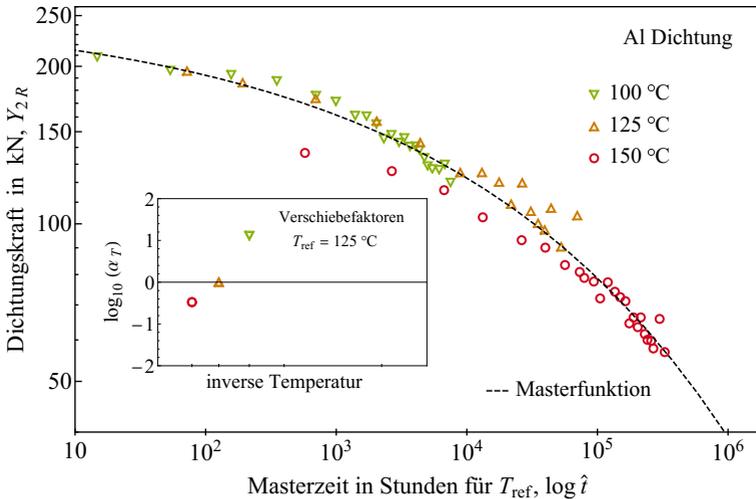


Abb. 5.4: Anwendung des ZTS in Bezug auf eine Referenztemperatur von 125 °C für Metaldichtungsdaten auszugsweise aus Abb. 1.2 bei nicht linearem Verlauf der temperaturabhängigen Verschiebefaktoren über der Temperaturgröße, siehe Teilabbildung.

Tab. 5.4: Anwendungsuntersuchung ZTS mit nicht-linearem Verlauf der temperaturabhängigen Verschiebefaktoren, Modellparameter und Interpolationsgüte

Größe	$Y_{2R,init}$	u	n	$RMS_{Y,ges}$	$RMS_{t,ges}$	$\log \alpha_{100^\circ C}$	$\log \alpha_{150^\circ C}$
Wert	258,83	-0,118	0,201	7,88	19.563	1,113	-0,477
Einheit	kN	h^{-1}	-	kN	h	-	-

Die temperaturabhängigen Verschiebe- bzw. Skalierungsfaktoren in der Teilabbildung in Abb. 5.4 sind in der nachfolgenden Abb. 5.5 nochmalig visualisiert und wurden mit einem nicht-linearen Ansatz nach Gl. 5.2.3 beschrieben. Die ermittelten Modellparameter sind in der Tabelle 5.5 aufgeführt.

$$\log \alpha(T) = a_1 \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}}\right)^3 + a_2 \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}}\right)^2 + a_3 \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}}\right) + \log t_a \quad (5.2.3)$$

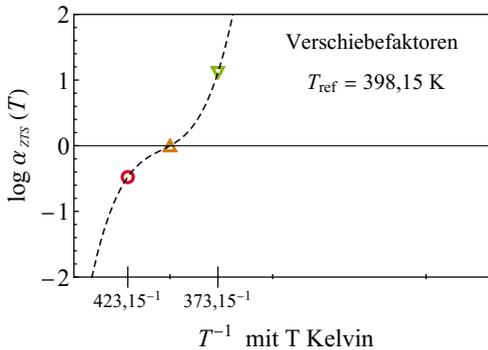


Abb. 5.5: Verschiebefaktoren in logarithmischer Darstellung über inverser absoluter Temperaturskala und Interpolation mit Gl. 5.2.3

Tab. 5.5: Modellparameter für Gl. 5.2.3

Größe	T_{ref}	a_1	a_2	a_3	$\log t_a$
Wert	398,15	$9,69 \cdot 10^{10}$	$8,83 \cdot 10^6$	2392,44	$-5,71 \cdot 10^{-16}$
Einheit	K	K^{-3}	K^{-2}	K^{-1}	-

Die Gleichung 5.2.3 entspricht einem Polynomansatz in Anlehnung an CHAE et al. [93], welcher in Analogie zu einem modifizierten *ZTP* nach GOLDHOFF-SHERBY steht, siehe Publikation von Haque et al. [31]. Aufgrund des unplausiblen Wertes für $\log(t_a)$ wurde die Anwendbarkeit der nachfolgend vereinfachten Form untersucht.

$$\log \alpha(T) = b_1 \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right)^3 \quad (5.2.4)$$

Die Gleichung 5.2.4 steht in Analogie zu einem modifizierten *ZTP* nach GRAHAM-WALLES, siehe [31]. Der Funktionsverlauf von Gl. 5.2.4 und die gewählten temperaturabhängigen Skalierungsfaktoren sind in der nachfolgender Grafik und die Modellparameter der Gl. 5.2.4 in der nachfolgenden Tabelle dokumentiert.

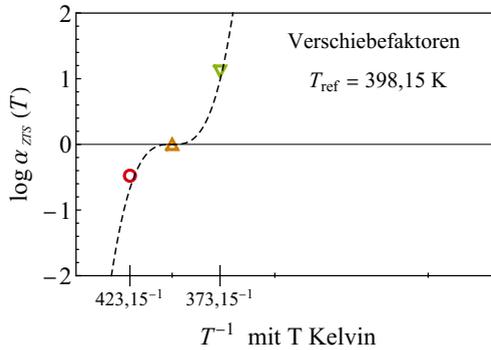


Abb. 5.6: Verschiebefaktoren in logarithmischer Darstellung über inverser absoluter Temperaturskala und Interpolation mit Gl. 5.2.4

Tab. 5.6: Modellparameter für Gl. 5.2.4

Größe	T_{ref}	b_1
Wert	398,15	$2,06 \cdot 10^{11}$
Einheit	K	K^{-3}

Die beispielhafte Anwendung des *ZTS* zeigt, dass analog zur Anwendung der *DTM* eine Abweichungen in Bezug auf die Dichtungskraft unter 1 % erreicht werden kann. Die Abweichungen in Bezug auf die zeitliche Interpolationsgüte liegt jeweils deutlich oberhalb von zwei Jahren. In Bezug auf $RMS_{t,ges}$

konnten mithilfe einer nicht-linearen Zeit-Temperatur-Korrelation für $\log(\alpha)$ etwas bessere (aber dennoch unzureichende) Interpolationsergebnisse erzielt werden. Analog zur Anwendung der *DTM* lassen sich beide Auswerteschritte (Superposition der Daten auf eine Masterfunktion und Anpassung der Skalierungsfaktoren) analog zu den am Ende von Kapitel 5.1 aufgeführten Punkten untersuchen.

5.3 Anwendung – rheologische Modelle

Nachfolgend ist eine Anwendungsuntersuchung mehrparametrischer Exponentialfunktionen auf Basis rheologischer Modelle zusammengefasst. Im Vergleich zum Ablauf der Auswertung mit den oben dokumentierten Superpositionsmodellen wurden zuerst verschiedene Relaxationsmodelle zur Beschreibung der Messdaten (in unverschobener Darstellung) untersucht. Im zweiten Schritt wurde die Möglichkeit einer Zeit-Temperatur-Superposition der Relaxationsmodelle anhand der jeweiligen Materialkoeffizienten analysiert sowie beispielhaft für ein Mehrelemente-MAXWELL-Körper²⁰ näher untersucht.

Das Untersuchungsspektrum zu POYNTING-THOMSON- (PT) und MAXWELL-Modellen (MW) beinhaltet:

- den Temperaturbereich von 100°C bis 150°C analog zur Anwendung der *DTM* und des *ZTS*,
- eine Variation des zeitlichen Datenumfanges (mit/ohne initialer Verpressung und Entlastung $Y_{2R,init}$ bis ca. 100.000h sowie Daten zwischen 192h und ca. 70.000h),
- eine freie Parameteranpassung sämtlicher Modellparameter im Hinblick auf „die beste Interpolationsgüte“ im Anwendungsbereich und
- eine feste Parametervorgabe für $Y_{2R,init}$ und $Y_{2R,inf}$, sodass diese physikalisch plausibel und möglichst messbar sind oder zumindest mit Messwerten verglichen werden können. Ferner lassen sich auf dieser Basis die Modelle einfacher zueinander skalieren und im Hinblick auf eine Superposition untersuchen.

²⁰ Verschiedene Modellbezeichnungen werden in der Fachliteratur verwendet. Teilweise wird auch von einer PRONY-Reihe [93] bedingt durch eine Summe von Exponentialfunktionen oder vom WIECHERT-Modell gesprochen.

Anwendung POYNTING-THOMSON-Modell

Das POYNTING-THOMSON-Modell (auch als ZENER-Modell bezeichnet), als ein rheologischer Standard-Körper [92, 105], sieht die Parallelschaltung eines MAXWELL-Elementes und einer HOOKschen-Feder vor, siehe Teilabbildung in Abb. 5.7.

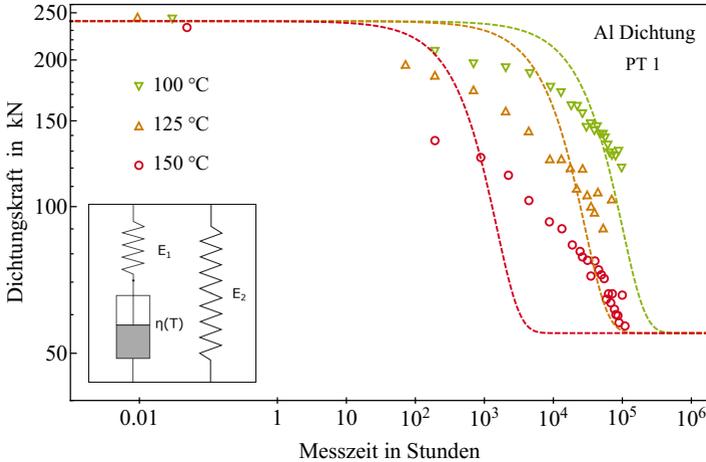


Abb. 5.7: Anwendung POYNTING-THOMSON-Modell für Variante PT 1 für Metalldichtungsdaten auszugsweise aus Abb. 1.2

Auf Basis des PT-Modells wurde die Gl. 5.3.1 für die Beschreibung des Dichtungskraftabfalls adaptiert und unter Variation des Datenumfangs sowie der Materialparameter untersucht. In Gl. 5.3.1 entspricht die Differenz $Y_{2R,init} - Y_{2R,inf}$ dem E_1 und $Y_{2R,inf}$ entspricht dem E_2 . Das Dämpfungs- bzw. Relaxationsverhalten $\eta(T)$ wird durch $\lambda(T)$ berücksichtigt²¹.

$$Y_{2R} = \left(Y_{2R,init} - Y_{2R,inf} \right) \cdot \exp(-\lambda \cdot t) + Y_{2R,inf} \quad (5.3.1)$$

In Gl. 5.3.1 steht $Y_{2R,init}$ für die bei Raumtemperatur nach dem erstmaligen Verpressen und Entlasten gemessene Dichtungskraft, siehe zum Versuchsablauf [7]. Die Größe $Y_{2R,inf}$ entspricht einer angenommenen sich mit der Zeit einstellenden minimalen Dichtungskraft²².

²¹ Im Detail gilt $\lambda(T) = E_1/\eta(T)$ bzw. entspricht $\lambda(T)$ der inversen Relaxationszeit.

²² Zur Modellannahme siehe Anhang 7.5.

5 Anwendungsuntersuchungen auf das Relaxationsverhalten von Metalldichtungen

Von einer Vielzahl der untersuchten Variationsrechnungen sind nachfolgend die Modelldaten in Tab. 5.7 und die Ergebnisse in Tab. 5.8 für jeweils zwei Varianten angegeben, welche als repräsentative Untersuchungsergebnisse für die Anwendung eines POYNTING-THOMSON-Modells herangezogen werden.

Tab. 5.7: Übersicht ausgewählter Varianten und Parameter eines POYNTING-THOMSON-Modells (PT) auf Basis von Gl. 5.3.1

Variante	100 °C			125 °C		
	$Y_{2R,init}$	$Y_{2R,inf}$	λ	$Y_{2R,init}$	$Y_{2R,inf}$	λ
	in kN	in kN	in h ⁻¹	in kN	in kN	in h ⁻¹
PT 1	240,28	55	$1,64 \cdot 10^{-5}$	240,28	55	$5,74 \cdot 10^{-5}$
PT 6	209	118	$3,33 \cdot 10^{-5}$	196	90	$9,06 \cdot 10^{-5}$

Variante	150 °C		
	$Y_{2R,init}$	$Y_{2R,inf}$	λ
	in kN	in kN	in h ⁻¹
PT 1	240,28	55	$1,09 \cdot 10^3$
PT 6	137	55	$4,57 \cdot 10^{-5}$

Tab. 5.8: Ergebnisse der Untersuchungen aus Tabelle 5.7

Variante	100 °C		125 °C		150 °C	
	$RMS_{Y,ges}$	$RMS_{t,ges}$	$RMS_{Y,ges}$	$RMS_{t,ges}$	$RMS_{Y,ges}$	$RMS_{t,ges}$
	in kN	in h	in kN	in h	in kN	in h
PT 1	24,77	15.291	37,02	15.374	25,20	53.228
PT 6	5,75	8.805	11,99	14.639	8,10	18.113

Für die Variante PT 1 erfolgte die Modellanpassung für alle drei Temperaturen auf Basis physikalisch plausibler Konvergenzbereiche. Der jeweilig identische Wert für $Y_{2R,init}$ resultiert aus dem Mittel der bei erstmaligem Entlasten ermittelten Kraftwerte der drei Messreihen. Entsprechend lag ein Datenumfang von der Erstmontage bis zu ca. 100.000h zugrunde. Im Vergleich dazu berücksichtigt

PT 6 erst die nach jeweiliger Temperaturlagerung gemessenen Dichtungskräfte, also ab ca. 72 h bzw. 192 h. Für $Y_{2R,init}$ und $Y_{2R,inf}$ wurden gerundete Werte aus jeweilig maximal und minimal ermittelten Messwerten vorgegeben, siehe Abb. 5.8. Für PT 1 und PT 6 wurde für die numerische Interpolation somit jeweils nur eine freie Anpassungsgröße $\lambda(T)$ verwendet.

