

Umformbare polymerbeschichtete Bleche

Polymerphysikalische Charakterisierung und Struktur/Eigenschafts-Beziehungen

*(“Multilayer coil-coated steel sheets
Polymerphysical characterization and structure/property-relationships”)*

Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde der montanistischen Wissenschaften

von

Michael Buder-Stroisznigg

erstellt an der

Polymer Competence Center Leoben GmbH

eingereicht am

Institut für Werkstoffkunde und Prüfung der Kunststoffe
an der Montanuniversität Leoben



Leoben, Oktober 2008

Erklärung

Ich erkläre an Eides statt, dass ich diese Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und mich auch sonst keine unerlaubten Hilfsmittel bedient habe.

Leoben, Oktober 2008

(Dipl.-Ing. Michael Buder-Stroisznigg)

*Ich widme diese Dissertation
meinem Bruder Bernhard (1975-1998).
Ich hätte gerne mit ihm darüber diskutiert...*

Die Erstellung dieser Arbeit hat mir mit erschreckender
Klarheit vor Augen geführt, woher der
umgangssprachliche Ausdruck
„herumdoktern“
kommt.

Michael Buder-Stroisznigg, 2006

Was uns im Leben am meisten nottut,
ist ein Mensch, der uns zwingt,
das zu tun, was wir können.

Ralph Waldo Emerson (1803-1882)

Danksagung

An erster Stelle möchte ich Herrn O.Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.mont. Reinhold W. Lang, Vorstand des Institutes für Werkstoffkunde und Prüfung der Kunststoffe danken, der unter anderem in seiner Funktion als Initiator, Wissenschaftlicher Leiter und Geschäftsführer der Polymer Competence Center Leoben GmbH das Zustandekommen dieser Arbeit ermöglichte. Ich danke Professor Lang zudem für die fundierte kunststofftechnische und wissenschaftliche Ausbildung im Rahmen meines Doktoratsstudium, die positive Förderung und Motivation und für die Begutachtung der Arbeit. Weiters danke ich O.Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.mont. Bruno Buchmayr für die Zweitbegutachtung meiner Arbeit

Mein ganz besonderer Dank gilt Herrn Ao.Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.mont. Gernot M. Wallner, für die herausragende wissenschaftliche Betreuung, die überaus konstruktiven Anregungen und Vorschläge, seine Akribie und Geduld mit der er mich während der Erstellung der Dissertation begleitete. Darüber hinaus möchte ich Dr. Wallner für das überaus angenehme Arbeitsklima und seinen, auch in privaten Belangen, freundschaftlichen Beistand bedanken.

Herrn Dr. Dieter P. Gruber möchte ich für die Zusammenarbeit bei der Entwicklung der neuartigen Methoden zur Charakterisierung des visuellen Erscheinungsbildes danken. Bei Herrn Mag. Martin Payer bedanke ich mich für die Ermöglichung der Patentierung der im Rahmen des Projektes entwickelten Charakterisierungsmethoden sowie für sein Vertrauen und seine weitreichende Unterstützung bezüglich meiner administrativen Aufgaben am PCCL.

Weiters gilt mein Dank den Mitarbeitern des Institutes für Werkstoffkunde und Prüfung der Kunststoffe sowie der Polymer Competence Center Leoben GmbH für den fachlichen Austausch – auch im Hinblick auf andere Themenstellungen und Projekte, aber auch für die persönliche Unterstützung bei organisatorischen und EDV-relevanten Themen. Ebenso möchte ich Frau Judith Sinic, Herrn, DI Andreas Brandstätter, Herrn DI Andreas Frank, Herrn Harald Kicker und Herrn DI Franz Wohlscheiber danken, die im Rahmen ihrer akademischen Arbeiten einen Teil der Daten für die vorliegende Arbeit generierten. Herrn O.Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.mont. Gerald Pinter danke ich für die Herstellung des Kontaktes zwischen Prof. Lang und mir.

Für die Bereitstellung freier Lackfilme und beschichteter Bleche sowie die Durchführung technologischer Tests danke ich den verantwortlichen Personen bei den Firmen voestalpine Stahl GmbH (Linz, A) und BASF Coatings AG (Münster, D). Mein besonderer Dank gilt dabei Herrn Dr. Bernhard Strauß (voestalpine Stahl GmbH) sowie Herrn Dr.-Ing. Lothar Jandel (BASF Coatings AG).

Last, but not least, möchte ich mich bei meiner Familie bedanken. Ich bedanke mich bei meinen Eltern, Schwiegereltern, sowie meiner Taufpatin, die uns oftmals mit Rat und Tat zur Seite standen um uns das Leben zu erleichtern. Mein allergrößter Dank gilt jedoch meiner geliebten Frau Manuela Stroißnigg und unseren 4 Kindern Sebastian, Fabian, Florentina und Maximilian für das Ertragen einiger Tage, Wochen und Monate, in denen ich oftmals geistig, und teilweise auch physisch abwesend war.

Die vorliegende Forschungsarbeit wurde an der Polymer Competence Center Leoben GmbH im Rahmen des Kompetenzzentren-Programms K_{plus} des Bundesministeriums für Verkehr, Innovation und Technologie unter Beteiligung der Montanuniversität Leoben, der Technischen Universität Graz, der Johannes Kepler Universität Linz, der Joanneum Research ForschungsgmbH und der Upper Austrian Research GmbH durchgeführt und mit Mitteln des Bundes und der Länder Steiermark und Oberösterreich gefördert.

Kurzfassung

Die Bandbeschichtung (coil coating) ist ein Verfahren, bei dem 1 bis 4 Schichten thermisch vernetzender Speziallacke auf verzinktes Stahlband aufgewalzt und in Durchlauföfen eingebrannt werden. Durch die Verarbeitung fertig vorlackierter Stahlbleche für die Fertigung von Karosserieteilen könnte die kosten- und umweltrelevante Spritzlackierung von Automobilen substituiert werden.

Die Hauptzielsetzung der Dissertation lag in der Erarbeitung eines umfassenden Verständnisses zwischen werkstofflichen Parametern und der umformbedingten Performance von bandbeschichteten Stahlblechen. Um die Ursachen für deformationsbedingte Veränderungen des Erscheinungsbildes zu beschreiben und zu diskutieren wurden im ersten Schritt ein- und mehrschichtige freistehende Lackfilme mit einachsigen Zugversuchen sowie thermo-mechanischer und dynamisch-mechanischer Analyse polymerphysikalisch charakterisiert. Die werkstoffliche Struktur und das Deformations-, Entlastungs- und Versagensverhalten sowie die polymerphysikalischen Eigenschaften der Lackfilme wurden dem Deformationsverhalten polymerbeschichteter Bleche gegenübergestellt. Letztlich wurden das Erscheinungsbild und die Topographie bandbeschichteter Bleche mit konventionellen und neuartigen Methoden charakterisiert, und es wurden Struktur(Topographie)/Eigenschafts(Erscheinungsbild)-Beziehungen abgeleitet.

Die Variation von Basispolymer, Vernetzungsmittel, Pigmentierung und Einbrennbedingung zeigte für freistehender Lackfilme ein sprödes ($\varepsilon_B=2\%$) bis duktilen ($\varepsilon_B=200\%$) Werkstoffverhalten. Während die Glasübergangstemperatur, der Elastizitätsmodul und die Zugfestigkeit von Klarlackfilmen eindeutige Zusammenhänge mit dem Typ und der molekülbezogenen Funktionalität zeigten, war hinsichtlich der elastischen Verzerrungsenergie keine Abhängigkeit von der werkstofflichen Struktur beobachtbar. Für Zweischichtfilme war eine deutliche Stützwirkung der spröden Schicht durch die duktile Schicht feststellbar; der Glasübergangsbereich wurde vorrangig von der steiferen Lackschicht bestimmt. Bei Prüftemperaturen oberhalb der Glasübergangstemperatur nahm die Verformbarkeit der bei Raumtemperatur spröden Lackfilme zu; für bei

Raumtemperatur duktile Lackfilme sank die Bruchdehnung. Weder für die werkstoffliche Struktur noch für die Glasübergangstemperatur waren Korrelationen mit der Umformbarkeit volllackierter Bleche feststellbar. Für Bleche mit Acrylatklarlack-beschichtung (höherer Elastizitätsmodul und höhere Glasübergangstemperatur) waren eine bessere Umformbarkeit jedoch eine schlechtere Haftung als mit Polyesterklarlack-beschichtungen feststellbar. Für Klarlackfilme mit Glasübergangstemperaturen über 100°C war eine deutlich schlechtere Haftung auf dem Substrat feststellbar. Bezüglich der Kratzhaftung ergab sich eine Verbesserung mit zunehmender Glasübergangstemperatur bzw. Vernetzungsdichte.

Das Erscheinungsbild und die Topographie beschichteter Bleche zeigten deformationsbedingte Veränderungen, die vornehmlich auf die Aufrauung der Substratoberfläche zurückzuführen waren. Durch die Applikation von Deck- und Klarlackschichten war eine Einebnung der erscheinungsbildrelevanten Oberflächenstrukturen auf Substrat- und Primerebene beobachtbar; dennoch lagen die Erscheinungsbildkennwerte verstreckter Bleche signifikant unter dem hohen Niveau unverstreckter Bleche mit mindestens einer Klarlackschicht. Hinsichtlich der Art des Substrats und der äußeren Klarlackschicht waren lediglich geringfügige Auswirkungen das Erscheinungsbild beschichteter Bleche feststellbar. Durch die Gegenüberstellung von Topographiekennwerten (insbesondere mittlere Steigung) und Erscheinungsbildkennwerten wurde ein Spiegelflächenmodell validiert. Für alle erscheinungsbildrelevanten Strukturgrößen reagierte die Abbildungsschärfe wesentlich sensitiver auf Veränderungen der Steigung als der Glanzgrad.

Abstract

Coil coating is a high performance technique for the continuous application of 1 to 4 advanced organic thermoset coating layers on a metal strip. According to the principle “finish first – fabricate later”, coil coating offers an opportunity to substitute the conventional spray finishing during the manufacturing of automotive exterior body parts. The main objective of the thesis was to establish a fundamental understanding of the effects of material specific parameters and the overall deformation dependent performance of coil coated steel sheets. The scientific approach included the development and implementation of advanced measurement and testing techniques for coil coating layers and steel sheets, the selection, preparation and characterization of single coil coating layers and multilayer coated sheets and the establishment of correlations between material specific parameters and the overall performance characteristics of coilcoated steel sheets.

By varying the binder, the cross linking agent, the pigmentation and the curing conditions stain-at-break-values for clear coating films ranging from 2 to 200 % were obtained. The structural parameter molar mass per hydroxyl number of the binder correlated with the glass transition temperature, the elastic modulus and the tensile strength of the clear coat films. In contrast, the elastic strain energy was not affected by structural parameters. 2-layer clear- and basecoat films exhibited a brittle deformation behavior. The glass transition temperature of the 2-layer film was mainly influenced by the clear coat layer. The formability of coated steel sheets did not correlate with structural parameters and the glass transition temperature of the coatings. Regarding the type of the binder, acrylate based clear coatings showed better formability but less adhesion than the polyester based clear coatings. Especially for clear coatings with glass transition temperatures above 100 °C, a significant low degree of adhesion to the substrate was observed.

The deformation induced changes of the appearance correlated with topographical parameters related to roughness, such as correlation length and average slope of roughness asperities. It was shown, that the appearance relevant topography is mainly determined by deformation dependent surface structure formation of the metallic substrate. The application of basecoat and clearcoat

layers lead to a leveling of the appearance relevant structures on the substrate and primer surfaces. However, the appearance of deformed coated steel sheets was significantly less perfect than the one of undeformed fully coated steel sheets. Due to the fact, that the average slope of the surface was identified as the most relevant surface parameter to describe deformation induced changes in appearance, the “mirror-surface-model” was validated. The parameter “distinctness of image” was more significantly affected by deformation of the coated steel sheet than gloss values. Hence different relationships between topographical parameters and distinctness of image as well as gloss were obtained on the different lateral scales investigated.