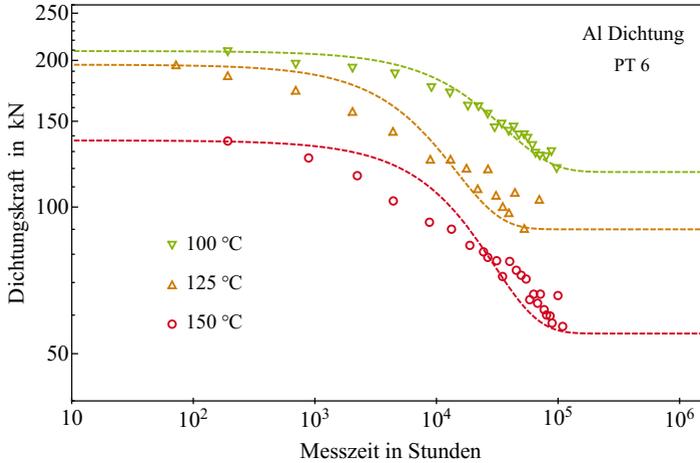


Abb. 5.8: Anwendung POYNTING-THOMSON-Modell für Variante PT 6 für Metalldichtungsdaten auszugswise aus Abb. 1.2

Die dargestellten Ergebnisse in Abb. 5.7 zeigen, dass der Standard-Körper PT 1 als thermorheologisch einfaches Modell²³ den Dichtungskraftabfall sowohl hinsichtlich des Kraftniveaus als auch hinsichtlich der zeitlichen Prognose unzureichend beschreibt. Die Modellvariante PT 6 ohne Berücksichtigung der Erstverpressung beschreibt im Vergleich der insgesamt ca. 20 Variationsuntersuchungen den Kraftabfall bei der Versuchstemperatur $T_{100^\circ\text{C}}$ zutreffend. Die Modellabweichung in Bezug auf die zeitliche Differenz RMS_t liegt hierbei bei ca. einem Jahr. Anzunehmen ist jedoch, dass sich die Interpolationsgrenze $Y_{2R,inf}$ mit jeder weiteren Messung über die Jahre noch weiter nach unten verschiebt. Eine valide Extrapolation für $T_{100^\circ\text{C}}$ ist auf Basis des derzeitigen Untersuchungsstandes nicht gegeben. Modellanalysen mit insgesamt drei freien Modellgrößen erfassten nicht adäquat die oberen und unteren Kraftmessbereiche, wodurch bspw. eine Bestimmung von RMS_t nicht möglich war. Ferner war

²³ Die Relaxationskurven zeigen zueinander parallele und über den Relaxationskoeffizienten λ skalierbare Kurvenverläufe.

für diese Modelle analog zu PT 6 eine plausible Skalierung zwischen den drei Temperaturen nicht möglich.

Anwendung generalisiertes MAXWELL-Modell

Ein generalisiertes MAXWELL-Modell basiert insbesondere auf der Parallelschaltung mehrerer dieser Elemente, siehe Teilabbildung in Abb. 5.9 und nachfolgende Gl. 5.3.2. Sofern diese Elemente untereinander unterschiedliche Materialkoeffizienten aufweisen, ist infolge der höheren Parameteranzahl ggf. eine realistischere Beschreibung des Kraftabfalls möglich [105].

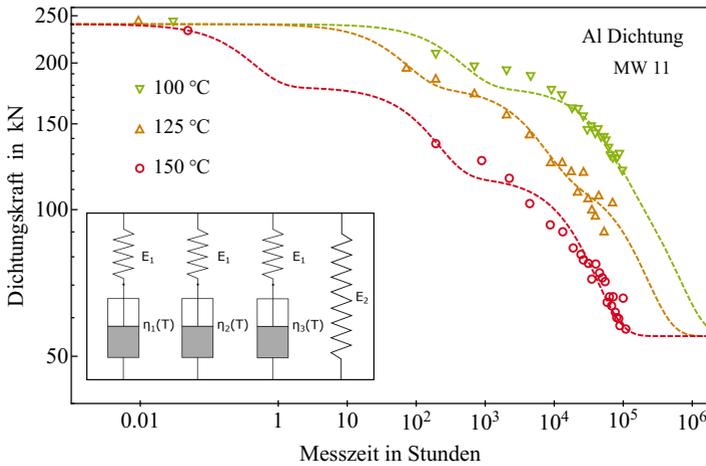


Abb. 5.9: Anwendung generalisiertes MAXWELL-Modell, Variante MW 11 für Metlldichtungsdaten auszugsweise aus Abb. 1.2

$$Y_{2R} = \sum_{i=1}^N \left(Y_{2R,init} - Y_{2R,inf} \right) \cdot e^{-\lambda_i \cdot t} + Y_{2R,inf} \tag{5.3.2}$$

Untersucht wurden Modelle mit zwei und drei parallel geschalteten MAXWELL-Elementen. Entsprechend der o. g. Modellgleichung betrug in Gl. 5.3.2 $N = 2$ oder $N = 3$. Um das Untersuchungsspektrum (siehe Einleitung dieses Kapitels) entsprechend abzudecken wurden rund 30 MW-Modell-Varianten untersucht. Erwartungsgemäß beschreiben Modelle mit $N = 3$ insgesamt den temperatur- und zeitabhängigen Dichtungskraftabfall geeigneter. Für diese Modelle sind auszugsweise in der nachfolgenden Tabelle 5.9 die Modellrandbedingungen und Ergebnisse zusammengefasst. Als selbige Vorgabe galt die Randbedingung einer für alle Untersuchungstemperaturen anzunehmenden „mi-

nimalen Dichtungskraft“ deutlich oberhalb von 0 kN. Sofern verschiedene leicht voneinander abweichende, initiale Messwerte berücksichtigt wurden (s. MW 9-Modelle in Tab. 5.9), konnten bessere Interpolationsergebnisse erzielt werden. Eine Skalierung der Temperaturkurven für MW 9 untereinander war jedoch nicht mit einfachen Ansätzen möglich. Für die Modellvarianten MW 12 wurden temperaturabhängige aber im Modell konstante Steifigkeitswerte bzw. Differenzen $Y_{2R,init} - Y_{2R,inf}$ in Gl. 5.3.2 verwendet. Für MW-11-Modelle wurde für alle Temperaturen und MAXWELL-Feder-Elemente dieselbe Steifigkeit bzw. die gedrittelte Differenz aus $Y_{2R,init} - Y_{2R,inf}$ vorgegeben.

Tab. 5.9: Modellrandbedingungen und Ergebnisse zu MAXWELL-Modellen

	E_i bzw. $Y_{2R,init}$	$Y_{2R,inf}$	$RMS_{Y,ges}$ in kN	$RMS_{t,ges}$ in h
MW 9	$E_1(T), E_2(T), E_3(T)$	55 kN	9,96	31.009
MW 9 _{red}			9,34	22.199
MW 11	$Y_{2R,init} = 240,283 \text{ kN}$		15,96	32.011
MW 11 _{red}			16,56	27.232
MW 12	$E_1(T) = \text{konst.}$		14,35	31.671
MW 12 _{red}			14,80	25.968

Der Index „red“ bezieht sich auf einen reduzierten Datenumfang von 192h bis ca. 70.000h.

Tab. 5.10: Modelldaten und Ergebnisse aus Untersuchungen mit MW 11

	100 °C	125 °C	150 °C
RMS_Y in kN	5,84	5,65	4,47
RMS_t in h	5.528	15.740	10.742
$Y_{2R,init}$	240,283 kN		
$Y_{2R,inf}$	55 kN		
λ_1 in h^{-1}	$2,33 \cdot 10^{-3}$	$1,52 \cdot 10^{-2}$	2,49
λ_2 in h^{-1}	$1,49 \cdot 10^{-5}$	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$5,56 \cdot 10^{-3}$
λ_3 in h^{-1}	$1,94 \cdot 10^{-6}$	$5,76 \cdot 10^{-6}$	$3,13 \cdot 10^{-5}$

Bei Reduzierung des Datenumfangs verringert sich erwartungsgemäß $RMS_{t, ges}$. Die Identifikation des minimal notwendigen Datenumfangs lässt sich perspektivisch mithilfe einer gezielten Prognoseuntersuchung durchführen.

Superposition auf Basis von MW 11

Im Vergleich zu der Anwendung von ZTÄM mit der DTM und dem ZTS (siehe Kap. 5.1 und 5.2) wurde für die Anwendung rheologischer Modelle die Superposition ausgehend von den temperaturabhängig ermittelten Modellparametern des generalisierten MAXWELL-Körpers MW 11 untersucht. Dafür wurden die insgesamt neun $\lambda_i(T)$ in der Form

$$\alpha \left(T; Y_{2R-Range} \right) = \frac{\lambda(T_i)}{\lambda(T_{ref})} \tag{5.3.3}$$

ausgewertet und bei der Skalierung der Messdaten unter Zuordnung von drei Kraftbereichen angewendet. Die temperatur- und kraftabhängigen Verschiebefaktoren sind in der Teilabbildung in Abb. 5.10 dargestellt.

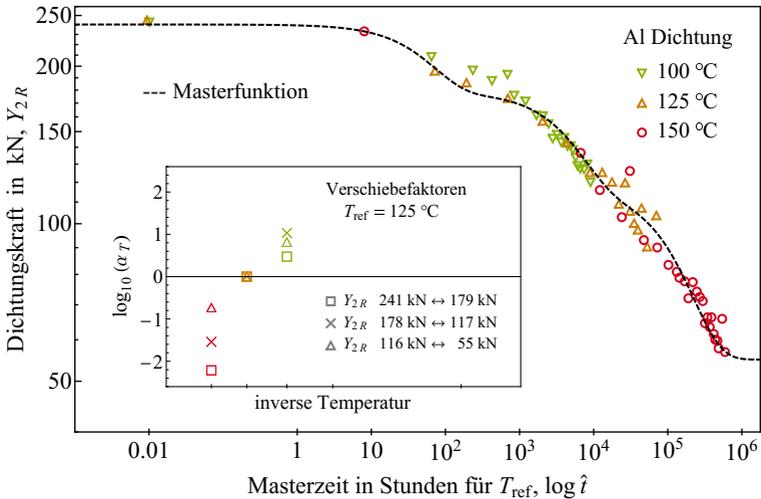


Abb. 5.10: Anwendung generalisiertes MAXWELL-Modell, Variante MW 11 für Metaldichtungsdaten auszugsweise aus Abb. 1.2

Analog zur funktionalen Beschreibung der Verschiebefaktoren für den 2. Ansatz mit dem ZTS, siehe Abb. 5.5 und Abb. 5.6, ließen sich die Verläufe in der

Teilabbildung in Abb. 5.10 unter Anpassung der Gl. 5.2.3 und 5.2.4 (mit Berücksichtigung der Kraftabhängigkeit) beschreiben. Weitere Untersuchungen sind möglich, bspw. mit $E_i = \text{konst.}$ über den untersuchten Temperaturbereich aber nicht anteilig gleich verteilter Differenz $Y_{2R,init} - Y_{2R,inf}$ über die drei MAXWELL-Elemente. Damit ließen sich bspw. weitere Modellvarianten hinsichtlich thermorheologischem Verhalten analysieren.

5.4 Vergleich und Diskussion

Untersucht wurde die Anwendung verschiedener *ZTÄM* mit unterschiedlichen Modellansätzen hinsichtlich der Zeit-Temperatur-Superposition, der Masterfunktion, entsprechender Zeit-Temperatur-Korrelationen und Vorgehensweisen. Unabhängig von der Methode besteht infolge des Datenumfangs ein Ungleichgewicht, vor allem durch eine unterschiedliche Anzahl der Messdaten und der Messintervalle. Das Interpolationsergebnis ist daher nicht repräsentativ für den gesamten Kraft- und untersuchten Temperaturbereich. Die Interpolationsgüte ist erwartungsgemäß abhängig von der gewählten Masterfunktion (bzw. dem gewählten Materialmodell), der Zeit-Temperatur-Skalierung und der Streuung der Messdaten.

Im Falle der Anwendung der *DTM* erfolgte die Umrechnung bzw. Transformation der Messdaten ausgehend von Gl. 3.1.15 durch eine determinierte Zeit-Temperatur-Skalierung. Im Falle der Anwendung des *ZTS* wurden die Messdaten horizontal mit subjektiv gewählten Anteilen $\log(\alpha)$ entlang der logarithmischen Zeitskala verschoben; in einem zweiten Schritt wurden mögliche Zeit-Temperatur-Korrelationen identifiziert. Perspektivisch lässt sich eine Auswertung mittels des *ZTS* analog zur *DTM* in der Form verändern, dass im Vorfeld der Superposition verschiedene Zeit-Temperatur-Skalierungsmodelle definiert werden (determinierte Temperaturverschiebefunktionen). Der Masterfunktionsansatz wurde im vorliegenden Beispiel für *DTM* und *ZTS* gleich gewählt. Sofern im vorliegenden Fall für *DTM* und *ZTS* ein Startwert in der Form $Y_{2R,init} = 240,28 \text{ kN}$ vorgegeben wird, verändert sich das Interpolationsergebnis nur minimal. Bei gleichzeitiger Vorgabe von $Y_{2R,inf} = 55 \text{ kN}$ verschlechtert sich das Interpolationsergebnis der Masterfunktionen für *DTM* und *ZTS* insbesondere in Bezug auf $RMS_{t,ges}$ deutlich. Auf dieser Grundlage lassen sich jedoch die drei verschiedenen methodischen Ansätze in Bezug auf die Interpolationsgüte der Masterfunktion bei der gewählten Referenztemperatur von 125°C besser vergleichen, siehe Tabelle 5.11. Demnach lassen sich mit der *ZTÄM* mit MW 11 hier die besten Interpolationsergebnisse erzielen.

Tab. 5.11: Vergleich Interpolationsgüte verschiedener ZTÄM in Bezug auf die jeweilige Masterfunktion

	DTM mit $C_{LM} = 12,66$	ZTS 2. Ansatz	MW 11
	mit $Y_{2R,init} = 240,283\text{ kN}$		
$RMS_{Y,ges}$ in kN	10,90	7,98	6,27
$RMS_{t,ges}$ in h	32.107	18.549	36.776
	mit $Y_{2R,init} = 240,283\text{ kN}$ und $Y_{2R,inf} = 55\text{ kN}$		
$RMS_{Y,ges}$ in kN	12,96	9,65	6,27
$RMS_{t,ges}$ in h	727.755	573.631	36.776

Für einen Vergleich in Bezug auf die *geeignetste* Methode wurden ergänzend für alle drei Ansätze die gleiche Masterfunktionsform und der selbe Datenumfang vorgegeben, welche aus der Untersuchung mit rheologischen Modellen entwickelt wurden. Hierdurch ist erkennbar, dass mithilfe des ZTS mit dem 2. Ansatz und mit MW 11 bessere Ergebnisse hinsichtlich $RMS_{Y,ges}$ gegenüber der DTM mit dem LMP erzielt werden können. Mit dem 2. Ansatz für das ZTS wurde in Bezug auf $RMS_{t,ges}$ der niedrigste Wert erreicht.

Tab. 5.12: Vergleich verschiedener Zeit-Temperatur-Superpositionsmethoden auf Basis der Masterfunktionsform für MW 11

	DTM für $C_{LM} = 12,66$	ZTS für 2. Ansatz	MW 11
	mit $Y_{2R,init} = 240,283\text{ kN}$ und $Y_{2R,inf} = 55\text{ kN}$		
$RMS_{Y,ges}$ in kN	10,56	8,16	6,27
$RMS_{t,ges}$ in h	33.147	22.374	36.776

Anhand eines Vergleichs der Verschiebefaktoren für das ZTS mit dem 2. Ansatz und MW 11 wird deutlich, dass die subjektiv gewählten Faktoren ca. den Werten für MW 11 entsprechen, die für verschiedene Kraftbereiche modellabhängig ermittelt wurden, siehe farblich unterlegte Einträge in Tabelle 5.13.

Tab. 5.13: Übersicht der logarithmischen Skalierungsfaktoren für ZTS 2. Ansatz und MW 11

	ZTS 2. Ansatz	MW 11		
		241 kN ↔ 179 kN	178 kN ↔ 117 kN	116 kN ↔ 55 kN
$\log \alpha_{100^\circ\text{C}}$	1,113	0,473	1,032	0,814
$\log \alpha_{150^\circ\text{C}}$	-0,477	-2,215	-1,540	-0,735

Im Ergebnis zeigt der Vergleich verschiedener ZTÄM anhand dieses praktischen Anwendungsbeispiels noch einmal deutlich den Einfluss einzelner Elemente (wie der Masterfunktionsansatz und die Zeit-Temperatur-Skalierung) auf das Gesamtergebnis „einer möglichst idealen Überlagerung“ von Messdaten. Davon abhängig ist auch die Prognose im Zeitverhalten.

Für die praktische Anwendung (hier bspw. die Prognose einer verbleibenden Dichtungskraft Y_{2R} bei 40 Jahren und bei 100°C) erscheint sinnvoll, die durchgeführten Untersuchungen dahingehend zu adaptieren. Dafür wären die Analysen mit T_D bzw. T_{ref} für 100°C durchzuführen. Im Hinblick auf eine valide Prognose sollte u. a. der bei der Modellanpassung berücksichtigte Zeitbereich deutlich kleiner sein als für die Prognose(n), bspw. Messungen bis ca. 5 Jahre und Vergleich mit Messergebnissen bis ca. 10 Jahre.

Vorteilhaft an einer materialmodellbasierten Auswertung sind die individuelle (temperatur- und zustandsabhängige) Untersuchung geeigneter Materialgleichungen, respektive Masterfunktionsansätze, sowie der Einfluss des Zustandniveaus auf die Skalierungsfaktoren. Vereinfacht erscheint die Untersuchung der Anwendbarkeit thermorheologisch einfacher oder komplexer Modelle insbesondere durch die Skalierung anhand entsprechender Materialkoeffizienten.

Sofern die untersuchte Eigenschaft, wie hier angenommen, mit konkreten Materialmodellen beschreibbar ist, wäre die Frage bezüglich der geeigneten „Verschiebeprozedur“ gewissermaßen unnötig. Nicht auszuschließen ist in diesem Zusammenhang, dass temperaturabhängig verschiedene Modelle ebenfalls adäquate Ergebnisse erzielen. Sofern zwischen den Temperaturen oder für Temperaturbereiche²⁴ verschiedene Materialmodelle als geeignet bewertet werden, ist nicht auszuschließen, dass entsprechend verschiedene oder andere Prozesse zugrunde liegen.

²⁴ Bspw. zwischen 20°C bis ca. 70°C gegenüber 75°C bis ca. 150°C siehe Untersuchungen zum Übergangsbereich in [15]

Im Vergleich zu den bislang durchgeführten Analysen [12, 13, 14] liegen hiermit ergänzende Ergebnisse und Grundlagen für weitere Untersuchungen vor. Ein direkter Vergleich war nicht beabsichtigt und ist auch nicht direkt möglich, da die Datengrundlage (wie berücksichtigte Temperaturen und Dichtungsmaterialien) sowie die Referenztemperatur verschieden gewählt wurden.

Im Hinblick auf eine Optimierung von Versuchen als auch eine Planung von (neuen) Versuchen für die Prognosemodellentwicklung sind in der nachfolgenden Tabelle 5.14 Vorschläge zu einzelnen Merkmalen aufgeführt und zum bisherigen Stand gegenübergestellt.

Tab. 5.14: Vorschläge zur Optimierung von Versuchen hinsichtlich der Entwicklung und Optimierung von Prognosemodellen

Merkmal	bislang	Vorschlag
Versuchsziel	Grundverständnis des zeit- und temperaturabhängigen Bauteilverhaltens	valide Prognosemodelle für 40 bis 100 Jahre
Messintervall	unspezifisch-regelmäßig (24h, 6Wo, 13 Wo, 6Mo, 11 Mo)	bei diskontinuierlichen Messungen in logarithmischen Zeitabständen zu jeweils gleichen Zeiten (isochron)
Probenumfang	überwiegend eine Dichtung pro Temperatur	in Abhängigkeit des Bewertungsmaßstabs und statistischen Kenngrößen (mindestens 3)
Messzeitraum	seit 2009 mit seit Jahren z. T. ohne Veränderung innerhalb möglicher Messchwankungen (± 10 kN)	z. B. 10.000h pro Temperatur oder bis $Y_{20}/Y_{20.mi} \cdot 100 = (1/\epsilon) \cdot 100 \approx 37\%$
Temperatur bei Messung	20 °C bis 25 °C	bei Prüftemperatur (isotherm)
Art der Kenngrößenermittlung	diskontinuierliche Kraftmessung mit weg-gesteuerter Entlastung	kontinuierliche Kraftmessung im verbauten Zustand (Iso-Zustand und Kraftverlauf) ableitbar
Kriterium für Einsatzdauer		
mechanisch	nicht explizit festgelegt	Kraftniveau zugehörig zur Mindestanforderung an die elastischen Rückfederung für Unfall-Beförderungsbedingungen
Dichtheit	entsprechend der Qualitätsanforderung: Standard-Helium-Leckagerate von $\leq 10^{-8} Pa \cdot m^3/s$	Standard-Helium-Leckagerate in Korrelation mit Strahlenschutzanforderungen

6 Zusammenfassung und Ausblick

Zusammenfassung

Untersucht wurde systematisch eine Zusammenführung repräsentativer Zeit-Temperatur-Korrelationsmethoden (*Zeit-Temperatur-Parameter* und das *Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzip*) für die Prognose von zeit- und temperaturabhängigem Materialverhalten. Bislang erfolgte die Entwicklung derartiger Methoden getrennt und parallel mit dem Fokus auf Optimierung und Zusammenfassung einzelner methodischer Ansätze. Auf Basis des neuartig gewählten Forschungsansatzes lassen sich bspw. methodenspezifische Vorteile aufzeigen und kombinieren. Daraus folgt ein Fortschritt bei der Entwicklung und Identifikation geeigneter Prognosemodelle.

Eine Unterscheidung zwischen technischer und wissenschaftlicher Herangehensweise bei derartigen Analysen ist sinnvoll. Der technische Ansatz fokussiert auf die Anwendung und Entwicklung von Algorithmen mit dem Ziel bspw. geeignete mathematische Korrelationen bei der Beschreibung von Messdaten zu finden. Der wissenschaftliche Ansatz umfasst bspw. die Untersuchung relevanter Grundlagen und die Entwicklung von Materialmodellen. Die Datengrundlage und die Modellanforderungen können sich dabei zweckmäßig unterscheiden.

Als „kleinster gemeinsamer Nenner“ verbinden *Zeit-Temperatur-Parameter* und das *Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzip* grundlegende mathematische Beziehungen zur phänomenologischen Beschreibung von zeit- und temperaturabhängigen Materialeigenschaften. Darin begründet liegt u. a. die vielseitige Anwendbarkeit der Methoden. Analogien lassen sich sowohl innerhalb des Koordinatenraums „Zustand-Zeit-Temperatur“ sowie für entsprechende Schnittlinienkurven darstellen. Vorhandene Beziehungen beider Methoden wurden anhand analytischer und grafischer Zusammenhänge aufgezeigt. Zentral dabei war die Herleitung von Zeit-Temperatur-Verschiebefunktionen bzw. Skalierungsfunktionen für *Zeit-Temperatur-Parameter*, welche bislang eher für das *Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzip* bekannt sind. Dieses Ergebnis liefert gleichzeitig einen Fortschritt bzw. eine Erweiterung für zuletzt genanntes Prinzip im Falle von thermorheologisch komplexem Materialverhalten als auch eine physikalisch plausiblere Auswertung für *Zeit-Temperatur-Parameter*.

In der Regel erfordern bestehende Zeit-Temperatur-Korrelationsmethoden das Vorliegen bestimmter (experimenteller) Daten. Dazu gehören vergleich-

bare Daten zum untersuchten Materialverhalten (isostate), Versuche bei konstanten Temperaturen (isotherm) und idealerweise gleichlang dauernde Prüfintervalle (isochron). Eine Anwendbarkeit ist auch an bestimmte Materialcharakteristiken und (konstante) Prozessbedingungen gebunden. Sofern adäquate Daten nicht vorliegen, ist eine Anwendung *klassischer* Superpositionsmethoden fraglich. In diesem Fall wird vorgeschlagen, bei der Auswertung die Beschreibung der Materialcharakteristik bzw. des untersuchten zeit- und temperaturabhängigen Zustandes im Fokus zu haben. Bei der Untersuchung hinsichtlich vorhandener Zeit-Temperatur-Korrelationen kann ggf. auf bestehende Modelle zurückgegriffen werden.

Die „richtige“ Zeit-Temperatur-Korrelation ergibt sich nicht durch die Anwendung nur bekannter oder geläufiger Methoden. Bei beabsichtigter Anwendung von Zeit-Temperatur-Äquivalenz-Methoden sollte eine zielgerichtete Planung im Hinblick auf die Kompatibilität zwischen Auswertemethode und die dafür notwendige Datenlage vorgenommen werden. Hilfreich dafür wäre auch die Weiterentwicklung standardisierter Auswerteprozeduren, bspw. in Form von Normen oder Regelwerken.

Auf Basis des gewählten Forschungsansatzes konnten experimentelle Daten zum zeit- und temperaturabhängigen Langzeitverhalten eines Metalledichtungstyps vielfältiger als bislang untersucht werden. Insbesondere konnte dabei individueller auf die vorhandene Datenlage eingegangen werden. Aufbauend auf den Untersuchungsergebnissen wurden Vorschläge für das weitere Vorgehen unterbreitet.

Ausblick

Entsprechend der Zielsetzung und Eingrenzung lag der Fokus auf *Zeit-Temperatur-Parameter* und dem *Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzip* mit dem Anwendungsschwerpunkt *Relaxation*. Das methodische Vorgehen lässt sich auch auf weitere Materialcharakteristiken übertragen. Mit dem hier gewählten Forschungsansatz lassen sich auch weitere Einflussgrößen (wie Druck, Feuchte, Strahlung) hinsichtlich jeweilig vorhandener Korrelationen untersuchen.

Die durchgeführten Analysen zur Beschreibung des zeit- und temperaturabhängigen mechanischen Langzeitverhaltens eines Metalledichtungstyps liefern eine neue Basis für weitere experimentelle Untersuchungen als auch für entsprechende Modellentwicklungen. Der Umfang der hier durchgeführten Untersuchungen lässt sich noch deutlich ausweiten, bspw. im Hinblick auf die Anwendung weiterer Zeit-Temperatur-Korrelationsansätze und Modelle zur Beschreibung des Relaxationsverhaltens. Für eine valide Prognose ist das Vorliegen adäquater Daten wesentlich.

7 Anhang

7.1 Verwendete Modelle und Größen

Im Folgenden sind, sofern nicht in den jeweiligen Kapiteln angegeben, die verwendeten Funktionen, Größen und Zahlenwerte aufgelistet, welche zur Entwicklung der Abbildungen und zugehörigen analytischen Untersuchungen verwendet wurden. Für einige Gleichungen wurden dimensionslose Größen angewendet. Die ermittelten Variablen, Parameter oder Kenngrößen ergeben sich daher relativ zu den mit Einheiten behafteten Größen und stellen charakteristische Größen für das verwendete Modell dar.

Zum Kapitel 1.3, Abbildung 1.7

Die Auswertung und Darstellung erfolgte hier ergänzend zu der Publikation [14] mit einem erweiterten Datenumfang (hier bis ca. 100.000h anstelle bis ca. 60.000h) bei entsprechender Anpassung der Modellparameter sowie ausschließlich für ein nicht-lineares Relaxationsmodell für Metalldichtungen mit Aluminium-Blechummantelung.

Zum Kapitel 3, Abbildung 3.1

Die zeit- und temperaturabhängige Flächenfunktion innerhalb des dreidimensionalen Koordinatenraums basiert auf der nachfolgenden Gleichung.

$$Z(\ln t, T) = A_1 \cdot \left(1,0 - \tanh \left[B_1 \cdot \ln \left(\frac{P_{MB}}{C_1} \right) \right] \right) \quad (7.1.1)$$

Darin entspricht Z einer Zustandsgröße einer Materialcharakteristik und P_{MB} ist der Zeit-Temperatur-Parameter nach MANSON und BROWN.

$$P_{MB} = \frac{\ln(t) - \ln(t_a)}{(T - T_a)^n} \quad (7.1.2)$$

Die Modellparameter sind nachfolgend angegeben.

Größe	T_a	$\ln t_a$	n	A_1	B_1	C_1
Wert	265	0,5	-0,48	50,791	1,34	47,171
Einheit	K	-	-	N	-	-
abgebildeter Bereich	T in Kelvin		$\ln t$		Z in Newton	
	{240,...,460}		{0,...,10}		{0,...,120}	

Zum Kapitel 3.2, Abbildung 3.6

Die verwendeten Größen zur Darstellung der isothermen Segmente in 3.6 a) mit Gl. 3.2.5 sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst. Die Einheit des Relaxationsmoduls ist Pascal. Die Masterfunktion in Abb. 3.6 b) verwendet für T_{ref} die (Referenz-)Viskosität η_3 .