Inhalt

Danksagung.....	I
Kurzfassung.....	III
Abstract.....	V
Inhalt.....	VII
1 EINLEITUNG, PROBLEMSTELLUNG UND ZIELSETZUNG	1
1.1 Einleitung und Problemstellung	1
1.2 Zielsetzung, Methodik und Aufbau.....	4
2 EIGENSCHAFTEN FREISTEHENDER LACKFILME UND BANDBESCHICHTETER BLECHE	5
2.1 Einleitung und Zielsetzung	5
2.2 Voroptimierte und mehrschichtige Lackfilme	7
2.2.1 Lacksysteme, Filme und Prüfkörper	7
2.2.1.1 Lacksysteme	7
2.2.1.2 Herstellung von Lackfilmen	10
2.2.1.3 Prüfkörperherstellung und Prüfkörpergeometrie.....	11
2.2.2 Thermo-mechanische und mechanische Charakterisierung.....	13
2.2.2.1 Dynamisch-mechanische Analyse.....	13
2.2.2.2 Zugversuche.....	14
2.2.3 Thermo-mechanische und mechanische Eigenschaften der Lackfilme aus voroptimierten Lacksystemen	18
2.2.3.1 Thermo-mechanische Eigenschaften	18
2.2.3.2 Mechanische Eigenschaften.....	20
2.3 Struktur/Eigenschafts-Korrelationen der Klarlackvarianten.....	23
2.3.1 Lacksysteme, Filme und Prüfkörperherstellung	23
2.3.1.1 Lacksysteme	23
2.3.1.2 Filme und Prüfkörperherstellung	24

2.3.2	Einfluss von Vernetzungsmittel und Härtingsbedingungen.....	25
2.3.3	Korrelationen zwischen molekularer Struktur des Bindemittels und Eigenschaften freistehender Klarlackfilme	26
2.4	Korrelation der Eigenschaften von Lackfilm und bandbeschichtetem Blech	27
2.4.1	Werkstoffe	27
2.4.2	Technologische Blechprüfmethoden.....	27
2.4.3	Technologische Kennwerte bandbeschichteter Bleche	29
2.4.3.1	Umformbarkeit bandbeschichteter Bleche.....	29
2.4.3.2	Lackhaftung bandbeschichteter Bleche.....	33
2.4.4	Struktur/Eigenschafts-Korrelationen	35
2.4.4.1	Zusammenhang zwischen werkstofflicher Struktur und technologischen Kennwerten	35
2.4.4.2	Zusammenhang zwischen Zugversuchskennwerten und technologischen Kennwerten	38
2.5	Zusammenfassung und Schlussfolgerungen	40
3	ERSCHEINUNGSBILD UND TOPOGRAPHIE BANDBESCHICHTETER BLECHE	43
3.1	Einleitung und Zielsetzung	43
3.2	Werkstoffe und Prüfkörper.....	45
3.3	Charakterisierungsmethoden und Kennwertermittlung.....	49
3.3.1	Erscheinungsbild	49
3.3.2	Topographie	52
3.4	Deformationsbedingte Erscheinungsbildänderung bandbeschichteter Bleche	57
3.5	Deformationsbedingte Topographieänderung bandbeschichteter Bleche	63
3.6	Oberflächenstruktur/Abbildungseigenschafts-Korrelationen bandbeschichteter Bleche	75
3.7	Zusammenfassung und Schlussfolgerungen	84

4	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK.....	87
	Literatur.....	91
	Anhang.....	95
A1:	Buder-Stroisznigg, M., Wallner, G. M. und Strauß, B. (2004). <i>BHM</i> 149 , 313.....	96
A2:	Buder-Stroisznigg, M., Wallner, G. M., Gruber, D. P., Strauß, B., Jandel, L. und Lang, R. W. (2005). <i>BHM</i> 150 , 293.....	101
A3	Buder-Stroisznigg, M., Wallner, G. M., Strauß, B., Jandel, L. und Lang, R. W. (2008a). <i>Progress in Organic Coatings</i> (in press).....	109
A4	Buder-Stroisznigg, M., Wallner, G. M., Strauß, B., Jandel, L. und Lang, R. W. (2008a). <i>Progress in Organic Coatings</i> (accepted).....	121

1 Einleitung, Problemstellung und Zielsetzung

1.1 Einleitung und Problemstellung

Bandbeschichtung (coilcoating) ist ein kontinuierliches Beschichtungsverfahren zur Herstellung lackierter Metallbänder (precoated metal, PCM), bei dem vornehmlich thermisch vernetzende Lacke auf Stahl- oder Aluminiumbänder mittels Walzenauftragsverfahren aufgewalzt und in Durchlauföfen eingebrannt werden (Goldschmidt und Streitberger, 2003). Das coilcoating-Verfahren wird derzeit vornehmlich zur Herstellung bandbeschichteter Bleche für Anwendungen im Bauwesen und in der Hausgeräteindustrie eingesetzt. Aktuelle Forschungsarbeiten zielen auf die Entwicklung von vorlackierten Metallbändern für die Automobilkarosserie ab (besser lackieren!, 2001; besser lackieren!, 2002b; besser lackieren!, 2002a; Das Österreichische Industriemagazin, 2003; Mayr, 2003). Der Einsatz bandbeschichteter Bleche könnte die ökologisch und ökonomisch aufwendige Spritzlackierung in der Automobilfertigung teilweise oder zur Gänze ersetzen. Lackierkosten wären reduzierbar, die Wertschöpfung beim Stahlhersteller würde erhöht und die Durchlaufzeiten würden verkürzt (Guhr et al., 2000; Lorenz, 2003).¹ Allerdings wären nur noch ausgewählte Substratmaterialien einsetzbar und Schweißvorgänge durch alternative Fügetechnologien zu ersetzen (Buchmayr, 2005).²

Abbildung 1.1 zeigt eine Gegenüberstellung typischer Schichtaufbauten der Spritzlackierung für Automobilanwendungen und der Bandbeschichtung. Beide Aufbauten bestehen aus vier Schichten, die sich zum Teil in ihrer Funktion unterscheiden. Beim Spritzlackierprozess wird in einem ersten Schritt eine kathodische Tauchlackierung (KTL) mit einer Schichtstärke von etwa 20 µm zum Korrosionsschutz aufgetragen. Danach folgen etwa 20-30 µm Füller. Der Füller

¹ Die Lackierkosten für Stahlbauteile betragen etwa 52 %, davon entfallen etwa 45% auf die Fertigstellung der Karosserie. Der Wegfall von Lackier- und Trocknungszeiten würde die Durchlaufzeiten um 120 min. verkürzen (Lorenz, 2003).

² Im Automobilbau teils verwendete Bake-hardening-Stähle zeichnen sich durch einfache Umformbarkeit während der Fertigung aus, da sie ihre endgültigen Eigenschaften erst durch Härtingsprozesse im Zuge der Einbrennung der Lackierung entwickeln. Alternative Fügetechniken wie Durchsetzfügen (Clinchen), Bördeln (Crimpen), Nieten, Kleben oder Kombinationen dieser Technologien können als Ersatz für Schweißverbindungen gewählt werden.

dient einerseits zum Ausgleich darunter liegender Unregelmäßigkeiten sowie als UV-Schutz der epoxidbasierten KTL-Schicht und andererseits als „Dämpfer“ um die darüber liegenden Schichten gegen Steinschlag zu schützen. Als dritte Schicht wird der farb- und effektgebende Decklack mit 15-20 μm appliziert, gefolgt von etwa 40 μm Klarlack. Beim coilcoating-Aufbau sind die Funktionen von KTL und Füller in der etwa 15 μm dicken Primer-Schicht zusammengefasst. Farbe und Effekte werden in der darüber liegenden Decklack-Schicht (Basecoat) mit etwa 16 μm Dicke realisiert. Die Klarlackschicht (Clearcoat) mit einer Dicke von etwa 40 μm wird meist in 2 Schritten mit Einzelschichtdicken von etwa 20 μm appliziert.³

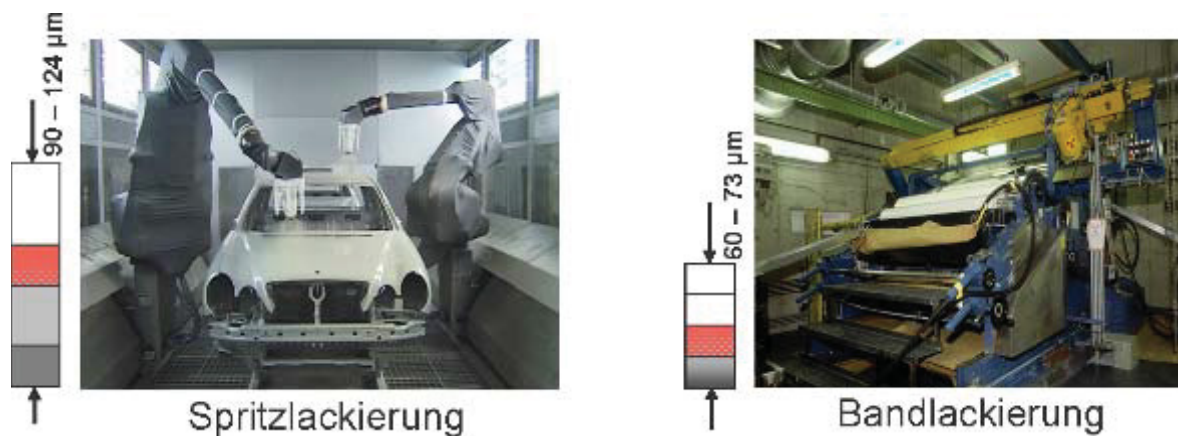


Abb. 1.1: Applikationsverfahren und typische Schichtaufbauten für Automobilaußenteile:
Spritzlackierung (links): 1. Kathodische Tauchlackierung (KTL) (ca. 20 μm); 2. Füller (20-30 μm); 3. Decklack (15-20 μm), 4. Klarlack (40 μm); Bandbeschichtung (rechts): 1. Primer (14-15 μm), 2. Basecoat (15-16 μm), 3. Clearcoat 1 (17-19 μm), 4. Clearcoat 2 (17-19 μm) (Strauß, 2006).

Während die technische Entwicklung von vorgefüllerten Stahlbändern (2-Schicht-Lackierung) zur Substitution der Elektrotauchlackierung sowie der nachfolgenden Füllerlackierung schon weitgehend ausgereift ist, ist die Entwicklung von volllackierten Stahlbändern (4-Schicht-Lackierung) für die Automobilindustrie ein langfristiges Ziel. Anwendungsmöglichkeiten werden vor allem im Zusammenhang mit einer modular ausgerichteten Automobilfertigung gesehen (Rogner und Strauß, 2004).

³ Höhere Einzelschichtdicken als 20 μm lassen sich nicht realisieren, da die rasche Aushärtung eine schnelle Verdampfung des Lösemittels erfordert. Bei höheren Einzelschichtdicken käme es durch den Einschluss von Lösungsmittel in der Oberflächlich der bereits erstarrten Schicht zu so genannten „Kochern“.

Die primären Anforderungen für vor- und volllackierte Bleche im Automobilbau stellen die mechanischen Belastungen bei den Umform- und Pressvorgängen dar. Rissfreiheit und ausgezeichnete Haftung der Beschichtung sind Grundvoraussetzungen. Bei den volllackierten Blechen kommt als wesentliche Anforderung der Erhalt des Erscheinungsbildes nach der Umformung hinzu (Behrens et al., 2004). Dehnprozesse sollten keine signifikanten Unterschiede des Erscheinungsbildes und des Farbtons der Lackierung bewirken.

Bisherige Arbeiten zur Umformbarkeit bandbeschichteter Bleche befassten sich mit der Untersuchung pigmentierter, duktiler Lackrezepturen, wie sie für Haushaltsgeräte oder Bauware eingesetzt werden (Ueda et al., 2001; Ueda et al., 2002a; Ueda et al., 2002b). Dabei wurden Korrelationen zwischen den thermo-mechanischen Eigenschaften freier Lackfilme und dem Tiefziehverhalten von PCMs erarbeitet. Der Großteil der coilcoating-relevanten Publikationen befasst sich jedoch mit der Charakterisierung anderer anwendungsbezogener Eigenschaften wie Härte, Kratzfestigkeit oder Witterungsbeständigkeit (Betz und Bartelt, 1993; Bertrand-Lambotte et al., 2001).

Hinsichtlich Erscheinungsbild wurden bislang lackverlaufsbedingte wellige Strukturen (Orangenhaut-Effekt) bzw. der Glanzgrad in Abhängigkeit von Bewitterung oder tribologischer Beanspruchung untersucht (BYK-Gardner, 1999; Schwalm et al., 1997; Schene, 1989; Lex, 1992; Simpson, 1978; Bertrand-Lambotte et al., 2001; Osterhold und Glockner, 2001). Deformationsbedingte Erscheinungsbildänderungen wurden in der Literatur bisher nur oberflächlich behandelt (Behrens et al., 2004). Industrielle Voruntersuchungen zeigten jedoch, dass es durch die Umformung zu einer Abnahme der Qualität des Erscheinungsbildes kommt, wobei die Einflussfaktoren nicht untersucht wurden. Bezüglich der primären Anforderungen volllackierter, bandbeschichteter Bleche für die Automobilindustrie ist festzuhalten, dass keine systematischen und umfassenden Arbeiten vorliegen, die sich mit der Umformbarkeit und der deformationsbedingten Erscheinungsbildänderung beschäftigen und die Eigenschaftsprofile mit werkstofflichen Strukturen der verwendeten Lackformulierungen in Beziehung setzen.