Größe	E, E_T	η_1	η_2	η_3	η_4	η_5	t_{min}	t_{max}
Wert	1	75	61	50	31	22	10	30
Einheit	Pa	Pa·s	Pa·s	Pa·s	Pa·s	Pa·s	s	s

Für die Beschreibung von $\ln \alpha(T)$ in Teilabbildung 3.6 b) konnte für das fiktiv gewählte Anwendungsbeispiel eine Skalierungsfunktion auf Basis des Ansatzes nach WILLIAMS-LANDEL-FERRY [108] mit den nachfolgend genannten Größen verwendet werden.

$$\ln \alpha(T) = \frac{-K_1 \cdot (T - T_{ref})}{K_2 + T - T_{ref}} \quad (7.1.3)$$

Größe	T_1	T_2	T_3	T_4	T_5	K_1	K_2	T_{ref}
Wert	250	300	350	400	450	2,619	-459,91	338,19
Einheit	K	K	K	K	K	-	-	K

Die Darstellung der Masterfunktion in Abb. 3.6 b) basiert (idealerweise) auf Gl. 3.2.6 und somit den direkten Verhältnissen zwischen den temperaturabhängigen Viskositäten. Eine Darstellung auf Basis berechneter Skalierungsfaktoren zugehörig zu den fünf gewählten Temperaturen ließe sich auch nach Gl. 7.1.3 vornehmen, wobei die Kurvensegmente (entsprechend der Genauigkeit der funktionalen Beschreibung) dann nicht mehr vollständig deckungsgleich sind.

Weitere isotherme Verläufe zu beliebig gewählten Temperaturen innerhalb des Bereiches zwischen T_{min} und T_{max} können auf Basis von Gl. 7.1.3 ermittelt werden.

Zum Kapitel 4.2, Abbildung 4.1

Die verwendete Funktion zur Darstellung der Iso-Zustände in der Grafik unten rechts bzw. des ZTP nach MANSON und BROWN, siehe z. B. [31], entspricht der folgenden zustandsabhängigen Zeit-Temperatur-Beziehung.

$$\ln t (T; Z) = P_{MB} \cdot (T - T_a)^n + \ln t_a \tag{7.1.4}$$

Die verwendeten Größen und Werte sind nachfolgend aufgelistet.

Größe	T_a	$\ln t_a$	n	$P_{MB,1}$	$P_{MB,2}$	$P_{MB,3}$	Z_{max}	Z_i	Z_{min}
Wert	265	0,5	-0,48	10	32	60	100	75	35
Einheit	K	-	-	-	-	-	N	N	N

Die Beschreibung des Verlaufs von $Z(P_{MB})$ bzw. der Masterfunktion unten links in der o. g. Abb. basiert auf der folgenden Gleichung und wurde in Anlehnung an die Publikation von WILLIAMS et al. [33] gewählt.

$$Z(P_{MB}) = A_1 \cdot (1,0 - \tanh [B_1 \cdot \ln (P_{MB}/C_1)]) \tag{7.1.5}$$

Für die Anpassungsgrößen wurden die folgenden Werte verwendet.

Größe	A_1	B_1	C_1	T_{min}	T_i	T_{max}
Wert	50,791	1,337	47,171	320	360	400
Einheit	N	-	-	K	K	K

Zur Beschreibung der Zustandsfläche (oben rechts in Abb. 4.1) wurde die Gleichung der Masterfunktion 7.1.5 mit der Ersetzung des ZTP nach MANSON und BROWN verwendet.

$$P_{MB} = \frac{\ln(t) - \ln(t_a)}{(T - T_a)^n} \quad (7.1.6)$$

Zur Beschreibung der isothermen Verläufe (oben links in Abb. 4.1) wurden die Gleichungen 7.1.5 und 7.1.6 verwendet und für die Temperatur T in Gl. 7.1.6 die drei o. g. Temperaturwerte (T_{min}, T_i, T_{max}) vorgegeben.

Zum Kapitel 4.4.2, Abbildung 4.4

Die verwendete Funktion zur Darstellung der Iso-Zustände im Quadranten IV ist durch Gl. 4.4.5 definiert. Die verwendeten Größen sind nachfolgend angegeben.

Größe	E_A	R	$P_{OSD,1}$	$P_{OSD,2}$	$P_{OSD,3}$	Z_1	Z_i	Z_{min}
Wert	8500	8,314	-1,2	-0,5	0,2	0,8	0,55	0,25
Einheit	J/mol	J/mol·K	-	-	-	-	-	-

Mit Vorgabe der definierten Größen T und P_{OSD} lassen sich aus Gl. 4.4.5 ebenfalls die logarithmischen Zeitgrößen berechnen sowie in den Quadranten IV und I darstellen. Zu beachten ist, dass für die gedrehte Temperaturachse zur besseren schematischen Visualisierung ein Skalierungsfaktor bzw. „Zoomfaktor“ von 100 verwendet wurde. Anstelle zum Beispiel $1/400\text{K} = 0,0025\text{K}^{-1}$ wurde $0,25\text{K}^{-1}$ verwendet. Damit werden die Darstellungen zu den Schnittlinien der Iso-Zustände gewissermaßen vergrößert dargestellt. Die Masterfunktion des ZTP im Quadranten II sowie die Isothermen im Quadranten I basieren auf Gl. 4.4.6 mit den Größen gemäß folgender Übersicht.

ZTÄM	Temperatur	Parameter A	Parameter B
ZTP	$T \rightarrow \infty \text{ K}$	$A_{OSD} = 1,17$	$B_{OSD} = 0,932$
ZTS	$T_0 = 300 \text{ K}$	$A_{ZTS} = 1,17$	$B_{ZTS} = 28,151$
	$T_{ref} = 350 \text{ K}$		$B_{ZTS} = 17,301$
	$T_1 = 400 \text{ K}$		$B_{ZTS} = 12,009$

Zum Kapitel 4.4.2, Abbildung 4.5

Die verwendete Funktion zur Darstellung der Iso-Zustände im Quadranten IV ist mit Gl. 4.4.10 gegeben. Mit Vorgabe der definierten Größen T und \hat{P}_{LM} lassen sich aus Gl. 4.4.10 ebenfalls die logarithmischen Zeitgrößen berechnen sowie in den Quadranten IV und I darstellen. Die verwendeten Größen sind in folgender Übersicht angegeben.

Größe	R	E_{A1}	E_{A2}	E_{A3}	C_{mat}	Z_1	Z_i	Z_{min}
Wert	8,314	9000	11000	13000	2	0,8	0,55	0,25
Einheit	J/mol·K	J/mol	J/mol	J/mol	-	-	-	-

Die Masterfunktion des ZTP im Quadranten I sowie die Isothermen im Quadranten I basieren auf Gl. 4.4.12 mit den Größen gemäß folgender Übersicht. Für die gedrehte Temperaturachse wurde zur besseren schematischen Visualisierung ein Skalierungsfaktor von 100 verwendet, siehe Erläuterung oben zu Abb. 4.4.

ZTÄM	Temperatur	Parameter A	Parameter B	Parameter m
ZTP	$T \rightarrow \infty$ K	$A_{LM} = 1,123$	$B_{LM} = 94,148$	1,176
ZTS	$T_0 = 300$ K	$A_{ZTSP} = 1,123$	$B_{ZTS} = 7,931$	1,237
	$T_{ref} = 350$ K		$B_{ZTS} = 10,805$	1,082
	$T_1 = 400$ K		$B_{ZTS} = 14,721$	0,928

Die logarithmischen Zeitdifferenzen (Verschiebungen $\ln \alpha$) ergeben sich aus den Gleichungen 4.4.13 und auch 4.4.14 und sind nachfolgend aufgelistet.

	$\ln(\alpha_{T_{ref}, T_1})$	$\ln(\alpha_{T_{ref}, T_{ref}})$	$\ln(\alpha_{T_{ref}, T_0})$
Z_{max}	0,387	0	-0,515
Z_i	0,472	0	-0,630
Z_{min}	0,558	0	-0,745

Die logarithmischen Verschiebungen lassen sich ebenfalls grafisch darstellen, siehe unten. Dabei zeigt sich eine nicht parallele Anordnung der logarithmischen Zeitabstände über das Zustandsniveau und ein Schnittpunkt bei der gewählten Referenztemperatur (hier die mittlere Temperatur). Wenn $T_{ref} = T_1$ oder $T_{ref} = T_0$ gewählt wird, wandert der Schnittpunkt entsprechend zu den Rändern des vorgegebenen Temperaturbereiches, womit der Verlauf von $\ln(\alpha)$ und $\ln(t)$ jeweils über der inversen Temperatur analog sind.

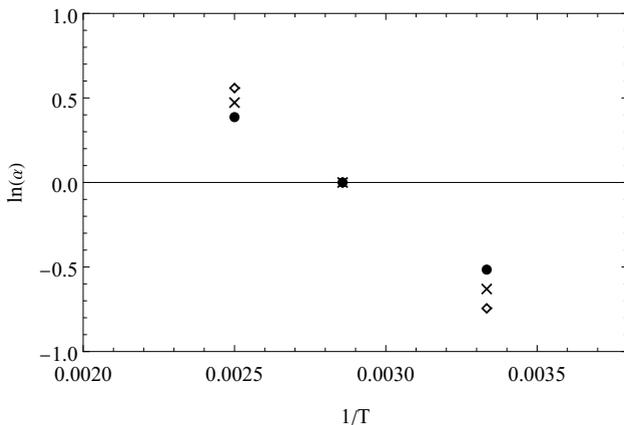


Abb. 7.1: Verlauf der logarithmischen Verschiebung $\ln \alpha(T; Z)$ für thermorheologisch komplexes Verhalten

Zum Kapitel 4.4.3, Abbildung 4.6

Die Parameter der Gl. 4.4.18 zur Beschreibung der temperaturabhängigen Viskosität $\eta(T)$ sind nachfolgend zusammengefasst.

Größe	A_1	B_1	T_0
Wert	1359,41	5355,13	530,94
Einheit	-	-	K

Zum Kapitel 4.4.3, Abbildung 4.8.

Die abgedruckten jeweils 25 logarithmischen Zeitwerte für die Relaxationszustände

und Temperaturdarstellungen sind gemäß den Größen und Werten nachfolgender Tabelle abgedruckt und mithilfe von Gl. 3.2.5 ermittelt. Für Abb. 4.8 b) gilt $T_i \Rightarrow T^{-1}$.

Größe	R_1	R_2	R_3	R_4	R_5	T_1	T_2	T_3	T_4	T_5
Wert	0,9	0,75	0,6	0,4	0,15	250	300	350	400	450
Einheit	Pa	Pa	Pa	Pa	Pa	K	K	K	K	K

Zur Beschreibung der abgebildeten Schnittlinienkurven in Abb. 4.8 a) auf Basis von Gl. 4.4.19 wurden folgende Größen und Werte verwendet.

Größe	$P_1(R_1)$	$P_1(R_2)$	$P_1(R_3)$	$P_1(R_4)$	$P_1(R_5)$	P_2	P_3
Wert	-14,248	-13,243	-12,669	-12,085	-11,357	3,732	-0,017
Einheit	-	-	-	-	-	-	1/K

Zur Beschreibung der abgebildeten Schnittlinienkurven in Abb. 4.8 b) auf Basis von Gl. 4.4.21 wurden folgende Größen und Werte verwendet.

Größe	$C_1(R_1)$	$C_1(R_2)$	$C_1(R_3)$	$C_1(R_4)$	$C_1(R_5)$
Wert	4,791	5,796	6,370	6,954	7,682
Einheit	-	-	-	-	-
Größe	E_A	R	χ_0	n	
Wert	0,073	8,314	0,0033	-7,569	
Einheit	J/mol	J/mol·K	1/K	-	

Zum Kapitel 4.4.3, Abbildung 4.9.

Die jeweilige Darstellung der Masterfunktion zum Relaxationsmodul basiert auf den o. g. Werten $P_1(R_i)$ und $C_1(R_i)$ sowie den Gleichungen 4.4.23 und

4.4.24. Die beiden *ZTP* sind dabei in logarithmischer Darstellung abgedruckt, was insbesondere aus den verwendeten Zeit-Temperatur-Beziehungen jeweils in der Größendarstellung $\ln(t)$ versus T bzw. $1/T$ resultiert. Nachfolgend genannte Modellgrößen wurden verwendet.