1.2 Zielsetzung, Methodik und Aufbau

In Kooperation mit der voestalpine Stahl GmbH (Linz, A) und der BASF Coatings AG (Münster, D) wurde an der Polymer Competence Center Leoben GmbH (PCCL, Leoben, Österreich) und am Institut für Werkstoffkunde und Prüfung der Kunststoffe (IWPK, Montanuniversität Leoben, Österreich) ein Forschungsprojekt definiert, das auf die Erarbeitung der werkstofflichen Grundlagen für die Weiterentwicklung von bandbeschichteten Stahlblechen für die Automobilindustrie abzielt. Die vorliegende Arbeit ist Teil des Projektes mit dem Titel „*Deformation Behavior and Appearance after Forming of Polymer Coatings Applied in Multilayer Coil-Coated Steel Sheets*“. Entsprechend den übergeordneten Zielsetzungen des Projektes umfasst die vorliegende Arbeit folgende Hauptthemen:

- (1) Eigenschaften freistehender Lackfilme und bandbeschichteter Bleche
- (2) Erscheinungsbild und Topographie bandbeschichteter Bleche

Die beiden Themengebiete werden in den eigenständig lesbaren Kapiteln 2 und 3 behandelt. Das Hauptthema (1) bestand in einer umfassenden und systematischen Charakterisierung und Beschreibung relevanter Eigenschaften auf Halbzugebene, dem freistehenden Lackfilm (Kapitel 2). Dazu war einerseits neben der Definition relevanter Eigenschaften eine Adaptierung und Implementierung von Herstell- und Prüfmethoden erforderlich. Andererseits wurden geeignete Prüfmethoden auf Lackfilme angewendet, wobei, im Gegensatz zu den in der Literatur beschriebenen Untersuchungen auf Primer und Decklackebene, vorrangig Klarlackfilme unterschiedlicher werkstofflicher Zusammensetzung charakterisiert und behandelt wurden. Ausgehend von den Eigenschaften freistehender Lackfilme (Abschnitte 2.2 und 2.3) fokussiert Abschnitt 2.4 auf die Charakterisierung der Umformbarkeit bandbeschichteter Bleche. Durch Gegenüberstellung technologischer Kennwerte auf Komponentenebene (bandbeschichtetes Blech) mit Eigenschaften auf Halbzugebene (Lackfilm) werden in Abschnitt 2.4 Werkstoffstruktur/Umfarmbarkeits-Korrelationen erarbeitet. Bezüglich des Hauptthemas (2) behandelt Kapitel 3 das Erscheinungsbild und die Topographie bandbeschichteter Bleche unter besonderer Berücksichtigung der Deformation (Umformung) des Substrats

und des Lackaufbaus. Zur Charakterisierung des Erscheinungsbildes und relevanter morphologischer und topographischer Strukturen waren Methoden zu entwickeln, adaptieren, implementieren und auf unterschiedliche Bleche anzuwenden. Letztlich wurden die wesentlichen Einflussfaktoren auf die deformationsbedingte Erscheinungsbildveränderung herausgearbeitet. In Kapitel 4 erfolgen eine Zusammenfassung der Ergebnisse sowie ein Ausblick auf künftige Arbeiten. Der Anhang beinhaltet die im Rahmen der Dissertation erfolgten Veröffentlichungen. Neben zwei Übersichtsartikeln (Buder-Stroisznigg et al., 2004, 2005) werden zwei Veröffentlichungen zu thermo-mechanischen Eigenschaften freistehender Lackfilme (Buder-Stroisznigg et al., 2008a,b).

2 Eigenschaften freistehender Lackfilme und bandbeschichteter Bleche

2.1 Einleitung und Zielsetzung

Die Anwendbarkeit der kontinuierlichen Bandbeschichtung von Stahlblechen zur Herstellung von Automobilaußenhautteilen hängt in hohem Maß von den Eigenschaften der eingesetzten Beschichtungsstoffe ab (Rogner und Strauß, 2004; Androsch et al., 2001). Bezüglich der thermo-mechanischen Eigenschaften sind insbesondere das Verformungsverhalten, der Elastizitätsmodul, die ultimativen Kennwerte Bruchspannung und -dehnung, die Streckgrenze und das Entlastungsverhalten bedeutsam (Ueda et al., 2001). Diese Eigenschaften werden durch molekulare Parameter (z.B. chemischer Aufbau, Vernetzungsdichte) bestimmt. Der chemische Aufbau des Netzwerks hängt einerseits von der Struktur der Reaktionspartner (Bindemittel und Vernetzungsmittel) bzw. deren Wechselwirkung mit verschiedenen Additiven, Zusatzstoffen oder Pigmenten ab und wird andererseits durch die Einbrennbedingungen und dem daraus resultierenden Reaktionsverlauf bestimmt (Beuschel, 1996; Paar, 2004). Das Netzwerk zeichnet sich durch die chemische Struktur und Molmasse der eingesetzten Binde- und Vernetzungsmittel, die Vernetzungsdichte bzw. durch den sich daraus ergebenden Glasübergangstemperaturbereich aus. Die thermo-mechanischen Eigenschaften der Filme werden zudem von einer eventuellen Pigmentierung der Lackfilme bzw. auch durch herstellungsbedingte Einflüsse (wie Lufteinschlüsse oder prozessbedingte Inhomogenitäten von Vernetzung oder Schichtdicke) beeinflusst (Strauß,

2003). Bei Mehrschichtaufbauten kommen zusätzlich noch Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Schichten im Schichtaufbau bzw. eine erhöhte thermische Belastung der als erstes eingebrannten Schichten durch die darüber applizierten Schichten hinzu.

Die äußere Klarlackschicht eines volllackierten Bleches stellt die optische Grenzschicht zwischen Luft und Beschichtung dar, an der ein wesentlicher Teil des einfallenden Lichtes reflektiert wird. Dementsprechend wirken sich deformationsbedingte Veränderungen dieser Schicht signifikant auf das Erscheinungsbild der polymerbeschichteten Bleche aus (Strauß, 2004; Gruber, 2004; Gruber et al., 2005; Buder-Stroisznigg et al., 2005; Gruber et al., 2006). Beispielsweise können durch die Deformation Oberflächenstrukturen (wie Rauheiten und Welligkeiten) oder Volumseffekte (wie Crazes, Mikrorisse oder Scherbänder) auftreten.

Bisherige Arbeiten zur Umformbarkeit beschichteter Bleche (pre-coated metal, PCM) befassten sich mit den Korrelationen zwischen den thermo-mechanischen Eigenschaften freier Lackfilme aus pigmentierten, duktilen Lackrezepturen, wie sie für Haushaltsgeräte oder Bauware eingesetzt werden und dem Tiefziehverhalten von PCMs (Ueda et al., 2001; Ueda et al., 2002b; Ueda et al., 2002a). Als wesentliche Einflussgröße auf die Tiefziehbarkeit von PCMs wurde dabei die elastische Verzerrungsenergie (elastic strain energy, ESE) herausgearbeitet. Der Großteil der coilcoating-relevanten Arbeiten befasst sich jedoch mit der Charakterisierung anderer anwendungsbezogener Eigenschaften der beschichteten Bleche wie Härte, Kratzfestigkeit oder Witterungsbeständigkeit (Betz und Bartelt, 1993; Schwalm et al., 1997; Bertrand-Lambotte et al., 2001). Im Gegensatz zu Untersuchungen an duktilen Decklacken wurden bis dato keine systematischen und umfassenden Untersuchungen an vornehmlich spröden Klarlackfilmen durchgeführt, die insbesondere für hochwertige Lackierungen mit speziellen optischen Anforderungen (z.B. Erscheinungsbild) essenziell sind (Buder-Stroisznigg et al., 2004; Buder-Stroisznigg et al., 2005).

Die **Hauptzielsetzung** des vorliegenden Kapitels liegt daher in der Charakterisierung und Beschreibung relevanter Eigenschaften auf Halbzeugebene, dem freistehenden Lackfilm sowie deren Gegenüberstellung mit der Ver-

formbarkeit bandbeschichteter Bleche. Im Gegensatz zu den in der Literatur beschriebenen Untersuchungen auf Primer- und Decklackebene (Ueda et al., 2001; Ueda et al., 2002b; Ueda et al., 2002a), werden im Rahmen dieser Arbeit vorrangig Klarlackfilme unterschiedlicher werkstofflicher Zusammensetzung charakterisiert und behandelt.

Während in vorangegangenen Veröffentlichungen (Buder-Stroisznigg et al., 2005; Buder-Stroisznigg et al., 2004) bereits Teilaspekte behandelt und diskutiert wurden (s. Anhang A1, A2, S. 96ff), wird die Thematik im Rahmen der Dissertation umfassend behandelt. In einem ersten Schritt (Abschnitt 2.2) wurden voroptimierte und mehrschichtige Lackfilme bezüglich der mechanischen und thermo-mechanischen Eigenschaften untersucht, wobei relevante Prüfmethode zu implementieren waren. In Abschnitt 2.3 lag der Fokus bei Klarlackfilmen, wobei durch systematische Variation relevanter Einflussfaktoren Korrelationen zwischen der chemischen und molekularen Struktur und den mechanischen und thermo-mechanischen Eigenschaften freistehender Klarlackfilmen erarbeitet wurden. Letztlich wurden im Abschnitt 2.4 Untersuchungen auf Bauteilebene (bandbeschichtetes Blech) durchgeführt und Zusammenhänge zwischen dem Bauteilverhalten und den Eigenschaften der freistehenden Lackfilme herausgearbeitet.

2.2 Voroptimierte und mehrschichtige Lackfilme

Für den folgenden Abschnitt wurden voroptimierte Primer-, Decklack-, und Klarlacksysteme untersucht. An daraus hergestellten ein- und mehrschichtigen Lackfilmen wurden die Einflüsse der Lackformulierung bzw. des Schichtaufbaus auf die thermo-mechanischen (aus Dynamisch-mechanischer Analyse) und mechanischen (aus Zugversuch) Kennwerte ausgelotet.

2.2.1 Lacksysteme, Filme und Prüfkörper

2.2.1.1 Lacksysteme

Ausgangspunkt der Untersuchungen an freien Lackfilmen aus Lacksystemen für fertig polymerbeschichteter Bleche für Automobilaußenhautanwendungen waren **voroptimierte Lackrezepturen**. Diese Formulierungen wurden – auf-

bauend auf Erfahrungen aus der Anwendung bandbeschichteter Bleche in bereits etablierten Bereichen wie z.B. Bauanwendungen und Weißware – bei den Partnerunternehmen voestalpine Stahl GmbH (Linz, Österreich) bzw. BASF Coatings AG (Münster, Deutschland) entwickelt. Tabelle 2.1 zeigt eine Übersicht der Lacksysteme, aus denen im Labor bei voestalpine freistehende **Einschichtfilme** (Primer, Decklack, Klarlack) und **Mehrschichtfilme** hergestellt und in weiterer Folge im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurden. Neben Funktion und Bezeichnung der Lacke sind die Molmasse M_{mol} und die Zahl der Hydroxylgruppen (OH-Zahl, n_{OH}) der eingesetzten Bindemittel, das Vernetzungsmittel (Härter) und die verwendeten Pigmente angegeben. Als **Primer** standen zwei verschiedene Lacksysteme auf Polyesterbindemittelbasis zur Verfügung, wobei CG21-7040 durch Melaminformaldehyd (MF) und CG21-7416 durch Hexamethylendiisocyanat (HDI) mit blockierten Isocyanatgruppen vernetzt wurde. Beide Formulierungen waren mit Titandioxid (TiO_2) und Korrosionsschutzpigmenten pigmentiert und hinsichtlich optimaler Gesamteigenschaften additiviert. Beim **Decklack** (CK43-9417) handelte es sich um ein mit Farbruß pigmentiertes, aditiviertes und MF-vernetzendes Polyestersystem. Der in weiterer Folge als **Standard-Klarlack** bezeichnete CT73-0421 ist ein schwach verzweigtes Polyacrylat, das additiviert und mit blockiertem Hexamethylendiisocyanat (HDI) vernetzt wurde. Für Untersuchungen am beschichteten Blech wurde des Weiteren noch eine mit Isophorondiisocyanat (IPDI) vernetzende Variante des Standard-Klarlacks mit der Bezeichnung CT73-0420 formuliert.

Tabelle 2.1: Funktion, Bezeichnung und Zusammensetzung voroptimierter Lack-systeme.

Funktion, Lacknummer	Bindemittel (Typ und Eigenschaften)					Härter	Pigment
	Typ	T _G [°C]	M _{mol} [g/mol]	n _{OH} [mg KOH/mol]	M _{mol} / n _{OH} [g / mg KOH]		
Primer, CG21-7040	Polyesterblend 3 Komponenten	0 - 67	3500 - 15000	7 - 20	250 - 2143	MF	TiO ₂ , Korrosionsschutz
Primer, CG41-7416	Polyester	67	15000	7	2143	HDI	TiO ₂ , Korrosionsschutz
Decklack, CK43-9417	Polyesterblend 2 Komponenten	0 - 20	3500 - 5000	15 - 20	175 - 333	MF	Farbruß
Klarlack, CT73-0421	Polyacrylat	44	1700	115	14,8	HDI	-

2.2.1.2 Herstellung von Lackfilmen

Eine der wesentlichen Eigenschaften von Lacksystemen für die Bandbeschichtung ist die hervorragende Haftung zum Substrat (Behrens et al., 2004; Buder-Stroisznigg et al., 2005). Dementsprechend erfordert die Herstellung freier Lackfilme die Wahl eines Substrates, das der Beschichtung ausreichend geringe Haftung bietet, um den vernetzten Lackfilm vom Substrat abziehen zu können. Im Bandbeschichtungsprozess wird der Lack über Walzen auf das Stahlblech appliziert, das danach im Durchlaufofen innerhalb weniger Sekunden auf eine maximale Blechoberflächentemperatur (peak metal temperature, PMT) von etwa 240°C aufgeheizt wird. Der flüssige Lack verläuft und bildet einen geschlossenen Film. Bei Verwendung blockierter Isocyanate als Vernetzungsmittel gibt das Blockierungsmittel die reaktiven Cyanatgruppen bei Erreichen der Deblockierungstemperatur frei; die Vernetzungsreaktion setzt ein. Während dessen entweichen flüchtige Bestandteile (wie Verlaufs-, Löse- und Blockierungsmittel). Nach dem Verlassen des Ofens wird das Blech mit Wasser abgekühlt (gequencht) und mit einem „Luftmesser“ getrocknet.

Zur **Herstellung freier Lackfilme** wurde in den Labors der voestalpine Stahl AG flüssiger Lack händisch auf ein mit Teflonfolie kaschiertes Stahlblech (20 cm x 30 cm) aufgerakelt. Zur Erzielung der gewünschten Schichtdicken von etwa 15 bis 20 µm wurden die Rakel und die Verlaufseigenschaften des Lackes entsprechend der Empfehlungen des Lackherstellers BASF Coatings AG aufeinander abgestimmt. Der Einbrand erfolgte in einem Umluftofen, wobei der Zeit/Temperatur-Verlauf durch Abstimmung von Ofentemperatur, Umluftrate, Auslagerungszeit und Blechabmessungen möglichst anlagennah simuliert wurde. Nach erfolgtem Einbrand wurde das beschichtete Blech in Luft auf Umgebungstemperatur abgekühlt. Eventuell erforderliche weitere Schichten wurden in analoger Weise auf die erste Schicht aufgebracht. Die Lackfilme wurden vom teflonkaschierten Blech abgezogen. Die Abmessungen der Rohproben lagen zwischen etwa 15 cm x 15 cm bis 20 cm x 28 cm. Als Trennblätter zwischen den einzelnen Rohproben wurde Papier verwendet. In der Literatur werden zumeist ähnliche Vorgangsweisen mit Teflonsubstraten (z.B. Temtchenko et al., 2001; Ueda et al., 2001) oder Glassubstraten (Arora et al., 2001) zur Herstellung freier Lackfilme beschrieben. In manchen Fällen wurde der flüssige Lack auf ein

Zinnblech appliziert, das nach erfolgter Aushärtung in einem Quecksilberbad durch die Bildung von Amalgam vom Lackfilm gelöst wurde (Narayan und Raju, 2002).

Neben der **Hochtemperatureinbrennung** unter anlagennahen Bedingungen wurden Lackfilme mit **Niedertemperatureinbrennung** hergestellt. Dazu wurde der Lack auf Polypropylenplatten aufgerakelt und in einem Laborofen knapp oberhalb der Deblockierungstemperatur bei 145°C für 10 bis 90 min gehärtet. Durch die Variation der Einbrenndauer waren Filme mit unterschiedlichem Vernetzungsgrad herstellbar. Die Haftung der Lackfilme war durch die geringe Polarität des Substrates ausreichend gering.

2.2.1.3 Prüfkörperherstellung und Prüfkörpergeometrie

Anwendungsorientierte Untersuchungen zeigten, dass sich die Eigenschaften von Coilcoating-Beschichtungen innerhalb der ersten Woche nach der Herstellung ändern. Dementsprechend wurden die Rohproben bei Normklima (25°C, 50 % relative Luftfeuchte) für mindestens eine Woche gelagert bevor sie zu Prüfkörpern weiterverarbeitet wurden.

Sowohl die mechanischen als auch die thermo-mechanischen Untersuchungen wurden an streifenförmigen **Flachzugprüfkörpern** durchgeführt. Die Geometrie der Prüfkörper wurde dabei – in Anlehnung an die zugversuchs- (ISO 527-1, 1993; ISO 527-3, 1995; ISO 6721-1, 2001) und DMA-relevanten (ISO 6721-4, 1994; ISO 6721-1, 2001) Normen – an die prüftechnischen Gegebenheiten angepasst.

Die untersuchten Lackfilme wiesen überaus unterschiedliches Verformungsverhalten auf. Einerseits kamen sehr spröde Filme und andererseits sehr duktile Filme zum Einsatz. Demzufolge wurde eine Schneidmethode konzipiert und implementiert, die für beide Extrema gleichermaßen anwendbar war und einen planparallelen Zuschnitt von Prüfkörpern hinreichender Länge ermöglichte. Die Verwendung einer Schlagschere (wie z.B. bei Oswald, 1997) stellte sich vor allem bei sehr spröden oder sehr zähen Filmen sowie bei kleinen Schnittbreiten (wie z.B. für etwa 5 mm breite DMA-Proben) als nicht geeignet heraus. Während sich in spröden Formulierungen durch den Abschervorgang hervorgerufenen unkontrolliertes Risswachstum zeigte (die Probe zersplittert), neigten zähe Filme dazu entlang des Auflagers abzukanten. Zudem waren vor allem bei der Herstellung

schmaler Streifen parallele Schnittkanten nur schwer zu realisieren. Vergleichbare Phänomene wurden bei Verwendung einer Schere (wie z.B. bei Arora et al., 2001) festzustellen, wobei hier die Erreichung gleichmäßiger und paralleler Schnittkanten vor allem bei Zugproben mit einer Länge von etwa 150 mm praktisch unmöglich war. Des Weiteren wurde sowohl ein ziehendes Schneiden als auch ein Stanzen der Lackfilme mit parallelen Messerklingen getestet und verworfen. Als geeignete Methode des Probenzuschnitts stellte sich die Verwendung eines handelsüblichen Papierschneidbretts mit rotierender, kreisförmiger Klinge (hama ProCutOffice) heraus (s. Abb. 2.1).

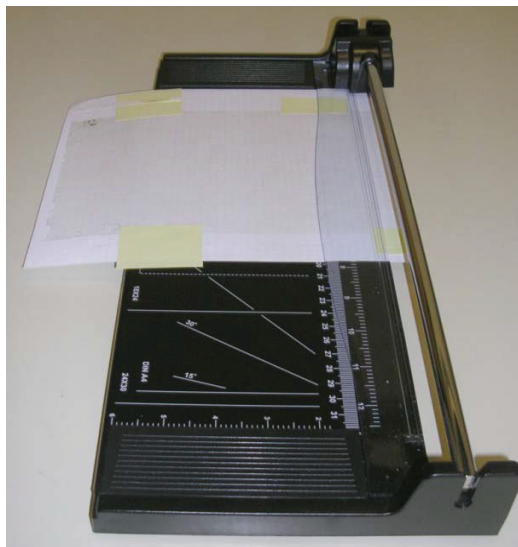


Abb. 2.1: Schneidvorrichtung zur Herstellung von Prüfkörpern aus freien Filmen.

Um eine exakte Breite zu erhalten wurden die Rohproben mit Haftnotizzetteln („post-it“) auf kariertem Papier befestigt und entlang der Linien geschnitten. Bei der Vorbereitung der stark elektrostatisch aufgeladenen und daher forminstabilen Decklackproben wurde zur besseren Handhabung ein zusätzliches Blatt Papier beigelegt und mitgeschnitten.

In Voruntersuchungen war kein signifikanter Unterschied zwischen den mechanischen Eigenschaften von Zugproben quer bzw. längs zur Rakelrichtung feststellbar. Um den Verschnitt zu minimieren wurden die Proben daher quer zur Rakelrichtung geschnitten. Die Abmessungen der Proben sind in Tabelle 2.2 aufgelistet. Die Dicke der Proben wurde manuell unter Zuhilfenahme eines mechanischen Schichtdickenmesstasters (Erichsen, Hemer, D) an drei gleichmäßig

verteilten Punkten ermittelt. Die Probendicke lag für Einschichtfilme zwischen 20 und 30 μm .

Tabelle 2.2: Abmessungen der Prüfkörper

Dynamisch-mechanische Analyse	
Probengröße	30 mm x 5-6 mm
Norm, Vorschrift	(ISO 6721-4, 1994; Mettler Toledo GmbH, 2002)
Zugversuch	
Probengröße	Ca. 150 mm x 15 mm
Norm, Vorschrift	(ISO 527-3, 1995; ISO 527-1, 1993)

2.2.2 Thermo-mechanische und mechanische Charakterisierung

Die Charakterisierung der Lackfilme erfolgte mittels dynamisch-mechanischer Analyse (DMA) sowie mittels Zugversuch im Be- und Entlastungsmodus.

2.2.2.1 Dynamisch-mechanische Analyse

Mit Hilfe der dynamisch-mechanischen Analyse wurden der komplexe Elastizitätsmodul E^* und der Verlustwinkel δ bzw. der Verlustfaktor (Dämpfung) $\tan\delta$ bestimmt. Die Materialkennwerte wurden als Funktion der Frequenz oder Temperatur ermittelt (s. Abb. 2.2). Ein streifenförmiger Prüfkörper wurde mit einer statischen Vorlast beaufschlagt und einer zyklischen Belastung bei definierter Frequenz unterworfen und dabei mit konstanter Heizrate erwärmt. Der komplexe Elastizitätsmodul E^* wurde aus dem Quotienten zwischen der Spannungsamplitude σ und der Dehnungsamplitude ε ermittelt. Während der Realteil $E' = E^* \sin(\delta)$ den als Speichermodul bezeichneten elastischen Teil der Steifigkeit beschreibt, ist der Imaginärteil $E'' = E^* \cos(\delta)$ (Verlustmodul) ein Maß für die im Prüfkörper dissipierte Energie (Schwarzl, 1990; Lang, 1999; Lang, 2000).

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine DMA 861e (Fa. Mettler-Toledo, Schwerzenbach, CH) verwendet. Die DMA-Untersuchungen wurden wegkontrolliert mit einer Wegamplitude von 30 μm bei automatischem Offset in der

Höhe von 110 % bei einer Heizrate von 3 K/min durchgeführt. Dies entspricht bei der gegebenen Einspannlänge von 19,5 mm einer Dehnamplitude von etwa 0,15 % bzw. einer maximalen Dehnung (Offset + Amplitude) von etwa 0,32 %. Als maximal applizierbare Kraft wurden 30 N eingestellt, was nahe am Kraftlimit des Prüfgerätes (32 N) liegt. Dadurch war es möglich, dass auch für steife Proben die gewählte Wegamplitude erreichbar war. Aus den mittels DMA bestimmten Temperaturverläufen wurde die Glasübergangstemperatur als händisch ausgelesene Temperaturlage des $\tan\delta$ -Maximums $T(\tan\delta_{\max})$ bestimmt.