Größe	E_T	K_p	K_C
Wert	1	$6,159 \cdot 10^{-6}$	1150
Einheit	Pa	Pa	Pa

7.2 Zum LARSON-MILLER-Parameter

Im Folgenden sind ergänzende Ausführungen zu der für *ZTP* grundlegenden Publikation von LARSON und MILLER [47] dargestellt. Diese beziehen sich auf die Herleitung basierend auf Modellen für Kriechvorgänge bei Metallen, auf die Bedeutung der LARSON-MILLER-Konstante sowie auf eine Einordnung der Publikation [47] im Zusammenhang mit der Entwicklung von Masterkurven. Unter Kriechen wird allgemein eine bei (allen) Temperatur(en) und konstanter Belastungs- / Beanspruchungssituation in der Zeit zunehmende plastische Deformation verstanden [113]. Für die Beschreibung der initialen zeitunabhängigen Dehnung gilt zumeist

$$\varepsilon_0 = f(\sigma, T). \quad (7.2.1)$$

Für die Kriechdehnung ε_c gilt ferner

$$\varepsilon_c = f(\sigma, T, t) \quad (7.2.2)$$

und für die Kriechdehnrate

$$\dot{\varepsilon} = f(\varepsilon, \sigma, T). \quad (7.2.3)$$

Zur Beschreibung des Temperatureinflusses wird häufig auf einen Ansatz nach ARRHENIUS zurückgegriffen.

$$\dot{\varepsilon} = \frac{d\varepsilon}{dt} = A(\varepsilon) \cdot \exp\left(\frac{-Q(\sigma)}{R \cdot T}\right) \quad (7.2.4)$$

In Gl. 7.2.4 steht $A(\varepsilon)$ für den dehnungsabhängigen Präexponentialfaktor und $Q(\sigma)$ entspricht der beanspruchungsabhängigen Aktivierungsenergie. Unter

der Annahme, dass sich die Kriechdehnung bis zum Bruchversagen ε_r aus Einzelbeiträgen ε_i zusammensetzt, gilt der folgende Zusammenhang.

$$\varepsilon_r = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3 + \dots + \varepsilon_n \quad (7.2.5)$$

Der jeweilige Kriechdehnungsbeitrag ε_i ergibt sich aus der jeweiligen Dehnrate $\dot{\varepsilon}_j$ und zugehöriger Zeitspanne mit

$$\varepsilon_i = \dot{\varepsilon}_j \cdot (t_i - t_{i-1}). \quad (7.2.6)$$

Für den Fall oder der Annahme $\dot{\varepsilon}_j = \text{konst.}$ bis zum Versagenszeitpunkt t_r gilt $\dot{\varepsilon}_j = \dot{\varepsilon}$. Demnach gilt für Gl. 7.2.5

$$\varepsilon_r = \dot{\varepsilon} \cdot \sum_{i=1}^n (t_i - t_{i-1}). \quad (7.2.7)$$

Bezogen auf die Gesamtzeit bis zum Bruch t_r ergibt sich

$$\frac{\varepsilon_r}{t_r} = \dot{\varepsilon} \cdot \underbrace{\frac{\sum_{i=1}^n (t_i - t_{i-1})}{t_r}}_{=1} \quad (7.2.8)$$

und unter Berücksichtigung von Gl. 7.2.4 folgt

$$\frac{\varepsilon_r}{t_r} = A(\varepsilon) \cdot \exp\left(\frac{-Q(\sigma)}{R \cdot T}\right). \quad (7.2.9)$$

Mit der Definition $A_r = A(\varepsilon)/\varepsilon_r$ und durch logarithmieren beider Seiten ergibt sich

$$\frac{1}{t_r} = A_r \cdot \exp\left(\frac{-Q(\sigma)}{R \cdot T}\right) \quad (7.2.10)$$

bzw.

$$\ln(1) - \ln(t_r) = \ln(A_r) - \frac{Q(\sigma)}{R \cdot T}. \quad (7.2.11)$$

Für $Q(\sigma) = \text{konst.}$ und durch Umformulierung ergibt sich eine dem LARSON-MILLER-Parameter entsprechende Beziehung.

$$\frac{Q}{R} = T \cdot (\ln A_r + \ln t_r) = \text{konst.} \quad (7.2.12)$$

Aus einer Basismrechnung $\ln \leftrightarrow \log$ und mit $\ln(A_r)/2,3 = C_K$ geht eine zu C_{LM} analoge (im Vergleich zu Gl. 3.1.3 hier dehnungsbezogene) LARSON-MILLER-Konstante hervor. Aus Gl. 7.2.12 folgt die bekannte LARSON-MILLER-Beziehung, siehe auch Gl. 3.1.2.

$$\frac{Q}{2,3 \cdot R} = T \cdot (C_{LM} + \log t_r) \quad (7.2.13)$$

Entsprechend der Herleitung gilt, dass mit dem *LMP* nicht explizit eine Kriechdehnkurve beschrieben wird, sondern ein definierter (End-)Zustand des Kriechprozesses - hier für ϵ_r - unter der Annahme einer konstanten (linearisierten) Kriechdehnrate. Die Herleitung zeigt, dass der Wert der Konstante nach LARSON und MILLER [47] „ C “ von mehreren Faktoren abhängt: wie Kriechdehnung, verwendete Einheiten, logarithmische Basis. Damit lassen sich ggf. auftretende Diskussionen und Interpretationen über 'Abweichungen' von dem in [47] als universell angegebenen Wert von 20 für C_{LM} erklären. Diesbezüglich sollte auch berücksichtigt werden, dass der Wert prinzipiell nur aus einer entsprechenden Extrapolation experimenteller Iso-Beanspruchungs-Kurven in der Darstellung $\ln(t)$ vs. $1/T$ ermittelbar ist, siehe Abb. 3.2.

Hinsichtlich möglicher Masterfunktionsformen geben LARSON und MILLER [47] keine Erläuterungen, bspw. zu den angewendeten funktionalen Beschreibungen der im doppelt-logarithmischen Maßstab abgebildeten 'linearen Masterkurven'.

$$\log(\sigma) = f(P_{LM}) = f(T \cdot [C_{LM} + \log t]) \quad (7.2.14)$$

Im Vergleich dazu wird in der Publikation von HOLLOWOMON und JAFFE [29] bereits eine, wenn auch im Anwendungsbereich eingeschränkte, funktionale Beschreibung zwischen dem Härtegrad und dem Parameter $\text{Hardness} = f(T \cdot \log(t/t_c))$ in Form eines linearen Ansatzes getroffen, mit t_c einer materialabhängigen bzw. charakteristischen Konstante.

Im Ergebnis lassen sich zwar aus empirischen Kriechmodellen in Verbindung mit der ARRHENIUS-Beziehung weitere *ZTP* vergleichbar zu dem von LARSON und MILLER ableiten, jedoch liefern derartige Herleitungen weder ein besseres Verständnis noch eine Begründung zur Allgemeingültigkeit des LARSON-MILLER-Parameters. Vielmehr sind diverse Vereinfachungen an existierenden Kriechmodellen vorzunehmen, um eine direkte Korrelation zwischen Zeit und Temperatur zu erreichen. Durch Reduktion weiterer als nur die Temperatur betreffend abhängiger Größen (wie die Abhängigkeit der mechanischen Beanspruchung) beschränkt sich die Gültigkeit eines *ZTP* auf konkrete Be-

anspruchszustände sowie zumeist auf den sekundären Kriechbereich mit als konstant angenommener Dehnrates bis zum Bruchversagen bzw. auf jeweils konstante Prozesse.

Ergänzend zur oben beschriebenen Herleitung lässt sich auch der bspw. nach STOUFFER et al. [48] formulierte Zusammenhang zwischen Kriechdehnrates $\dot{\epsilon}_c$ und Temperatureinfluss für zwei verschiedene Temperaturen in Form einer logarithmischen Zeitdifferenz analog zu $\ln \alpha(T)$ angeben.

$$\dot{\epsilon}_c = f(\sigma) \cdot \exp\left(-\frac{Q}{R \cdot T}\right) \quad (7.2.15)$$

Für vom Kriechmechanismus unabhängige Beanspruchungsfälle und $Q = \text{konst.}$ soll die nachfolgende Beziehung gelten.

$$\dot{\epsilon}_{c1} \cdot \exp\left(\frac{Q}{R \cdot T_1}\right) = f(\sigma) = \dot{\epsilon}_{c2} \cdot \exp\left(\frac{Q}{R \cdot T_2}\right) \quad (7.2.16)$$

Nach Umstellung von Gl. 7.2.16 und logarithmieren ergibt sich nachfolgende Gleichung.

$$\frac{Q}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) = \ln\left(\frac{\dot{\epsilon}_{c2}}{\dot{\epsilon}_{c1}}\right) \quad (7.2.17)$$

Ferner soll gelten $\dot{\epsilon}_c = \epsilon_r/t_r = \text{konst.}$ sowie eine identische Gesamtkriechdehnung bis zum Versagen $\epsilon_{r1} = \epsilon_{r2}$. Der Temperatureinflusses lässt sich dann in einer für das ZTS bekannten logarithmischen Zeitdifferenz angeben.

$$\frac{Q}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) = \ln t_{r1} - \ln t_{r2} := \ln \alpha_{r1,2} \quad (7.2.18)$$

7.3 Zur Herleitung des Relaxationsmoduls für MAXWELL-Körper

Nachfolgend ist ausgehend von Abb. 7.2 eine Herleitung zum beispielhaft in der Arbeit untersuchten Relaxationsmodul angegeben.

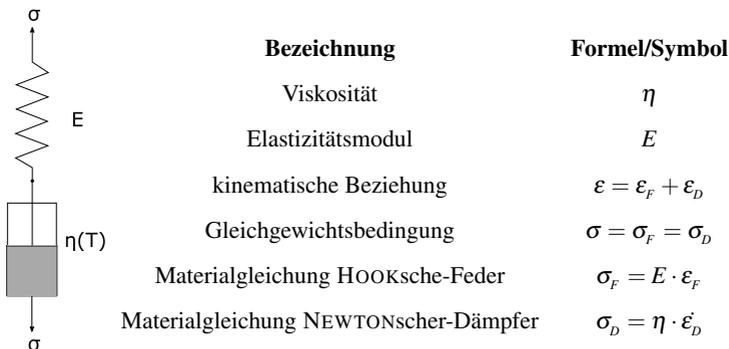


Abb. 7.2: Reihenschaltung von Feder und Dämpfer (MAXWELL-Körper)

Als konstitutive Beziehung zwischen Spannungen und Verzerrungen (bei einachsiger Beanspruchung) soll gelten

$$\sigma(t) = R_G(t) \cdot \varepsilon_0 \quad (7.3.1)$$

mit $\sigma(t)$, dem zeitabhängigen Spannungsverlauf, $R_G(t)$, dem zeitabhängigen Relaxationsmodul und ε_0 , der konstanten initialen Deformation des MAXWELL-Körpers. Aus den Zusammenhängen gemäß Abb. 7.2 ergibt sich die inhomogene DGL 1. Ordnung mit den materialspezifischen Koeffizienten (Elastizitätsmodul E und Viskosität η).

$$\dot{\sigma} + \sigma \cdot \frac{E}{\eta} = \dot{\varepsilon} \cdot E \quad (7.3.2)$$

Für Relaxation gilt $\dot{\varepsilon} = 0$, da $\varepsilon = \text{konst.}$, womit Gl. 7.3.2 durch Lösen mittels Trennung der Variablen zu der allgemeinen Lösung

$$\sigma = C_1 \cdot \exp\left[-\frac{E}{\eta} \cdot t\right] \quad (7.3.3)$$

führt. Für die Anfangsbedingung $t = 0$ ergibt sich für die initiale Beanspruchung durch die Feder $\sigma_0 = E \cdot \varepsilon_F(t = 0\text{s}) = C_1$ und mit $\varepsilon_F(t = 0\text{s}) = \varepsilon_0$ ergibt

7.3 Zur Herleitung des Relaxationsmoduls für MAXWELL-Körper

sich die nachfolgende spezielle Lösung der Differentialgleichung.

$$\sigma = E \cdot \varepsilon_0 \cdot \exp \left[-\frac{E}{\eta} \cdot t \right] \quad (7.3.4)$$

Auf Basis von Gl. 7.3.1 folgt bei Vorgabe einer konstanten initialen Deformation

$$\frac{\sigma(t)}{\varepsilon_0} = E \cdot \underbrace{\exp \left[-\frac{E}{\eta} \cdot t \right]}_{R_G(t)}. \quad (7.3.5)$$

Eine Temperaturabhängigkeit wurde für die Viskosität in der Form $\eta(T)$ untersucht. Für den Elastizitätsmodul wird von einer Temperaturunabhängigkeit bzw. einem konstanten Verhalten bei Temperatur E_T ausgegangen. Für Gl. 7.3.2 soll demnach gelten

$$\dot{\sigma} + \sigma \cdot \frac{E_T}{\eta(T)} = \dot{\varepsilon} \cdot E_T, \quad (7.3.6)$$

was unter Berücksichtigung der zeitunabhängigen Koeffizienten $E_T, \eta(T)$ auf den Relaxationsmodul in nachfolgender Form führt.

$$\frac{\sigma(t, T)}{\varepsilon_0} = E_T \cdot \underbrace{\exp \left[-\frac{E_T}{\eta(T)} \cdot t \right]}_{R_G(t, T)} \quad (7.3.7)$$

Damit sich die Einheiten im Exponenten der Gl. 3.2.7 durch Einführung des im Folgenden erklärten Parameters C_{ref} aufheben, ist eine 'Einheitennormierung' notwendig. Für die Masterzeit soll daher gelten

$$\hat{t} = C_{ref} \cdot \frac{t}{\eta(T)} \quad (7.3.8)$$

bzw. im logarithmischen Maßstab

$$\ln \hat{t} = \ln \left(\frac{C_{ref}}{\eta(T)} \right) + \ln t. \quad (7.3.9)$$

Analog gilt dann für Gl. 7.3.9 die bekannte Beziehung für die Masterzeit in logarithmischer Form

$$\ln \hat{t} = \ln \alpha(T) + \ln t. \quad (7.3.10)$$

Für den Prognosebereich $\ln(\hat{t}_{min})$ bis $\ln(\hat{t}_{max})$ für T_{ref} gilt mit Gl. 7.3.10

$$\ln \hat{t}_{min} = \ln \alpha(T_1) + \ln t_{min} \quad (7.3.11)$$

und

$$\ln \hat{t}_{max} = \ln \alpha(T_5) + \ln t_{max}. \quad (7.3.12)$$

Der Parameter $C_{ref} = \eta(T_{ref})$ wird eingeführt, damit für die Referenztemperatur gilt

$$\hat{t}_{T_{ref}} = t_{T_{ref}}, \quad (7.3.13)$$

d. h. die Masterzeit und Realzeit sind identisch für die Referenztemperatur. Entsprechend dem Ansatz des ZTS gilt für Gl. 7.3.8 die nachfolgende Beziehung.

$$\alpha(T) = \frac{C_{ref}}{\eta(T)} \quad (7.3.14)$$

7.4 Weitere Zeit-Temperatur-Korrelationen

Zum Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzip

Parallel zur Forschungsarbeit wurde im Kollegenkreis ein Konzept zur Skalierung von thermorheologisch einfachem sowie komplexem Verhalten im Zeitverlauf mit Hilfe eines Potenz-Ansatzes präsentiert [132, 133]. Ferner wurde die Idee von einer daraus ableitbaren Zuordnung existierender Zeit-Temperatur-Parameter vorgestellt. Für die Skalierungsbedingung als eine Erweiterung zu beispielsweise Gl. 3.2.2 soll für die Masterzeit \tilde{t} die nachfolgende Beziehung gelten.

$$\tilde{t} = \alpha(T) \cdot t_n^{\beta(T)} \quad (7.4.1)$$

Nach Logarithmieren der Gl. 7.4.1 folgt

$$\ln \tilde{t} = \ln \alpha(T) + \beta(T) \cdot \ln t_n, \quad (7.4.2)$$

worin $\ln(\alpha(T))$ eine temperaturabhängige logarithmische Verschiebung und $\beta(T)$ ein temperaturabhängiger Skalierungsfaktor für die normierte Zeitgröße t_n darstellen. Für thermorheologisch einfaches Verhalten gilt $\beta(T) = 1$; für komplexes Verhalten gilt selbiges (nur) für die Referenztemperatur, d. h. $\beta(T_{ref}) = 1$. Das Skalierungsmodell gemäß Gl. 7.4.1 ist im Hinblick auf eine adäquate Eignung für die Auswertung experimenteller Daten noch weitergehend zu untersuchen. Ferner sind noch keine spezifischen Modelle für die

temperaturabhängigen Faktoren $\alpha(T)$ und $\beta(T)$ definiert, beispielsweise im Vergleich zu den bekannten Skalierungsmodellen, siehe Kapitel 3.2.