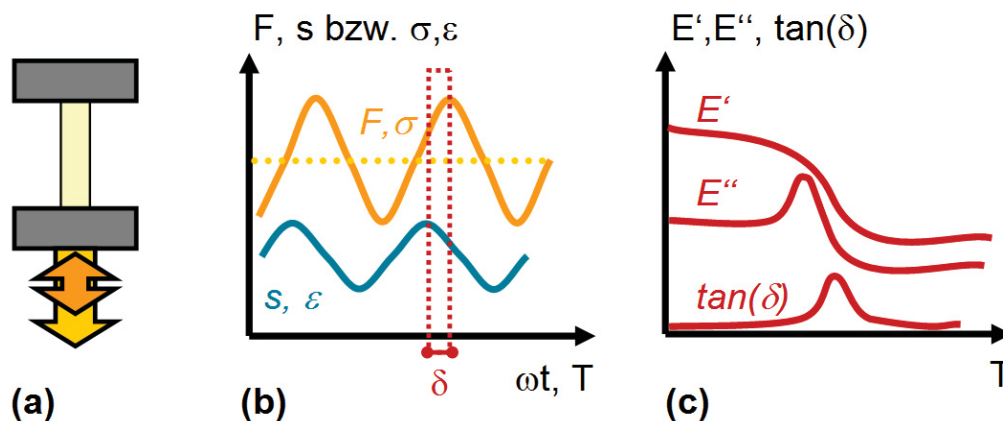


Abb. 2.2: Prinzip der dynamisch-mechanischen Analyse: **(a)** Messanordnung, **(b)** Messsignale, **(c)** Auswertung. (F...Kraft, s...Weg, ω ...Kreisfrequenz, t...Zeit, δ ...Verlustwinkel, T...Temperatur, E' ...Speichermodul, E'' ...Verlustmodul, $\tan(\delta)$...Verlustfaktor).

Ergänzend wurde das Maximum des Verlustmodulverlaufes $T(E''_{\max})$ zur Beschreibung des Glasübergangs herangezogen. Aus den DMA-Kurven wurden auch andere Kennwerte, wie Absolutwert und Breite des Verlustfaktor-Peaks sowie der Onset des Glasübergangsbereiches und Modulwerte für unterschiedliche Temperaturen ausgewertet. Da diese Kenngrößen jedoch für die Korrelationen keine Relevanz zeigten, wird nicht näher darauf eingegangen.

2.2.2.2 Zugversuche

Das Deformations- und Versagensverhalten wurde im einachsigen Zugversuch (UZV) ermittelt. Dabei wurde die Probe bei konstanter Temperatur mit einer definierten Verformungsgeschwindigkeit beaufschlagt. Aus dem dabei aufgenommenen Kraft/Weg- bzw. Spannungs/Dehnungs-Diagramm wurde der Elastizitätsmodul sowie die Bruchspannung und -dehnung ausgewertet. In Abb. 2.3 sind

neben einer Skizze der Messanordnung (a) das Materialverhalten von spröden bis duktilen Werkstoffen sowie Einflussfaktoren (b) dargelegt.

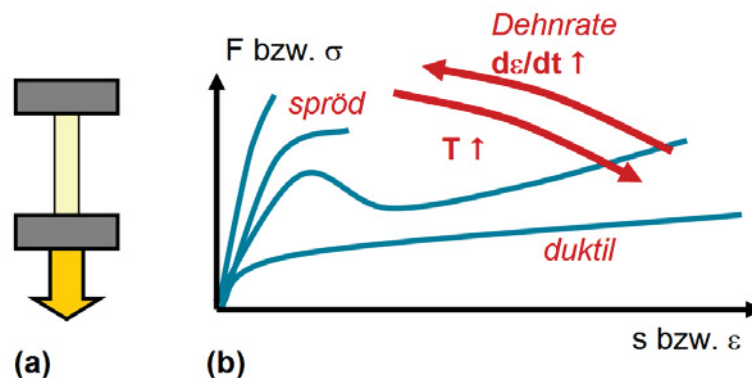


Abb. 2.3: Prinzip zur Bestimmung des Deformations- und Versagensverhaltens: (a) Messanordnung, (b) Beispiele für spröde bis duktile Werkstoffe.

Die Messungen erfolgten auf einer Zug/Druck-Universalprüfmaschine der Fa. INSTRON (Typ 4505; High Wycombe, UK) mit einer 1 kN-Kraftmessdose. Für die Einspannung wurden pneumatisch betätigten Foliengrips (Einspannung zwischen gummibeschichteten rechteckförmigen Einspannbacken) verwendet. Als Einspannlänge wurden 75 mm gewählt. Um die Einführung der größtenteils elektrostatisch aufgeladenen und sehr forminstabilen Lackfilme zu ermöglichen, wurden Papierbriefchen verwendet. In Voruntersuchungen wurden die Prüfungsgeschwindigkeiten zwischen 1 und 100 mm/min variiert. Während $v=1$ mm/min als hinreichend langsam angesehen wird, um eine deformationsbedingte Erwärmung des Prüfkörpers auszuschließen, wurde die höchstmögliche Geschwindigkeit von 100 mm/min zur Durchführung möglichst ‚prozessnaher‘ Tests verwendet.⁴

Die Messdaten wurden von der Prüfmaschine in Form von ‚.mad‘-Dateien (maschine ascii data) ausgelesen. Der Datensatz beinhaltete einen Header mit versuchsrelevanten Daten, je einen Header für die einzelnen Prüfkörper in der Messserie und die Messpunkte als Index/Weg/Kraft-Wertepaare in den Einheiten inch bzw lb. Diese Datensätze wurden mit Hilfe von vba-Routinen (visual basic for applications) für Microsoft Excel Routinen ausgewertet. Das von Svoboda am

⁴ Die Umformung bandbeschichteter Bleche erfolgt mit wesentlich höheren Geschwindigkeiten. So beträgt z.B. die Stempelgeschwindigkeit bei der Erzeugung von tiefgezogenen Näpfchen, wie sie zur anwendungsorientierten Charakterisierung bandbeschichteter Bleche verwendet wird, 10 bzw. 100 mm/s (Strauß, 2002).

Institut für Werkstoffkunde und Prüfung der Kunststoffe entwickelte Programm (Svoboda, 1999) wurde im Rahmen dieser Arbeit für die Anwendung zur Charakterisierung dünner Lackfilme erweitert und adaptiert. Die Adaptierungen umfassen folgende Massnahmen:

1. **Automatischer Kraft/Weg (F/s)-Abgleich:** Die auftretenden Kräfte lagen im Bereich weniger Newton. Demzufolge konnten die Lackfilme vor Beginn der Messung nicht vorgespannt werden, ohne die Probe bereits mit nennenswerten Dehnungen bzw. Spannungen zu beaufschlagen. Auch die von der Prüfmaschine zur Verfügung gestellte automatische Bruchererkennung funktionierte deshalb nicht zuverlässig. Demzufolge war die Implementierung eines Moduls erforderlich, das die Korrektur der gemessenen Kraft auf Basis des Kraftniveaus nach dem Bruch (Basislinie) der Probe ermöglichte.
2. **Korrektur der Einspannung:** Die dünnen und elektrostatisch aufgeladenen Lackfilme waren schwer handzuhaben. Ein perfektes Einspannen (ohne Ausbauchung) war nicht möglich. Demzufolge wurde eine Routine implementiert, die die Ausbauchung erkennt und eliminiert. In der Routine wurde der Nullpunkt aus dem Schnitt der oben erwähnten Basislinie mit der Tangente an die F/s-Kurve mit maximaler Steigung ermittelt. Die Kraft/Weg-Wertepaare und die wirksame Einspannlänge wurden dementsprechend korrigiert.
3. **Transformation der F/s-Wertepaare:** Auf Basis der korrigierten F/s-Wertepaare wurden der **Spannungs(σ)/Dehnungs(ε)-**, **der Steigungs- (E_{tan})/Dehnungs(ε)-** sowie der **Energie(W)/Dehnungs(ε)-Verlauf** berechnet. Die Diagramme wurden sowohl als Wertepaare in Form einer Textdatei als auch als Bild ausgegeben.
4. **Erkennung relevanter Punkte im Spannungs/Dehnungs-Diagramm:** Das Makro wurde dahingehend modifiziert, dass neben Bruchspannung und -dehnung (σ_B , ε_B) ein evt. auftretendes lokales Maximum bzw. Minimum erkennbar war. Die maximale Steigung ($E_{tan,max}$) wurde als E-Modul der Probe ausgewertet.

5. **Berechnung der Energie:** Letztlich wurde eine Routine zur automatischen Bestimmung des Verlaufes der kumulierten, vom Prüfkörper aufgenommenen Energie implementiert.

Die elastische Verzerrungsenergie (elastic strain energy, ESE) ist jene elastisch gespeicherte Energie, die bei Entlastung des Prüfkörpers wieder frei wird. Wie von Ueda et al. (2001) beschrieben stellt die elastische Verzerrungsenergie ein Maß für die Umformbarkeit eines bandbeschichteten Bleches dar. Mit abnehmender ESE sinkt die Schädigungsrate tiefgezogener Bleche (Ueda et al., 2001). Das Prinzip zur Bestimmung der elastischen Verzerrungsenergie ist in Abb. 2.4 (a) dargestellt. Der Prüfkörper wird dabei bis zu etwa 80 % der zuvor im Zugversuch bestimmten Bruchdehnung be- und wieder entlastet. Das Maß für den elastischen Anteil der Verformung ist die elastische Verzerrungsenergie. Die ESE entspricht der während der Belastung des Prüfkörpers in Form von Streckung der Molekülknäuel gespeicherte Energie und wird während der Entlastungsphase zurückgewonnen (Abb. 2.4 (II, IV)). Der Messaufbau deckt sich mit dem der oben beschriebenen Zugprüfung. Mit Prüfgeschwindigkeiten von 10 bzw. 100 mm/min wurden die Prüfkörper bis etwa 80 % der in vorangegangenen Zugversuchen bestimmten Bruchdehnung belastet und anschließend mit gleicher Geschwindigkeit entlastet. Unter Zuhilfenahme des oben beschriebenen Auswerteprogramms wurden sowohl die gesamte während des Prüfverlaufs in den Prüfkörper eingebrachte Energie E_{tot} als auch die, während der Entlastung freiwerdende elastische Verzerrungsenergie ESE (elastic strain energy; vgl. Ueda et al., 2001) ausgewertet. Da die Höhe der ESE maßgeblich vom Spannungs- bzw. Dehnungsniveau abhängt wird in dieser Arbeit der Quotient aus ESE und E_{tot} als Maß für den elastischen Anteil der Deformation herangezogen.

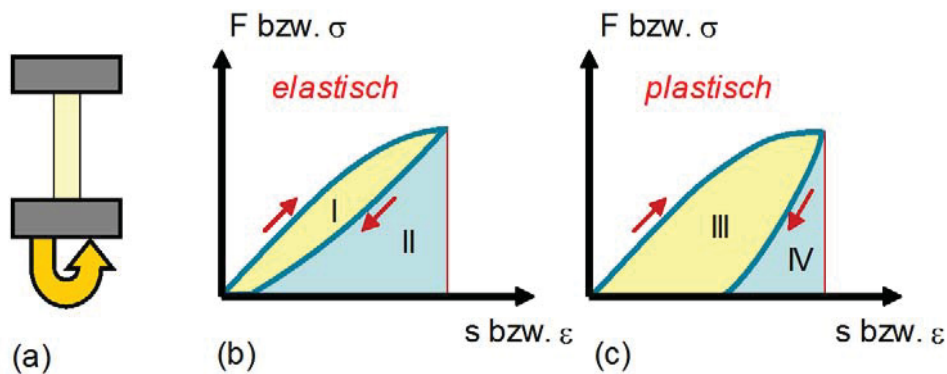


Abb. 2.4: Bestimmung des Be- und Entlastungsverhaltens: (a) Messanordnung, Beispiele für (b) vornehmlich elastisches und (c) vornehmlich plastisches Werkstoffverhalten. Die Flächen (I) und (III) kennzeichnen die im Prüfkörper dissipierte Energie, (II) und (IV) die bei Entlastung frei werdende elastische Verzerrungsenergie (elastic strain energy, ESE).

2.2.3 Thermo-mechanische und mechanische Eigenschaften der Lackfilme aus voroptimierten Lacksystemen

Im vorliegenden Abschnitt sind die thermo-mechanischen und mechanischen Eigenschaften der Ein- und Zweischichtlackfilme aus voroptimierten Formulierungen dargelegt. Im ersten Schritt werden mittels DMA bestimmte thermo-mechanische Eigenschaften, im zweiten Schritt die in einachsigen Be- und Entlastungsversuchen ermittelten mechanischen Eigenschaften gezeigt und diskutiert.

2.2.3.1 Thermo-mechanische Eigenschaften

In Abb. 2.5 sind der Speichermodul/Temperatur- und der Verlustfaktor/Temperaturverlauf von hochtemperatur-eingebrannten freien 1- und 2-Schichtlackfilmen dargestellt. Die Glasübergangstemperaturen der 1-Schichtlackfilme liegen bei 54 °C für den Decklack (base coat, bc, CK43-9417) bzw. 69 °C für den Klarlack (clear coat, cc, CT73-0421). 1-Schicht-Primerfilme (pr) sind bedingt durch deren Sprödigkeit mittels DMA nicht charakterisierbar. Der T_G -Wert des Verbundes aus bc und cc ist mit 68 °C vorrangig vom deutlich steiferen Klarlack bestimmt. Für den Primer/Decklack-Film (pr+bc) liegt der T_G -Wert mit 74 °C deutlich höher. Daraus ist eine höhere Glasübergangstemperatur des

Primerfilms ableitbar. Klar separierte Verlustfaktormaxima (Frank, 2006) waren für die charakterisierten Zweischichtfilme nicht feststellbar.

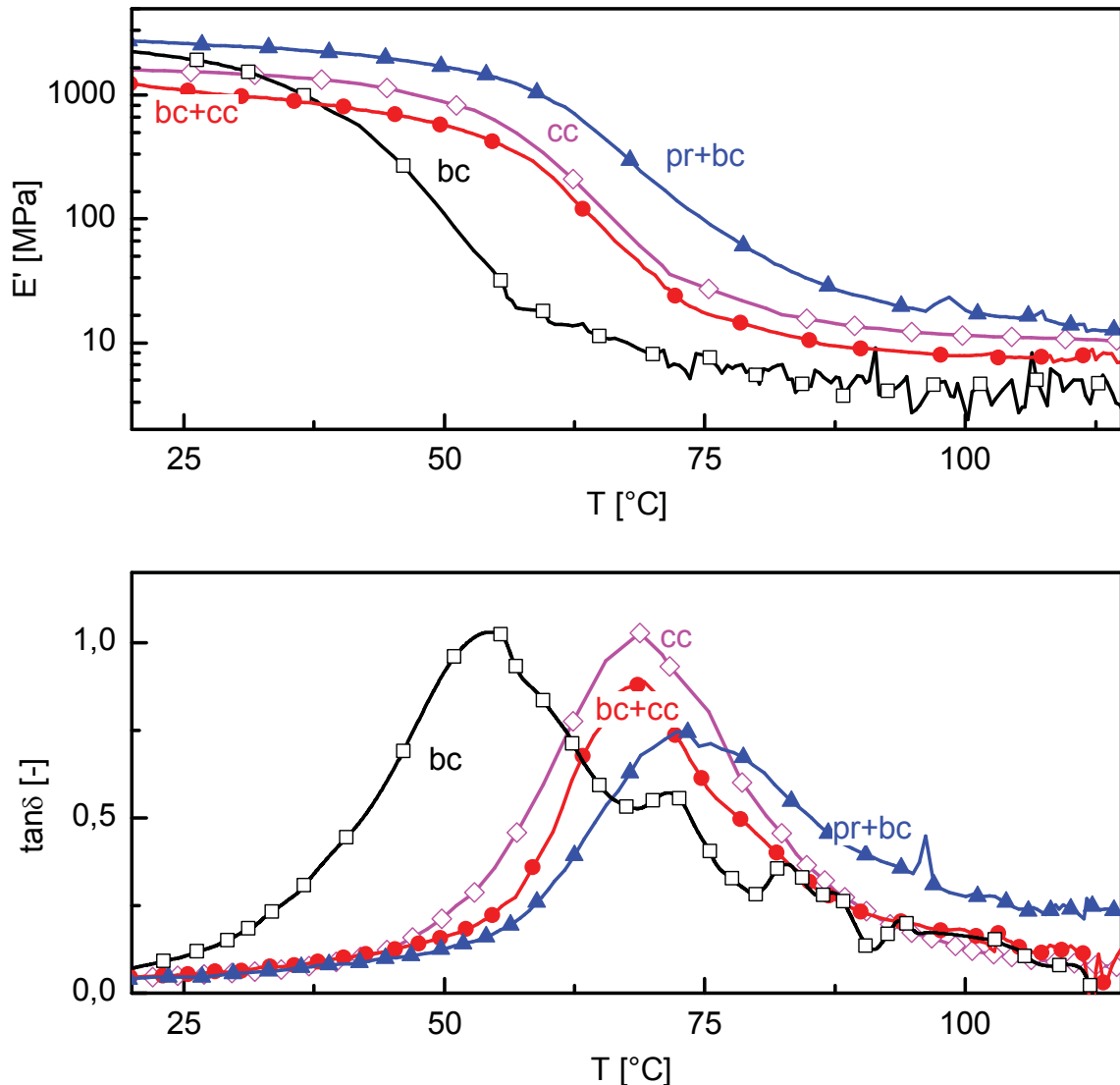


Abb. 2.5: Speichermodul/Temperatur- und Verlustfaktor/Temperaturverlauf freier 1- und 2-Schichtlackfilme: bc...Decklack (CK43-9414), cc...Klarlack (CT73-0421), pr...Primer (CG21 7040).

Aus den DMA-Kurven wurde eine Reihe weiterer Kennwerte abgeleitet. Beispielsweise wurde die Glasübergangstemperatur auch aus dem Maximum des Verlustmodul-Verlaufes oder aus dem Onset des Speichermodulverlaufes bestimmt. Da diese Kennwerte ebenso wie die Höhe oder die „halbe-Höhe“-Breite der $\tan \delta$ -Peaks keine relevanten Korrelationen zeigten wird auf die Darstellung dieser Kennwerte verzichtet.

2.2.3.2 Mechanische Eigenschaften

Das Be- und Entlastungsverhalten ein- und zweischichtiger Lackfilme ist exemplarisch an den voroptimierten Lackformulierungen beschrieben. Die σ/ε -Diagramme bei Raumtemperatur sind in Abb. 2.6 dargestellt. Der rußpigmentierte Decklack (bc, CK73-9417) weist duktiles Werkstoffverhalten mit Bruchdehnungen um 200 % auf, während der Klarlack (cc, CT73-0421) sprödes Werkstoffverhalten (ε_B um 2 %) zeigt. Die aus Primerformulierungen erzeugten Lackfilme sind sehr spröde und versagen bereits bei der Probenvorbereitung für die Charakterisierung im Zugmodus. Der σ/ε -Verlauf des Zweischichtfilmes (bc+cc) aus spröden und duktilen Lackfilmen zeigt mit $\varepsilon_B \sim 50$ % eine Art Stützwirkung der duktilen Schicht für die spröde Schicht. Der Zweischichtfilm zeigt überdies eine Streckgrenze mit ausgeprägtem Maximum bei $\varepsilon_B \sim 4$ %. Die Stützwirkung wurde auch für andere Zweischichtlackfilme mit anderen spröden Klarlackfilmen nachgewiesen.

In Anlehnung an Ueda et al. (2001) wurden Be- und Entlastungsversuche zur Charakterisierung der elastischen Anteile der Deformation vorgenommen (s. Abb. 2.7). Während der Decklack mit 3 % eine größere elastische Rückstellung als der Zweischichtfilm (2%) zeigt, liegt die ESE mit $0,064 \text{ mJ/mm}^3$ (~ 10 % der Gesamtenergie) dennoch deutlich unter jener des Zweischichtfilms mit etwa $0,094 \text{ mJ/mm}^3$ (~ 7 % der Gesamtenergie). Im Gegensatz dazu wurden beim Klarlack etwa 85 % der Gesamtenergie ($ESE \sim 0,0018 \text{ mJ/m}^3$) im Zuge der Entlastung wieder freigesetzt. Die unterschiedlichen ESE-Werte sind auf die die deutlich differierenden Spannungs- und Dehnungsniveaus zurückzuführen. Während der Klarlack die Fließgrenze nicht überschreitet, liegt das Bruchspannungsniveau beim duktilen Zweischichtfilm deutlich höher als beim Decklackfilm. Die ESE-Werte der untersuchten Lackfilme sind daher nur bedingt vergleichbar. Im Vergleich mit Literaturdaten (Ueda et al., 2001) sind die ESE-Werte um etwa eine Größenordnung niedriger. Während Ueda et al. (2001) duktile Decklackfilme mit Bruchdehnungen über 40 % untersuchten, wurde die vorliegende Arbeit an spröden Klarlackfilmen mit Bruchdehnungen um 2 % durchgeführt. Auf die demzufolge deutlich differierenden Spannungs- und Dehnungsniveaus ist der signifikanten Unterschied der ESE-Werte zurückzuführen.

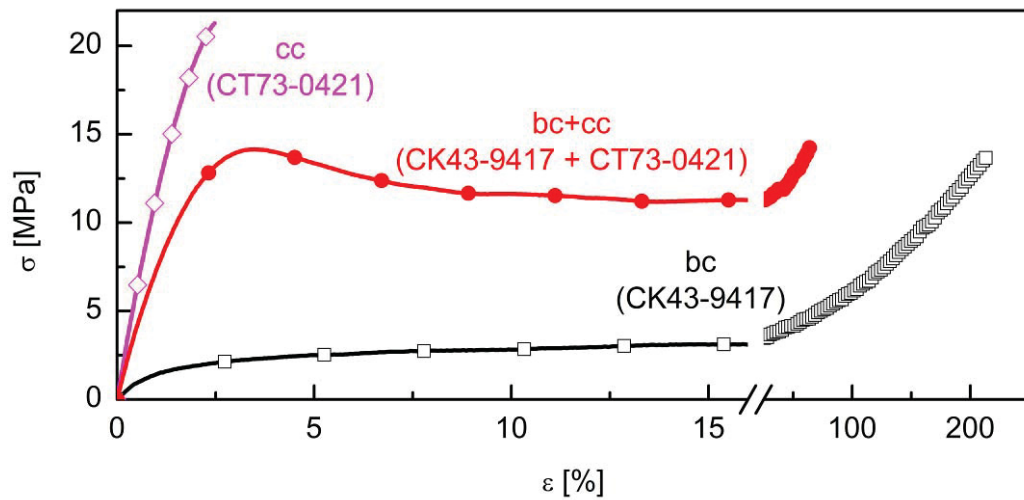


Abb. 2.6: σ/ϵ -Diagramm aus Zugversuchen bei Raumtemperatur von Deck- und Klarlackfilmen und einem Decklack/Klarlack-Zweischichtfilm.

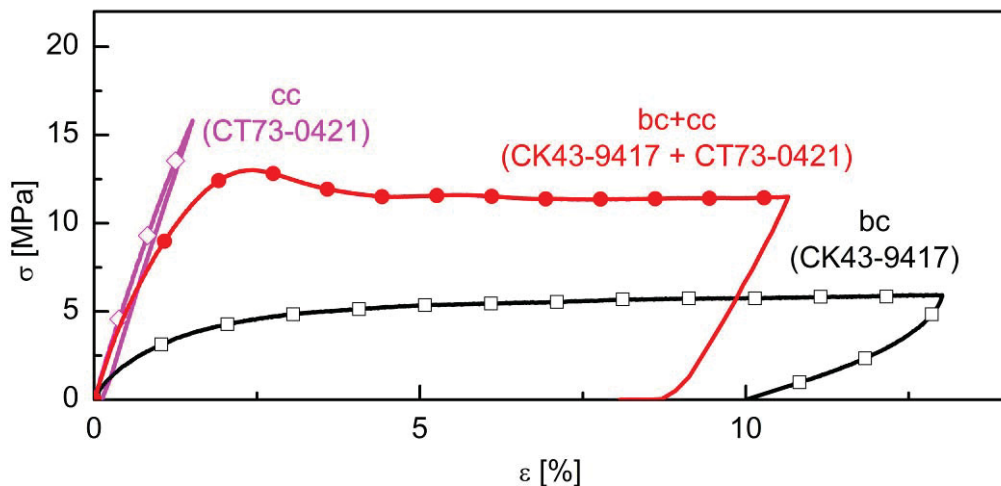


Abb. 2.7: σ/ϵ -Diagramm aus Be- und Entlastungsversuchen bei Raumtemperatur von Deck- und Klarlackfilmen und einem Decklack/Klarlack-Zweischichtfilm.

Der Spannungs/Dehnungs-Verlauf freier Lackfilme bei 100 °C und somit oberhalb der Glasübergangstemperatur ist in Abb. 2.8 exemplarisch für die voroptimierten Lackformulierungen CT73-0421 (cc) und CK43-9417 (bc) dargestellt. Während im Vergleich mit den Zugversuchsergebnissen bei Raumtemperatur (Abb. 2.7) spröde Lackfilme (cc) an Umformbarkeit gewannen (ϵ_B : ~2% \rightarrow ~10%), nahm die Bruchdehnung für duktile Lackfilme (bc) ab (ϵ_B : ~200% \rightarrow ~60%).