Um den einzelnen Komponenten in Gl. 7.4.2 jeweilige ZTP-Komponenten direkt zuzuordnen, ist eine Erweiterung existierender ZTP vornehmen. Für den Zeit-Temperatur-Parameter nach LARSON und MILLER P_{LM} lassen sich bspw. folgende komplementären Zusammenhänge darstellen: Auf Basis von Gl. 3.1.3 soll die folgende umformulierte Zeit-Temperatur-Beziehung gelten.

$$\tilde{P}_{LM} = T \cdot \left(C_{\widetilde{LM}} + \ln t_n \right) \quad (7.4.3)$$

Die Zeitgröße wurde normiert, d. h. $t \mapsto t_n = t/t_s$. Dabei entspricht t_s einer zur verwendeten Maßeinheit definierten Bezugsgröße (1 s, 1 h, 1 d etc.). Im Hinblick auf eine für beide Skalierungsmodelle übergeordnete bzw. zusammenführende Formulierung soll gelten

$$\tilde{P}_{LM} \equiv \ln(\tilde{t}). \quad (7.4.4)$$

Eine Zuordnung der Komponenten zu Gl. 7.4.2 ergibt demnach

$$\ln \alpha(T) = T \cdot C_{\widetilde{LM}} \quad \text{und} \quad \beta(T) = T. \quad (7.4.5)$$

Zur Erfüllung der Anforderungen

$$\ln \alpha(T_{ref}) = 0 \quad \text{und} \quad \beta(T_{ref}) = 1 \quad (7.4.6)$$

müsste für die Beziehungen 7.4.5 gelten

$$T_{ref} = 0 \quad \text{und} \quad T_{ref} = 1, \quad (7.4.7)$$

was einen Widerspruch bezüglich der Referenztemperatur T_{ref} darstellt.

Eine Konsistenz ergibt sich mathematisch und hinsichtlich der Einheiten für einen modifizierten LARSON-MILLER Parameter P_{LM-mod} entsprechend der nachfolgenden Form.

$$P_{LM-mod} = \frac{T}{T_{ref}} \cdot \left(C_{\widetilde{LM}} + \ln t_n \right) - C_{\widetilde{LM}} \quad (7.4.8)$$

Zu Zeit-Temperatur-Parametern

Für metallische Werkstoffe wurde in den 1950er Jahren von DORN zum Kriechverhalten über der Zeit in doppelter logarithmischer Abbildung ($\ln(\varepsilon)$ vs. $\ln(t)$) festgestellt, dass Kurven für konstante Beanspruchung ($\sigma = \text{konst.}$) einen glei-

chen, aber für verschiedene Temperaturen parallelen Zeitverlauf aufweisen und zwischen den Isothermen ein temperaturabhängig-additiver Term $\psi(T)$ ermittelbar ist.

$$\ln(t) + \psi(T) \quad (7.4.9)$$

Vom Prinzip her ließen sich die Verläufe durch eine sogenannte 'temperaturkompensierte Zeit' überlagert darstellen, siehe [28].

$$\varepsilon = f\left(t \cdot e^{-\Delta H_r/R.T}\right) = f(\theta) \quad (7.4.10)$$

In diesem Zusammenhang wurde das Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzip begrifflich noch nicht erwähnt oder als Quelle in Bezug genommen, obwohl dieses zeitlich parallel bereits für Polymere existierte. Von ORR, SHERBY und DORN wurde zuvor für das Kriechbruchversagen in Abhängigkeit von Beanspruchung, Zeit und Temperatur die äquivalente Größe θ_r für beide zuletzt genannten Variablen in der Form

$$\theta_r = t_r \cdot e^{-\Delta H_r/R.T} = f(\sigma) \quad (7.4.11)$$

publiziert, siehe [30]. Der Index 'r' steht für *rupture* und θ_r stellt eine 'temperaturkompensierte Größe' für diesen definierten Zustand dar. Die Gl. 7.4.11 lässt sich in Form eines *ZTP* angeben

$$P_{OSD} = \ln(t_r) - \frac{\Delta H_r}{R \cdot T} \quad (7.4.12)$$

und ist bekannt als Parameter nach ORR-SHERBY-DORN. Die Größe ΔH_r entspricht vom Prinzip her der Aktivierungsenergie und θ_r entspricht P_{OSD} . Im Vergleich zu Gl. 7.4.10 wird in Gl. 7.4.11 und Gl. 7.4.12 nur der 'finale' Punkt der Kriechkurve beschrieben. Der temperaturabhängig-additive Term $\psi(T)$ entspricht ohne Berücksichtigung einer expliziten Referenztemperatur T_{ref} dem $\ln \alpha$ für das *ZTS*.

Zur Herleitung von Gleichung 4.4.19

$$\ln(t) = P_1 + P_2 \cdot \ln(T) + P_3 \cdot T \quad (7.4.13)$$

Die Gl. 7.4.13 ist in vergleichbarer Form z. B. in der Publikation von LAIDLER [78] zu finden. Im Hinblick auf die Anwendung dieser Beziehung für $R_G(t)$ im Vergleich zur Formulierung für Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k (siehe Gl. 7.4.14) ist ergänzend die Annahme notwendig, dass jeder untersuchte Rela-

xationszustand in Relation zu der jeweils benötigten Zeit t im Mittel auf Basis des selben Reaktionsraten-Ansatz erreicht wurde, siehe auch Kapitel 3.4. Auf Basis der für die Gl. 7.4.13 gemäß [78] zugrunde gelegte Beziehung

$$k = A \cdot T^C \cdot \exp(D \cdot T) \quad (7.4.14)$$

ergibt sich mit der Definition

$$\frac{R_G}{t} = k$$

die abgeleitete Formulierung zur Beschreibung der Zeit-Temperatur-Relation zu

$$\ln(t) = \ln(R_G/A) - C \cdot \ln(T) - D \cdot T \quad (7.4.15)$$

mit der Zuordnung zu den Komponenten in Gl. 7.4.13: $\ln(R_G/A) = P_1$, $C = P_2$ und $D = P_3$. Da die (synthetischen) Versuchsdaten thermorheologisch einfaches Verhalten repräsentieren, ergeben sich konkrete Anforderungen an die Zeit-Temperatur-Beziehung, sodass im zugrunde gelegten Reaktionsraten-Modell (siehe Gl. 7.4.14) nur der Präexponentialfaktor A vom Relaxationsniveau abhängig sein darf.

7.5 Abschätzung minimal verbleibende Dichtungskraft

Anhand der geometrischen Einbaubedingungen (u. a. der Dichtspurbreite) und den Werkstoffkennwerten der Dichtungskomponenten (siehe z. B. [7, 10]) lässt sich nach Gl. 7.5.1 abschätzen, welche minimale Dichtungskraft theoretisch verbleiben könnte. In Gl. 7.5.1 entspricht d dem Dichtungsdurchmesser, b_{DS} der Dichtspurbreite und $R_{p0.2}$ der Dehngrenze der äußeren Blechummantelung aus Aluminium.

$$Y_{2R,inf} = \pi \cdot d \cdot b_{DS} \cdot R_{p0.2} \quad (7.5.1)$$

Je nach Dichtspurbreite zwischen 3 mm und 4 mm sowie einer Dehngrenze für den Werkstoff EN AW 1050 zwischen 20 MPa bis 30 MPa liegt $Y_{2R,inf}$ zwischen 40 kN bis 80 kN. Hier wird davon ausgegangen, dass für Beanspruchungen der äußeren Blechummantelung im Bereich der Dichtspur unterhalb der Werkstoffdehngrenze²⁵ keine signifikant weitere plastische Deformation und somit kein signifikant weiterer Kraftabfall auftreten. Mit Blick auf Abb. 1.2 liegt die minimale Kraft bereits für einen längeren Zeitraum im Bereich von 50 kN.

²⁵ Zumindest für Temperaturen unterhalb der homologen Temperatur von $0,3$ bis $0,4 \cdot T_S$, d. h. bis ca. 100°C .

Symbolverzeichnis

α	Skalierungsfaktor der Zeit
β	Modellparameter
γ, δ	Winkel
ε	Dehnung
$\varepsilon_{5\%}$	Dehnung zu einem bestimmten Prozentsatz
$\dot{\varepsilon}$	Dehnrate
ζ	transformierte Zeit bzw. Masterzeit
η	dynamische Viskosität
θ	temperatur-kompensierter Parameter
ϑ	übergeordnete Temperatur-repräsentierende-Größe
λ	Relaxationskoeffizient
Θ	thermische Beanspruchung
σ	mechanische Beanspruchung / Spannung
σ_B	Spannung, welche zum Bruchversagen führt
σ_D	Beanspruchung zugehörig zur Datum-Temperatur
σ_{TS}	Zugfestigkeit
$\dot{\sigma}$	Spannungsrate
τ	übergeordnete Zeit-repräsentierende-Größe
$\hat{\tau}$	normierte Masterzeit
υ	Reaktionsgeschwindigkeit
χ	reziproke absolute Temperatur
a_0, a_1, a_2	Metamodell-Parameter nach
b_1	Modellparameter
b_{DS}	Dichtspurbreite
c, c_0, c_a, c_A	Stoffkonzentration
d	Durchmesser
h_p	PLANCK-Konstante
k, k_0	Reaktionsraten- bzw. Geschwindigkeitskonstante
k_B	BOLTZMANN-Konstante
k_w	temperaturabhängiger Parameter

Symbolverzeichnis

n, m	Anpassungsparameter in Exponenten
p_i	Materialkoeffizient
q	Metamodell-Parameter
q_i	Materialkoeffizient
r	Rate bzw. Reaktionsrate
t	Zeitgröße
\hat{t}	Masterzeit für thermorheologisch einfaches Verhalten
\tilde{t}	Masterzeit für thermorheologisch komplexes Verhalten
t_a	charakteristische Zeitgröße und materialspezifische Größe im Zusammenhang mit P_{MH}
t_B	Zeitpunkt des Bruchversagens
t_D	Zeit zugehörig zur Datumtemperatur
t_{def}	benötigte Zeit bis zum Erreichen einer definierten Eigenschaft
t_e	Präexponentialfaktor
t_f	Zeit bis zum Kriechbruchversagen
t_n	normierte Zeitgröße
t_r	Zeitspanne bis zum Bruchversagen
t_{ref}	Zeit zugehörig zur Referenztemperatur
t_w	temperaturabhängiger Parameter

A, A_0	Präexponentialfaktor, Frequenzfaktor
A_1, A_{LM}, A_{OSD}	charakteristische Größen zur Modellanpassung
B_1, B_{LM}, B_{OSD}	charakteristische Größen zur Modellanpassung
C_1	charakteristische Größe zur Modellanpassung
C_{LM}	Konstante nach LARSON-MILLER – aus \log_{10}
\bar{C}_{LM}	Konstante nach LARSON-MILLER – aus \log_e
C_K	Dehnungsbezogene Konstante auf Basis von C_{LM}
E	Elastizitätsmodul
E_A	Aktivierungsenergie nach ARRHENIUS
E_K	benötigte kinetische (Aktivierungs-)Energie
E_T	temperaturunabhängiger Elastizitätsmodul
F	Freie Energie eines Systems
H	Enthalpie
K	Anpassungsparameter einer Polynomfunktion
K_C, K_P	charakteristische Größen zur Modellierung
P	Parameter
$P_{\dot{A}}$	Äquivalenzgröße / Parameter
P_1, P_2, P_3	charakteristische Größen zur Modellanpassung

P_{HS}	Parameter nach HAQUE-STEWART
P_{HJ}	Parameter nach HOLLOWOMON-JAFFE
P_{LM}	Parameter nach LARSON-MILLER
\hat{P}_{LM}	mit T_{ref} normierter Parameter nach LARSON-MILLER
\tilde{P}_{LM}	Parameter in Anlehnung an LARSON-MILLER
P_{LM-mod}	modifizierter Parameter in Anlehnung nach LARSON-MILLER
P_M	Materialkoeffizient
P_{MB}	Parameter nach MANSON-BROWN
P_{MH}	Parameter nach MANSON-HAFERD
P_{OSD}	Parameter nach ORR-SHERBY-DORN
P_W	Wahrscheinlichkeitsfaktor
$P_{ZT\ddot{A}}$	Parameter einer Zeit-Temperatur-Äquivalenz
Q, Q_A, Q_C	Energiegröße bzw. Aktivierungsenergie synonym zu E_A
Q_M	Materialkoeffizient
R	ideale Gaskonstante
R_G	Relaxationsmodul
$R_{p0.2}$	Dehngrenze
$R_{50\%}$	Relaxation um 50 %
S	Strukturparameter
T	Temperaturgröße
T_a	materialspezifische Größe im Zusammenhang mit P_{MH}
T_D	Datumtemperatur
T_{ref}	Referenztemperatur
T_S	Schmelztemperatur
T_V	charakteristische Temperatur nach VFT
T_0	charakteristische Temperatur
$Y_{2R,init}$	Dichtungskraft nach erstmaligem Verpressen und Entlasten
$Y_{2R,inf}$	minimal angenommene noch verbleibende Dichtungskraft
Z	Zustandsgröße
Z_K	Schnittkurven zu konstanten Zustandsniveaus
Z_n	Stoßzahl
Z_T	isotherme Schnittkurven

Abkürzungsverzeichnis

ARRH.	ARRHENIUS-Ansatz
BAM	Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung
DMA	Dynamisch-mechanische Analyse
DTM	Datum-Temperatur-Methode
LMP	LARSON-MILLER-Parameter
MF	Master-Funktion oder -Fläche
MZK	Materialeigenschaft-Zeit-Korrelation
MTK	Materialeigenschaft-Temperatur-Korrelation
RMS	Root-Mean-Square: Wurzel aus der Summe der über die Anzahl der Datenpunkte gemittelten quadratischen Abweichungen.
VFT	VOGEL-FULCHER-TAMMANN
WLF	WILLIAMS-LANDEL-FERRY
ZTÄM	Zeit-Temperatur-Äquivalenz-Methode(n)
ZTK	Zeit-Temperatur-Korrelation
ZTP	Zeit-Temperatur-Parameter
ZTS	Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzip
ZTV	Zeit-Temperatur-Verschiebung
ZVM	Zeit-Verschiebe-Methode