Das Spannungsniveau sank von über 10 MPa auf etwa 1 MPa. Da die Prüftemperatur von 100 °C für beide Lackfilme deutlich über der Glasübergangstemperatur lag, ergaben sich durch die in beiden Fällen höhere Beweglichkeit der Polymerkettensegmente geringere Unterschiede im Verformungsverhalten der Lackfilme.

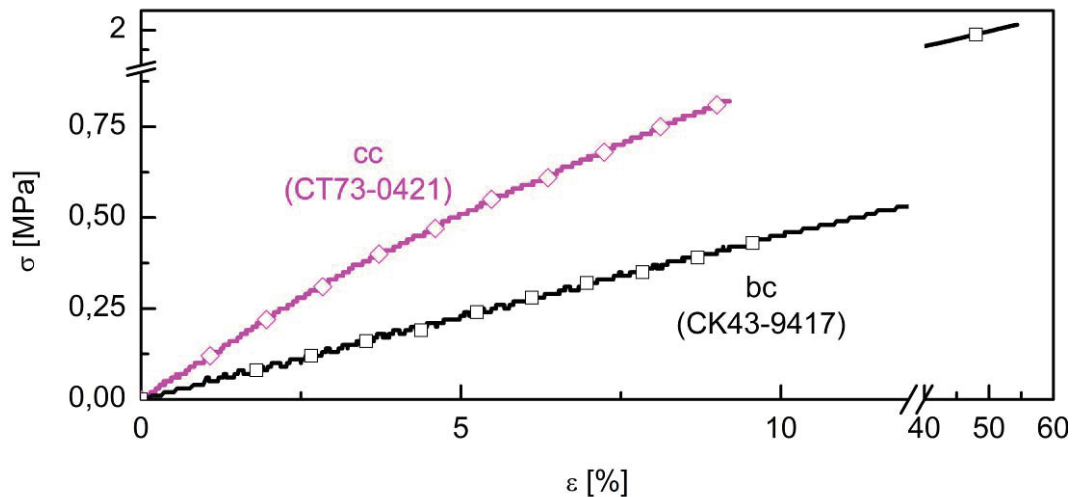


Abb. 2.8: σ/ϵ -Diagramm aus Zugversuchen bei 100 °C von Deck- und Klarlackfilmen.

Hinsichtlich des Entlastungsverhaltens bei 100 °C (Abb. 2.9) unterschieden sich die bei 23 °C (Abb. 2.7) gänzlich verschiedenen σ/ϵ -Verläufe der beiden Lackfilme nicht signifikant. Sowohl der bei Raumtemperatur spröde/elastische Klarlack als auch der duktile Decklack mit deutlicher bleibender Dehnung zeigten bei 100 °C sehr ähnliches elastisches Verhalten.

Durch die erhöhte Beweglichkeit der Polymerkettensegmente oberhalb der Glasübergangstemperatur wurden in beiden Fällen rund 75 % der in der Belastungsphase aufgenommenen Energie während der Entlastung wieder freigesetzt. Dieses elastische Verhalten bei 100 °C ist typisch für alle untersuchten Klarlackfilme.

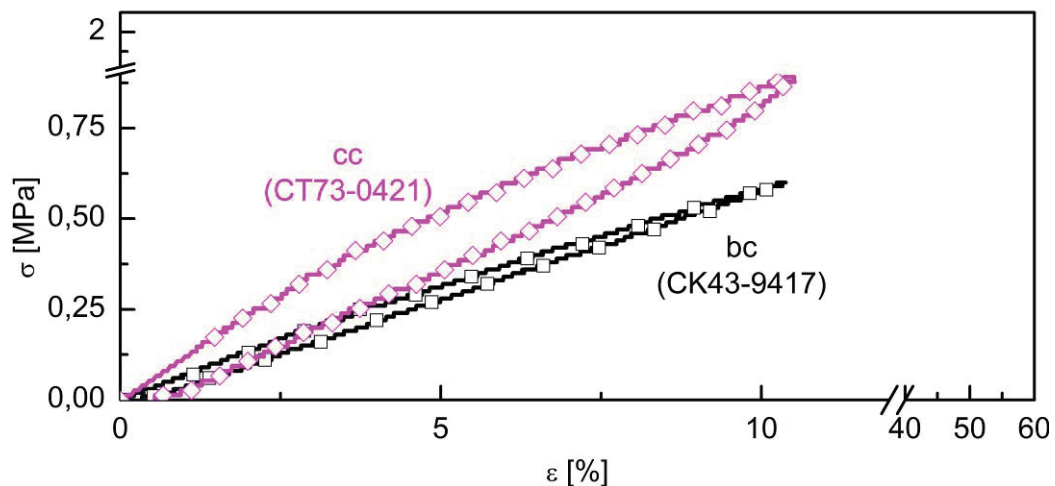


Abb. 2.9: σ/ε -Diagramm aus Be- und Entlastungsversuchen bei 100 °C von Einschicht- Deck- und Klarlackfilmen.

2.3 Struktur/Eigenschafts-Korrelationen der Klarlackvarianten

Für den folgenden Abschnitt wurden Klarlackssysteme mit unterschiedlichen Formulierungen behandelt. An daraus hergestellten ein- und mehrschichtigen Lackfilmen wurden die Einflüsse der Lackformulierung und der Einbrennbedingungen auf die thermo-mechanischen (aus dynamisch-mechanischer Analyse) und mechanischen (aus Zugversuch) Kennwerte ausgelotet. Die Ergebnisse sind in zwei Veröffentlichungen dokumentiert, in denen (a) die Einflüsse der Formulierung und (b) die Einflüsse von Härtingsbedingungen und Vernetzungsmitteln auf die thermo-mechanischen und mechanischen Eigenschaften der Lackfilme dargestellt sind. Im Folgenden sind die untersuchten Lacksysteme und Filme beschrieben und die Ergebnisse kurz zusammengefasst. Die beiden Veröffentlichungen befinden sich im Anhang.

2.3.1 Lacksysteme, Filme und Prüfkörperherstellung

2.3.1.1 Lacksysteme

Ausgehend von der Formulierung des Standardklarlacks wurden **verschiedene Klarlackrezepturen** mit unterschiedlichen Basispolymer/Vernetzungsmittel-Kombinationen und vollständiger Additivierung formuliert (s. Tabelle 2.3). Für beide Bindemitteltypen (Polyacrylat und Polyester) kamen jeweils 3 Bindemittel-

systeme mit einem hohen, einem mittleren und einem geringen Verhältnis zwischen Bindemittelmolmasse und Hydroxyl(OH)-Zahl zum Einsatz. Als Vernetzungsmittel (Härter) wurde zum einen Hexamethylendiisocyanat (HDI) und zum anderen Isophorondiisocyanat (IPDI) verwendet.

Des Weiteren kamen **zwei Modellacke** auf Polyesterbasis mit HDI-Vernetzung (CQ33-175D) bzw. IPDI-Vernetzung (CQ33-176D) zum Einsatz, deren Additivierung auf Verlaufs- und Entlüftungsmittel beschränkt war. Während zur Erarbeitung von Korrelationen zwischen dem chemischen Aufbau und den thermo-mechanischen und mechanischen Eigenschaften der freien Lackfilme die verschiedenen Klarlackrezepturen herangezogen wurden, wurden an den Modellformulierungen Untersuchungen zur Aufklärung des Vernetzungsverhaltens durchgeführt.

2.3.1.2 Filme und Prüfkörperherstellung

Die Herstellung der freien Lackfilme bzw. der Prüfkörper erfolgte wie im vorangegangenen Abschnitt (2.2.1.2, 2.2.1.3) beschrieben. Die Klarlackvarianten wurden bei hohen Temperaturen unter prozessnahen Bedingungen (30 s, 300 °C) eingebrannt. Die Modellacke wurden für 10 bis 90 Minuten bei 145 °C zu Lackfilmen mit unterschiedlichen Einbrenngraden verarbeitet. Da aus den IPDI- vernetzenden Varianten keine Lackfilme mit ausreichender Qualität herstellbar waren⁵, standen für die Erarbeitung von Korrelationen lediglich die HDI- vernetzten Varianten zur Verfügung.

⁵ Bei den IPDI- vernetzten Varianten kam es zur Bildung von „Schaumfilmen“ und Filmen mit „Nadelstichen“ (pin holes). Diese Störungen werden durch das Entweichen flüchtiger Substanzen hervorgerufen, wenn sich die Oberfläche des Lackfilms im Zuge der Vernetzung zu schnell schließt. Dieses Risiko besteht besonders bei schnell vernetzenden Lacksystemen (Strauß, 2003)

Tabelle 2.3: Bezeichnung und Zusammensetzung untersuchter Klarlacksysteme mit variierendem Binde- und Vernetzungsmittel.

Lacknummer	Bindemittel					Härter
	Basis-polymer	T _G [°C]	m _{mol} [g/mol]	n _{OH} [mg KOH/mol]	m _{mol} / n _{OH} [g / mg KOH]	
CQ32-763D	Polyacrylate	48	2000	164	12,2	HDI
CQ32-764D						IPDI
CQ32-765D		2	3300	81	40,7	HDI
CQ32-766D						IPDI
CQ32-767D		35	3500	180	19,4	HDI
CQ32-768D						IPDI
CQ32-769D	Polyester	44	2260	79	28,6	HDI
CQ32-770D						IPDI
CQ32-771D		44	1700	115	14,8	HDI
CQ32-772D						IPDI
CQ32-773D		44	1130	137	8,2	HDI
CQ32-774D						IPDI

2.3.2 Einfluss von Vernetzungsmittel und Härtungsbedingungen

Die zu diesem Thema bei der Zeitschrift „Progress in Organic Coatings“ erfolgte Veröffentlichung (Buder-Stroisnigg et al., 2008a, s. Anhang), hatte den Fokus auf der Bestimmung des Einflusses des Vernetzungsmittels und der Härtungsbedingungen auf die thermo-mechanischen und mechanischen Eigenschaften freistehender Klarlackfilme für den Einsatz in der Bandbeschichtung von Stahlblechen. Je eine HDI-vernetzende und eine IPDI-vernetzende Variante eines polyesterbasierten Modellklarlackes wurde für 10 bis 90 Minuten bei 145°C und unter Prozessbedingungen zu freien Lackfilmen verarbeitet und mittels DMA und Zugversuchen charakterisiert. Zur Charakterisierung der Glasübergangstemperatur spröder Filme und applizierter Beschichtungen wurde eine dynamisch-mechanische Analyseverfahren im Penetrationsmodus (DMA_P) entwickelt und implementiert. Das Eigenschaftsprofil von unter Prozessbedingungen (300°C, 30 s) eingebrannten Lackfilmen wurde bei einer Einbrenndauer von 145 °C innerhalb von 20 Minuten für IPDI-vernetzende Lackfilme und innerhalb von 45 Minuten für HDI-vernetzende Filme erreicht. Während die Glasübergangstemperatur und die mechanischen Eigenschaften (E, σ_B) bei 20 bzw. 45 Minuten in ein Plateau mündeten, stieg darüber hinaus das Modulniveau im entropieelastischen Bereich

($T > T_G$) und somit die Vernetzungsdichte weiter an. Die IPDI-vernetzten Filme zeigten durchwegs sprödes Werkstoffverhalten. Im Gegensatz dazu ergab sich für die HDI-vernetzten Filme ein duktil-spröd-Übergang mit zunehmender Vernetzungsdauer. Bezüglich weiterer Details wird auf die Veröffentlichung „*Flexible clear coats - Effect of curing conditions*“ (Buder-Stroisznigg et al., 2008a) in Anhang A3 (S. 109ff) verwiesen.