Literaturverzeichnis

- [1] W. Buck, P. Strehlow, J. Seidel, J. Engert, B. Fellmuth, J. Fischer, J. Hartmann, J. Hollandt, E. Tegeler, T. Quinn, S. Rudtsch, L. Wolber, F. Edler, K. Anhalt, B. Gutschwager, O. Struß, A. Steiger, and C. Gaiser, “Temperatur,” *PTB-Mitteilungen. Band 117*, vol. 3, pp. 221–293, 2007.
- [2] C. Rovelli, “Forget time,” *Foundations of Physics*, vol. 41, no. 9, pp. 1475–1490, 2011.
- [3] Z. Abdallah, K. Perkins, and C. Arnold, “Creep lifing models and techniques,” in *Creep*, ch. 7, pp. 115–149, IntechOpen, 2018.
- [4] M. Frigione, “Assessment of the ageing and durability of polymers,” *Polymers*, vol. 14, no. 10, p. 1934, 2022.
- [5] D. Šeruga and M. Nagode, “Unification of the most commonly used time-temperature creep parameters,” *Materials Science and Engineering: A*, vol. 528, no. 6, pp. 2804–2811, 2011.
- [6] BASE, “Statement des BASE zum digitalen PFE-Workshop - Zeitbedarf und Zeitplanung der Standortsuche - am 13.01.2023, Neue Zeithorizonte im Standortauswahlverfahren: Auswirkungen auf die Sicherheit der nuklearen Entsorgung in Deutschland,” *Bundesamt für die Sicherheit der nuklearen Entsorgung*, vol. GZ: B 1 - BASE - BASE31130/0002/0001, 2023.
- [7] M. Goral, A. Kömmling, U. Probst, P. Wossidlo, M. Jaunich, D. Wolff, and H. Völzke, “Transport- und Lagerbehälter für radioaktive Stoffe sicher abdichten - Langzeitversuche über 10 Jahre an Federkern-Metalldichtungen mit Aluminium- bzw. Silberummantelungen,” *Jahrbuch Dichten. Kleben. Polymer. 2023*.
- [8] A. Béziat, F. Ledrappier, K. Vulliez, B. Deschamps, J. Juliaa, L. Mirabel, M. Wataru, K. Shirai, and H.-P. Winkler, “Ageing of helicoflex metallic gasket for spent fuel cask: results results and analysis of sealing performances of a 75,000 h campaign,” *Packaging and Transportation*

- of Radioactive Materials, Proceedings of the 17th International Symposium on the Packaging and Transportation of Radioactive Materials (PATRAM)*, 2013.
- [9] H. Sassoulas, L. Morice, P. Caplain, C. Rouaud, L. Mirabel, and F. Beal, “Ageing of metallic gaskets for spent fuel casks: Century-long life forecast from 25,000-h-long experiments,” *Nuclear Engineering and Design*, vol. 236, no. 22, pp. 2411 – 2417, 2006.
- [10] H. Völzke, D. Wolff, U. Probst, S. Nagelschmidt, and S. Schulz, “Long term performance of metal seals for transport and storage casks,” *Packaging, Transport, Storage & Security of Radioactive Material*, vol. 25, no. 1, pp. 8–15, 2014.
- [11] M. Watru, K. Shirai, A. Béziat, F. Ledrappier, K. Vulliez, B. Deschamps, J. Juliaa, L. Mirabel, H.-P. Winkler, and R. Hüggenberg, “Ageing of helicoflex metallic gasket for spent fuel cask: results of sealing performances of a 100,000 h campaign,” *Packaging and Transportation of Radioactive Materials, Proceedings of the 18th International Symposium on the Packaging and Transportation of Radioactive Materials (PATRAM), Paper No. 5026*, 2016.
- [12] S. Nagelschmidt, U. Herbrich, U. Probst, D. Wolff, and H. Völzke, “Test results and analyses in terms of aging mechanisms of metal seals in casks for dry storage of SNF,” in *Annual waste management symposium (WM2014)*, no. 14255, Waste Management Symposia Inc, 2014.
- [13] S. Nagelschmidt, U. Herbrich, and L. Qiao, “Applicability of developed calculation models to predict long-term behavior of metal seals - necessary scope of tests,” in *45th Annual Waste Management Conference (WM2019)*, no. 19311, Waste Management Symposia Inc, 2019.
- [14] L. Qiao, U. Herbrich, and S. Nagelschmidt, “Describing relaxation behavior of metal seals using time-temperature superposition principle,” *Journal of Engineering Mechanics*, vol. 144, no. 4, 2018.
- [15] L. Qiao, S. Nagelschmidt, and U. Herbrich, “Application of a modified arrhenius equation to describe the time-temperature equivalence in relaxation analysis of metal seals,” *Journal of Civil Engineering and Architecture*, vol. 11, no. 10, 2017.
- [16] M. Jaunich, *Tieftemperaturverhalten von Elastomeren im Dichtungseinsatz*. PhD thesis, Technische Universität Berlin, Fakultät III - Prozesswissenschaften, 2012.

- [17] A. Kömmling, *Alterung und Lebensdauervorhersage von O-Ring-Dichtungen*. PhD thesis, Technische Universität Berlin, Fakultät III - Prozesswissenschaften, 2017.
- [18] M. Zaghdoudi, A. Kömmling, M. Jaunich, and D. Wolff, “Übersicht über laufende Untersuchungen zur Langzeitalterung von Elastomerdichtungen,” *GAK - Gummi, Fasern, Kunststoffe - Fachmagazin für Polymerindustrie*, vol. 73, pp. 326–332, 2020.
- [19] ASTM - American Society for Testing and Materials, *Symposium on Stress-Strain-Time-Temperature Relationships in Materials - ASTM Material Science Series - 3, Special Technical Publication No. 325*. ASTM International, 1962.
- [20] J. Bolton, “Reliable analysis and extrapolation of creep rupture data,” *International Journal of Pressure Vessels and Piping*, vol. 157, pp. 1–19, 2017.
- [21] S. S. Manson, “Design considerations for long life at elevated temperatures,” *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers*, vol. 178, no. 1, pp. 1045–1071, 1963.
- [22] A. Ghatak and P. S. Robi, “Modification of Larson-Miller parameter technique for predicting creep life of materials,” *Transactions of the Indian Institute of Metals*, vol. 69, no. 2, pp. 579–583, 2015.
- [23] V. I. Nikitin and A. I. Rybnikov, “Parametric methods for determining the characteristics of long-term metal strength,” *Thermal Engineering*, vol. 65, no. 6, pp. 379–386, 2018.
- [24] M. Pouranvari and S. M. Mousavizadeh, “Use of Larson-Miller parameter for modeling the progress of isothermal solidification during transient-liquid-phase bonding of IN718 superalloy,” *Materials and Technology*, vol. 49, no. 2, pp. 247–251, 2015.
- [25] Y. Shangguan, F. Chen, E. Jia, Y. Lin, J. Hu, and Q. Zheng, “New insight into time-temperature correlation for polymer relaxations ranging from secondary relaxation to terminal flow: Application of a universal and developed WLF equation,” *Polymers*, vol. 9, no. 11, p. 567, 2017.
- [26] N. Tschoegl, W. G. Knauss, and I. Emri *Mechanics of Time-Dependent Materials*, vol. 6, no. 1, pp. 53–99, 2002.

- [27] F. S. Conant, G. L. Hall, and W. J. Lyons, “Equivalent effects of time and temperature in the shear creep and recovery of elastomers,” *Journal of Applied Physics*, vol. 21, no. 6, pp. 499–504, 1950.
- [28] J. E. Dorn, “Some fundamental experiments on high temperature creep,” *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, vol. 3, no. 2, pp. 85–116, 1955.
- [29] J. H. Hollomon and L. C. Jaffe, “Time-temperature relations in tempering steel,” *Trans. AIME, Iron and Steel Division*, vol. 162, pp. 223–249, 1945.
- [30] R. L. Orr, O. D. Sherby, and J. E. Dorn, “Correlation of rupture data for metals at elevated temperatures,” *Trans. ASM*, 46, 113-128, 1954.
- [31] M. S. Haque, C. Ramirez, and C. M. Stewart, “A novel metamodelling approach for time-temperature parameter models,” in *Volume 5: High-Pressure Technology; ASME Nondestructive Evaluation, Diagnosis and Prognosis Division (NDPD); SPC Track for Senate*, American Society of Mechanical Engineers, 2017.
- [32] M. Evans, “The potential united kingdom energy gap and creep life prediction methodologies,” *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 44, no. S1, pp. 109–127, 2012.
- [33] S. J. Williams, M. R. Bache, and B. Wilshire, “25 year perspective recent developments in analysis of high temperature creep and creep fracture behaviour,” *Materials Science and Technology*, vol. 26, no. 11, pp. 1332–1337, 2010.
- [34] M. Zaghdoudi, A. Kömmling, M. Jaunich, and D. Wolff, “Erroneous or Arrhenius: A degradation rate-based model for EPDM during homogeneous ageing,” *Polymers*, vol. 12, no. 9, p. 2152, 2020.
- [35] J. A. Cano, M. S. Haque, A. Hossain, and C. M. Stewart, “Accelerated qualification of creep-resistant materials using a datum temperature method (DTM) to calibration,” *International Journal of Pressure Vessels and Piping*, vol. 199, 2022.
- [36] C. Guan, Z. Yang, and H. Li, “A method of automatically obtaining master surfaces of resin matrix composites by time-temperature superposition,” *Polymer Composites*, vol. 43, no. 9, pp. 6389–6403, 2022.

- [37] M. S. Haque, "Extrapolation of creep rupture data using parametric numerical isothermal datum (p-NID) method for inconel 617," in *Volume 6: Materials and Fabrication*, American Society of Mechanical Engineers, 2020.
- [38] M. Celina, E. Linde, D. Brunson, A. Quintana, and N. Giron, "Overview of accelerated aging and polymer degradation kinetics for combined radiation-thermal environments," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 166, pp. 353–378, 2019.
- [39] T. Ranz, "Elementare Materialmodelle der linearen Viskoelastizität im Zeitbereich," in *Beiträge zur Materialtheorie*, Universität München, Herausgeber Univ.-Prof. Dr.-Ing. habil. Alexander Lion, 2014.
- [40] Z. Abdallah, V. Gray, M. Whittaker, and K. Perkins, "A critical analysis of the conventionally employed creep lifing methods," *Materials*, 2014.
- [41] R. M. Goldhoff, "Which method for extrapolating stress-rupture data?," *Materials in Design Engineering*, pp. 93–97, 1959.
- [42] E. J. Barbero, "Time–temperature–age superposition principle for predicting long-term response of linear viscoelastic materials," in *Creep and Fatigue in Polymer Matrix Composites*, pp. 48–69, Elsevier, 2011.
- [43] E. J. Barbero and K. J. Ford, "Equivalent time temperature model for physical aging and temperature effects on polymer creep and relaxation," *Journal of Engineering Materials and Technology*, vol. 126, no. 4, pp. 413–419, 2004.
- [44] H.-J. Bargel and G. Schulze, *Werkstoffkunde*. Springer Vieweg, 2018.
- [45] Z. Janjušević, Z. Gulisija, M. Mihailovic, and A. Pataric, "The investigation of applicability of the Hollomon-Jaffe equation on tempering the HSLA steel," *Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly*, vol. 15, no. 3, pp. 131–136, 2009.
- [46] M. N. Novella, A. Ghiotti, and S. Bruschi, "Effect of the Zener-Hollomon parameter on the formability of AA6082-T6 formed at elevated temperature," in *AIP Conference Proceedings*, 2016.
- [47] F. R. Larson and J. Miller, "A time-temperature relation for rupture and creep stresses," *Transaction of ASME*, vol. 74, pp. 765–771, 1952.

- [48] D. C. Stouffer and L. T. Dame, *Inelastic Deformation of Metals*. Wiley-Interscience, 1995.
- [49] C. Zener and J. H. Hollomon, “Effect of strain rate upon plastic flow of steel,” *Journal of Applied Physics*, vol. 15, no. 1, pp. 22–32, 1944.
- [50] M. Vasudevan, S. Venkadesan, P. V. Sivaprasad, and S. L. Mannan, “Use of the Larson-Miller parameter to study the influence of ageing on the hardness of cold-worked austenitic stainless steel,” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 211, no. 3, pp. 251–255, 1994.
- [51] A. Maiti, T. Weisgraber, W. Small, J. Lewicki, E. Duoss, C. Spadaccini, M. Pearson, S. Chinn, T. Wilson, and R. Maxwell, “Thermal aging of traditional and additively manufactured foams: analysis by time-temperature-superposition, constitutive, and finite-element models,” tech. rep., LLNL-TR-713677, 2016.
- [52] S. Kahlen, G. M. Wallner, and R. W. Lang, “Aging behavior and lifetime modeling for polycarbonate,” *Solar Energy*, vol. 84, no. 5, pp. 755–762, 2010.
- [53] R. M. Guedes and A. T. Marques, “Creep or relaxation master curves calculated from experimental dynamic viscoelastic function,” *Science and Engineering of Composite Materials*, vol. 7, no. 3, pp. 259–268, 1998.
- [54] L. Rouleau, J.-F. Deü, A. Legay, and F. L. Lay, “Application of Kramers–Kronig relations to time–temperature superposition for viscoelastic materials,” *Mechanics of Materials*, vol. 65, pp. 66–75, 2013.
- [55] I. M. Ward and J. Sweeney, *Mechanical Properties of Solid Polymers*. Wiley, 2012.
- [56] M. Keuerleber, *Bestimmung des Elastizitätsmoduls von Kunststoffen bei hohen Dehnraten am Beispiel von PP*. PhD thesis, 2006.
- [57] B. Wilshire, H. Burt, and N. P. Lavery, “Prediction of long term stress rupture data for 2124,” *Materials Science Forum*, vol. 519-521, pp. 1041–1046, 2006.
- [58] K. Nakamura, T. Takayanagi, and S. Sato, “A modified Arrhenius equation,” *Chemical Physics Letters*, vol. 160, no. 3, pp. 295–298, 1989.

- [59] A. Álvarez-Vázquez, A. Fernández-Canteli, E. Castillo, F. Pelayo, M. Muñiz-Calvente, and M. J. Lamela, “A time- and temperature-dependent viscoelastic model based on the statistical compatibility condition,” *Materials & Design*, 2020.
- [60] S. A. Forough, F. M. Nejad, and A. Khodaii, “A comparative study of temperature shifting techniques for construction of relaxation modulus master curve of asphalt mixes,” *Construction and Building Materials*, vol. 53, pp. 74–82, 2014.
- [61] A. Maiti, “A geometry-based approach to determining time-temperature superposition shifts in aging experiments,” *Rheologica Acta*, vol. 55, no. 1, pp. 83–90, 2015.
- [62] H. Markovitz, “Superposition in rheology,” *Journal of Polymer Science: Polymer Symposia*, vol. 50, no. 1, pp. 431–456, 1975.
- [63] P. Brozzo, “A method for the extrapolation of creep and stress-rupture data of complex alloys,” *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Conference Proceedings*, pp. 77–85, 1963.
- [64] B. Gross, “Time-temperature superposition principle in relaxation theory,” *Journal of Applied Physics*, vol. 40, no. 8, pp. 3397–3397, 1969.
- [65] M. Gergesova, I. Saprunov, and I. Emri, “Closed-form solution for horizontal and vertical shiftings of viscoelastic material functions in frequency domain,” *Rheologica Acta*, vol. 55, no. 5, pp. 351–364, 2016.
- [66] J. Bolton, “A visual perspective of creep rupture extrapolation,” *Materials at High Temperatures*, vol. 30, no. 2, pp. 87–98, 2013.
- [67] M. S. Haque and C. M. Stewart, “Metamodeling time-temperature creep parameters,” *Journal of Pressure Vessel Technology*, vol. 142, no. 3, 2020.
- [68] B. É. Hermida and F. Povolo, “Analytical-numerical procedure to determine if a set of experimental curves can be superimposed to form a master curve,” *Polymer Journal*, vol. 26, no. 9, pp. 981–992, 1994.
- [69] International Committee On Composite Materials (ICCM), *Automated Shift for Time-Temperature Superposition*, ICCM-12, July 1999.

- [70] D. R. Eno, G. A. Young, and T.-L. Sham, "A unified view of engineering creep parameters," No. 61129, ASME Pressure Vessels and Piping Division Conference, 2008.
- [71] R. J. DiMelfi, "Comments on: Understanding the Larson-Miller parameter," *Scripta Metallurgica*, vol. 12, no. 4, pp. 327–329, 1978.
- [72] F. T. Furillo, S. Purushothaman, and J. K. Tien, "Understanding the Larson-Miller parameter," *Scripta Metallurgica*, vol. 11, no. 6, pp. 493–496, 1977.
- [73] V. H. Carvalho-Silva, N. D. Coutinho, and V. Aquilanti, "Temperature dependence of rate processes beyond Arrhenius and Eyring: Activation and Transitivity," *Frontiers in Chemistry*, vol. 7, 2019.
- [74] J. R. Hulett, "Deviations from the Arrhenius equation," *Quarterly Reviews, Chemical Society*, vol. 18, no. 3, p. 227, 1964.
- [75] M. Menzinger and R. L. Wolfgang, "Bedeutung und Anwendung der Arrhenius-Aktivierungsenergie," *Angewandte Chemie*, vol. 81, no. 12, pp. 446–452, 1969.
- [76] H. Conrad, "Correlation of high temperature creep and rupture data," *Journal of Basic Engineering*, vol. 81, no. 4, pp. 617–626, 1959.
- [77] A. K. Galwey and M. E. Brown, "Application of the Arrhenius equation to solid state kinetics: Can this be justified?," *Thermochimica Acta*, vol. 386, no. 1, pp. 91–98, 2002.
- [78] K. J. Laidler, "The development of the Arrhenius equation," *Journal of Chemical Education*, vol. 61, no. 6, pp. 494–498, 1984.
- [79] A. Álvarez-Vázquez, A. Fernández-Canteli, E. Castillo Ron, P. Fernández Fernández, M. Muñoz-Calvente, and R. María Jesús Lamela, "A novel approach to describe the time–temperature conversion among relaxation curves of viscoelastic materials," *Materials*, 2020.
- [80] L. Papula, *Mathematik für Ingenieure und Naturwissenschaftler Band 2*. Springer-Verlag GmbH, 2015.
- [81] A. Mendelson, E. Roberts, and S. S. Manson, "Optimization of time-temperature parameters for creep and stress rupture, with application to data from german cooperative long-time creep program," tech. rep., NASA Technical Note D-2975, 1965.

- [82] J. Bolton, “The potential for major extrapolation of creep rupture and creep strain data,” *Materials at High Temperatures*, vol. 31, no. 2, pp. 109–120, 2014.
- [83] G. J. Heimerl, “Time-temperature parameters and an application to rupture and creep of aluminium alloys,” Technical Note 3195, National Advisory Committee for Aeronautics, 1954.
- [84] J. G. Kaufman, *Parametric Analyses of High-Temperature Data for Aluminum Alloys*. ASM International, 2008.
- [85] J. M. Alegre, I. I. Cuesta, and M. Lorenzo, “An extension of the Monkman-Grant model for the prediction of the creep rupture time using small punch tests,” *Experimental Mechanics*, vol. 54, no. 8, pp. 1441–1451, 2014.
- [86] F. Garofalo, G. V. Smith, and B. W. Royle, “Validity of time-compensated temperature parameters for correlating creep and creep-rupture data,” *Journal of Fluids Engineering*, vol. 78, no. 7, pp. 1423–1429, 1956.
- [87] S. S. Manson and A. M. Haferd, “A linear time-temperature relation for extrapolation of creep and stress-rupture data,” *NACA-TN-2890*, 1953.
- [88] R. Brdička, *Grundlagen der physikalischen Chemie (German Edition)*. Deutscher Verlag der Wissenschaften, 1990.
- [89] S. S. Manson and A. Mendelson, “Optimization of parametric constants for creep-rupture data by means of least squares,” tech. rep., NASA Memorandum 3-10-59E, 1959.
- [90] R. M. Goldhoff, “Towards the standardization of time-temperature parameter usage in elevated temperature data analysis,” *Journal of Testing and Evaluation*, vol. 2, no. 5, p. 387, 1974.
- [91] B. Ilschner, “Das Zeitstandverhalten der Werkstoffe und die Grundlagen der Hochtemperatur-Plastizität,” *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*, vol. 2, no. 3, pp. 123–127, 1971.
- [92] W. N. Findley, J. S. Lai, and K. Onaran, *Creep and Relaxation of Nonlinear Viscoelastic Materials*. DOVER PUBN INC, 1989.

- [93] S.-H. Chae, J.-H. Zhao, D. R. Edwards, and P. S. Ho, "Characterization of the viscoelasticity of molding compounds in the time domain," *Journal of Electronic Materials*, vol. 39, no. 4, pp. 419–425, 2010.
- [94] R. A. Schapery, "Nonlinear viscoelastic and viscoplastic constitutive equations based on thermodynamics," *Mechanics of Time-Dependent Materials*, vol. 1, no. 2, pp. 209–240, 1997.
- [95] K. G. N. C. Alwis and C. J. Burgoyne, "Time-temperature superposition to determine the stress-rupture of aramid fibres," *Applied Composite Materials*, vol. 13, no. 4, pp. 249–264, 2006.
- [96] J. D. Ferry, "Mechanical properties of substances of high molecular weight. VI. dispersion in concentrated polymer solutions and its dependence on temperature and concentration," *Journal of the American Chemical Society*, vol. Vol. 72, pp. pp. 3746–3752, 1950.
- [97] J. D. Ferry, *Viscoelastic Properties of Polymers, 3rd Edition*. John Wiley, New York, 1980.
- [98] D. G. Fesko and N. W. Tschoegl, "Time-temperature superposition in thermorheologically complex materials," *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia*, vol. 35, no. 1, pp. 51–69, 1971.
- [99] R. A. Schapery, "On the characterization of nonlinear viscoelastic materials," *Polymer Engineering and Science*, vol. 9, no. 4, pp. 295–310, 1969.
- [100] R. L. Bagley, "The thermorheologically complex material," *International Journal of Engineering Science*, vol. 29, no. 7, pp. 797–806, 1991.
- [101] H. Leaderman, *Elastic and creep properties of filamentous materials*. PhD thesis, Massachusetts Institute of Technology, Dept. of Mechanical Engineering, 1941.
- [102] F. Schwarzl and A. J. Staverman, "Time-temperature dependence of linear viscoelastic behavior," *Journal of Applied Physics*, 1952.
- [103] J. T. Seitz and C. F. Balazs, "Application of time-temperature superposition principle to long term engineering properties of plastic materials," *Polymer Engineering and Science*, vol. 8, no. 2, pp. 151–160, 1968.

- [104] A. V. Tobolsky and R. D. Andrews, "Systems manifesting superposed elastic and viscous behavior," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 13, no. 1, pp. 3–27, 1945.
- [105] G. Silber and F. Steinwender, *Bauteilberechnung und Optimierung mit der FEM - Materialtheorie, Anwendungen, Beispiele*. Vieweg+Teubner Verlag, 2005.
- [106] ISO 18427-6, *Mechanical vibration and shock - Characterization of the dynamic mechanical properties of visco-elastic materials - Part 6: Time-temperature superposition*. 2017-11.
- [107] M. Gergesova, B. Zupančič, I. Saprunov, and I. Emri, "The closed form t-T-P shifting (CFS) algorithm," *Journal of Rheology*, vol. 55, no. 1, pp. 1–16, 2011.
- [108] M. L. Williams, R. F. Landel, and J. D. Ferry, "The temperature dependence of relaxation mechanisms in amorphous polymers and other glass-forming liquids," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 77, no. 14, pp. 3701–3707, 1955.
- [109] J. Honerkamp and J. Weese, "A note on estimating mastercurves," *Rheologica Acta*, vol. 32, no. 1, pp. 57–64, 1993.
- [110] S. Sihn and S. W. Tsai, "Automated shift for time-temperature superposition," in *Proceedings of the 1999 International Conference on Composite Materials, P-ID 462*, 1999.
- [111] J. Dealy and D. Plazek, "Time-temperature superposition - A users guide," *Rheology Bulletin*, Vol 78, No. 2, 2009.
- [112] E. T. J. Klompen and L. Govaert *Mechanics of Time-Dependent Materials*, vol. 3, no. 1, pp. 49–69, 1999.
- [113] R. W. Evans, *Creep of metals and alloys*. City: Institute of Metals, 1985.
- [114] H.-J. Ritzhaupt-Kleissl and W. Ernst, "Beschreibung des mechanischen Werkstoffverhaltens mit Hilfe von Materialzustandsgleichungen," 1981.
- [115] A. Troost, E. El-Magd, and A. El-Schennawi, *Mehrachsiges Druck-, Zug-, Schicht- und Behälterkriechen in elementarer und einheitlicher Darstellung*. Westdeutscher Verlag, 1981.

- [116] D. Gross, W. Hauger, and P. Wriggers, *Technische Mechanik 4*. Springer-Verlag GmbH, 2009.
- [117] A. Krawietz, *Materialtheorie: Mathematische Beschreibung des phänomenologischen thermomechanischen Verhaltens (German Edition)*. Springer, 1986.
- [118] P. Stephan, K. Schaber, K. Stephan, and F. Mayinger, *Thermodynamik Band 1: Einstoffsysteme*, vol. 16. Auflage. Berlin Heidelberg New York, NY: Springer, 2005.
- [119] W. Fredrickson and H. Eyring, “Statistical rate theory of metals - mechanism of flow and application to tensile properties,” *American Institute of Mining and Metallurgical Engineers - Metals Technology*, vol. Technical Publication No. 2423, 1948.
- [120] W. Kauzmann, “Flow of solid metals from the standpoint of the chemical-rate theory,” *American Institute of Mining and Metallurgical Engineers - Metals Technology*, vol. Technical Publication No. 1301, 1941.
- [121] A. G. Evans and R. D. Rawlings, “The thermally activated deformation of crystalline materials,” *physica status solidi (b)*, vol. 34, no. 1, pp. 9–31, 1969.
- [122] J. Čadež, *Creep in Metallic Materials*. Elsevier Science Ltd, 1989.
- [123] W. Bergmann, *Werkstofftechnik*. 5. Auflage, Hanser, 2003.
- [124] P. Hänggi, P. Talkner, and M. Borkovec, “Reaction-rate theory: fifty years after Kramers,” *Reviews of Modern Physics*, vol. 62, no. 2, pp. 251–341, 1990.
- [125] K. J. Laidler and M. C. King, “Development of transition-state theory,” *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 87, no. 15, pp. 2657–2664, 1983.
- [126] E. Pollak and P. Talkner, “Reaction rate theory: What it was, where is it today, and where is it going?,” *Chaos: An Interdisciplinary Journal of Nonlinear Science*, vol. 15, no. 2, pp. 026116–1–026116–11, 2005.
- [127] W. J. Moore, *Physikalische Chemie*. De Gruyter, 1973.

- [128] V. Aquilanti, N. D. Coutinho, and V. H. Carvalho-Silva, “Kinetics of low-temperature transitions and a reaction rate theory from non-equilibrium distributions,” *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, vol. A 375, pp. 20160201–1–20160201–20, 2017.
- [129] I. W. M. Smith, “The temperature-dependence of elementary reaction rates: beyond Arrhenius,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 37, no. 4, pp. 812–826, 2008.
- [130] M. Tausch, “Aktivierungsenergie - Was ist das?,” *Praxis der Naturwissenschaften - Chemie Heft 1/34. Jahrgang*, 1985.
- [131] R. Abbaschian, *Physical metallurgy principles*. Cengage Learning, fourth ed., 2008.
- [132] L. Qiao, U. Herbrich, S. Nagelschmidt, and C. Keller, “A new time-temperature equivalent formulation for the description of thermorheologically complex behaviour,” in *IC-RMM4 - 4th International Conference on Rheology and Modeling of Materials*, 2019.
- [133] L. Qiao, S. Nagelschmidt, U. Herbrich, and C. Keller, “Introduction of a power law time-temperature equivalent formulation for the description of thermorheologically simple and complex behavior,” *Materials*, vol. 15, no. 3, p. 726, 2022.