2.3.3 Korrelationen zwischen molekularer Struktur des Bindemittels und Eigenschaften freistehender Klarlackfilme

Bei der zu dieser Thematik ebenfalls in der Zeitschrift „Progress in Organic Coatings“ eingereichte Veröffentlichung (Buder-Stroisznigg et al., 2008b) lag der Fokus bei der Erarbeitung des Einflusses der molekularen Struktur des Bindemittels auf die thermo-mechanischen und mechanischen Eigenschaften freistehender Klarlackfilme. Untersucht wurden je drei Lackformulierungen auf Acrylat- bzw. Polyesterbasis, mit unterschiedlicher Molmasse und Anzahl reaktiver Hydroxyl-Gruppen. Die Lacke wurden unter Prozessbedingungen zu freien Lackfilmen verarbeitet und mittels DMA und Zugversuch charakterisiert. Hinsichtlich der thermo-mechanischen Eigenschaften wiesen die untersuchten acrylat-basierenden Klarlackfilme höhere Glasübergangstemperaturen, Vernetzungsdichten, Modulwerte und Zugfestigkeiten auf als die Polyester-Klarlackfilme. Korrelationen mit dem strukturellen Parameter Molmasse pro OH-Zahl wurden für die aus thermo-mechanischen Untersuchungen abgeleiteten Parameter Glasübergangstemperatur und Vernetzungsdichte erhalten. Hinsichtlich der mechanischen Eigenschaften (Elastizitätsmodul und Bruchspannung) ergaben sich weniger signifikante Zusammenhänge mit dem strukturellen Parameter Molmasse pro OH-Zahl. Dies wurde auf die stärkere Abhängigkeit mechanischer Eigenschaften von der Probenqualität (wie beispielsweise lokale Defekte) zurückgeführt. Die elastische Verzerrungsenergie der untersuchten spröden Klarlackfilme wurde vornehmlich durch den Elastizitätsmodul des Lackfilms bestimmt. Die ESE-Werte zeigten unabhängig vom Bindemittel einen Anstieg mit steigender Vernetzungsdichte. Da die ESE auf einem Spannungsniveau unterhalb der Streckgrenze ermittelt wurde, ergaben sich verglichen mit Daten aus der Literatur signifikant niedrigere Werte. Bezüglich weiterer Details wird wieder auf die Veröffentlichung

„Flexible clear coats - Structure/property-correlations“ (Buder-Stroisznigg et al., 2008b) in Anhang A4 (S. 121ff) verweisen.

2.4 Korrelation der Eigenschaften von Lackfilm und bandbeschichtetem Blech

Zur Erarbeitung von Korrelationen zwischen (thermo-)mechanischen Eigenschaften von Lackfilmen und bandbeschichteten Blechen wurden Bleche mit 4-Schichtaufbau (Primer-, Decklack- und zwei Klarlackschichten) unter Verwendung von sechs unterschiedlichen Klarlackformulierungen gefertigt und hinsichtlich ihrer technologischen Eigenschaften untersucht.

2.4.1 Werkstoffe

Zur Herstellung bandbeschichteter Bleche wurden bei der voestalpine Stahl GmbH auf verzinktem Tiefziehstahlblech (DC05 ZG75/75) je eine Primer-, eine Decklack- und 2 Klarlackschichten hintereinander appliziert und bei einer Peak Metal Temperature (PMT) von 240 °C eingebrannt. Die 16 µm dicke Primerschicht (CG21-7040) und die 20 µm dicke Decklackschicht (CK34-9417) wurden für alle Prüfbleche konstant gehalten. Für die beiden Klarlackschichten wurden jeweils die in Tabelle 2.3 (Abschnitt 2.2) aufgelisteten HDI-vernetzende Klarlackvarianten aufgebracht. Aus den so beschichteten Blechen wurden 30 mm breite Streifen und Ronden mit 90 mm Durchmesser für Tiefziehversuche technologische Bauteilprüfungen bereitgestellt.

2.4.2 Technologische Blechprüfmethoden

Die Umformbarkeit bandbeschichteter Bleche wird mit unterschiedlichen technologischen Prüfmethoden charakterisiert (Jandel und Meuthen, 2005). In der vorliegenden Arbeit wurden der T-Bend-Test und der Näpftentest verwendet. Das Prinzip dieser Umformbarkeitstests beschichtete Bleche ist in Abb. 2.10 (a) und (b) gezeigt. Beim **T-Bend-Test** wird das Blech schrittweise um 180° umgekannt. Jener T-Bend-Wert bei dem im Bereich höchster Krümmung unter Zuhilfenahme einer 10-fach vergrößernden Lupe erstmals keine **Rissbildung**

beobachtbar war, wurde als Parameter für die Umformbarkeit der beschichteten Bleche herangezogen.

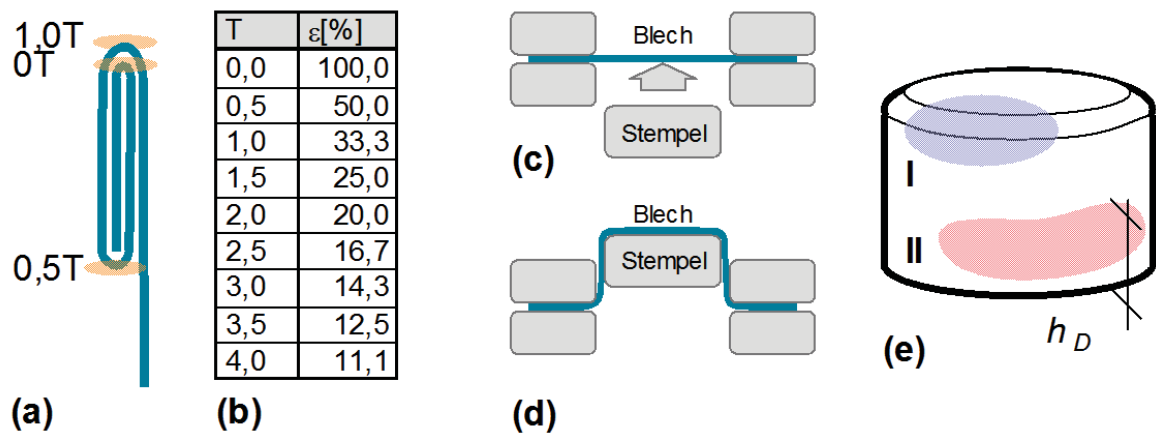


Abb. 2.10: Technologische Methoden zur Charakterisierung der Umformbarkeit beschichteter Bleche:

T-Bend-Test: Prinzip (a) und Äquivalenz zwischen T-Bend-Wert und Dehnung (b);

Näpfchentest: Blech in der Tiefziehvorrichtung vor (c) bzw. nach (d) der Umformung und das tiefgezogene Näpfchen (e). In Bereich (I) wird der Glanz der Oberfläche und in Bereich (II) die Delaminationshöhe h_D bestimmt.

Andererseits wurde zur Charakterisierung der Umformbarkeit der Näpfchentest eingesetzt. Dabei wird ein Blech mit einem zylindrischen Stempel mit einer Umformgeschwindigkeit von 100 mm/s tiefgezogen (vgl. Abb. 2.10 (c) und (d)). Am Näpfchen wurde das optische Erscheinungsbild des deformierten beschichteten Bleches hinsichtlich Glanz und Abbildungsschärfe subjektiv beurteilt (vgl. Abb. 2.10 (e), I). Im hochverstreckten Bereich der Näpfchen (vgl. Abb. 2.10 (e), II) kommt es zu einem Aufreißen und einer Delamination der Beschichtung. Je geringer die in Abb. 2.10 (e), II bezeichnete Delaminationshöhe h_D ist, umso besser ist die Umformbarkeit der Beschichtung. Die Beurteilung der Näpfchen erfolgte nach einer Wärmebehandlung (WB) bei 120 °C für 15 min. Dadurch werden anwendungsbezogene Temperaturbedingungen adäquat berücksichtigt.

Das **Haftungsvermögen** der Beschichtung wurde ebenfalls mit dem T-Bend-Test charakterisiert. Dabei wird jener T-Bend-Wert bestimmt, bei dem sich erstmals die deformierte Beschichtung nicht vom Bereich höchster Krümmung durch ein definiertes Klebeband ablösen lässt. Zur Charakterisierung der Haftung kam zudem der **Kratzhaftungstest** zum Einsatz. Dabei wurde ein senkrecht

aufgesetzter Ritzstichel aus Hartmetall mit einem Spitzenradius von 1 mm über das beschichtete Blech gezogen, wobei die Anpresskraft der Nadel kontinuierlich erhöht wurde. Als Parameter für die Kratzhaftung wurde jener Kraftwert herangezogen, bei dem erstmals ein Versagen der Klarlackschicht erfolgte. Die Bestimmung der technologischen Kennwerte erfolgte in den Labors der voestalpine Stahl AG.

2.4.3 Technologische Kennwerte bandbeschichteter Bleche

2.4.3.1 Umformbarkeit bandbeschichteter Bleche

T-Bend-Rissfreiheitskennwerte als Maß für die Umformbarkeit der acrylat- und polyesterbeschichteten Bleche sind in Abb. 2.11 dargestellt. **Gute Umformeigenschaften** entsprechen **niedrigen T-Bend-Werten** ($\leq 1,5 T$), liegt der Wert über 2,5 T wird das Blech als schlecht umformbar eingestuft. Während die Bleche mit Acrylatlacken als äußerster Klarlackschicht ab T-Bend-Werten zwischen 2,5 und 3,5 T rissfrei blieben, erstreckte sich der rissfreie Bereich für polyesterbeschichtete Bleche zwischen 1,5 und 4 T.

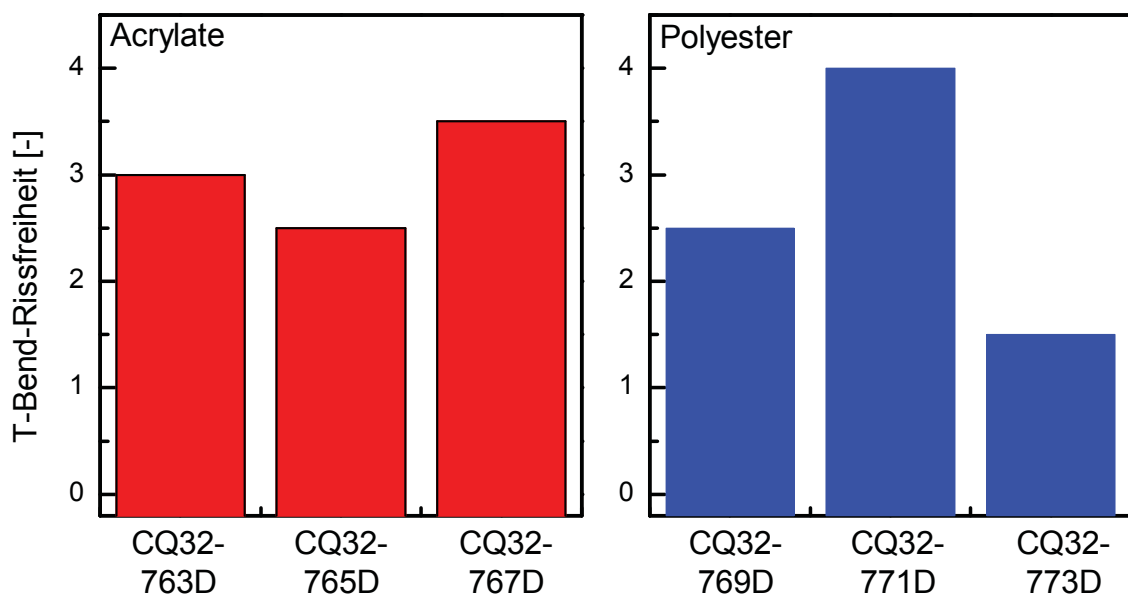


Abb. 2.11: T-Bend-Rissfreiheit bandbeschichteter Bleche mit unterschiedlicher äußerer Klarlackschicht.

Um die **Umformbarkeit** und vor allem die Auswirkungen der Wärmebehandlung auf die **tiefgezogenen Näpfchen** zu illustrieren, sind in den Tabellen 2.4 und

2.5 Photographien der Nöpfchen mit acrylat- bzw. polyesterbasierten Klarlack-schichten vor und nach erfolgter Wärmebehandlung angeführt. Für beide Binde-mitteltypen ist ein Versagen der deformierten Beschichtung erkennbar. Während die acrylat- und polyesterbeschichteten Prüfkörper nach der Umformung schädigungsfreie Flanken zeigten und sich lediglich im optischen Erscheinungsbild im Bereich der Biegeradien unterschieden, wiesen beide Beschichtungstypen nach Wärmebehandlung deutlich stärker ausgeprägte Schädigungen auf. Die Enthftung des Lackfilms erfolgte dabei vornehmlich zwischen der Primer- und der Decklackschicht. Bei je einem acrylatbasierten (CQ32-765D) und polyesterbasierten (CQ32-773D) Klarlacksystem versagte die Beschichtung hingegen zwischen Substrat und Primerschicht. Die Art der Enthftung zeigte keine eindeutige Korrelation mit den strukturellen, thermo-mechanischen oder mechani-schen Kennwerten der Lackfilme. Allerdings wiesen die zwischen Substrat und Primer enthfteten Bleche signifikant bessere (kleinere) T-Bend-Rissfreiheitskenn-werte auf.

In Abb. 2.12 sind die Delaminationshöhen aus den Tiefziehversuchen dargestellt. **Gute Umformbarkeit** wird dabei durch **niedrige Delaminationshöhen** repräsentiert. Keine der untersuchten Beschichtungen wies eine zufriedenstellend niedrige Delaminationshöhe von ≤ 20 mm auf. Für die acrylatbe-schichteten Bleche zeigte sich mit 28 bis 38 mm im Vergleich mit den polyesterbeschichteten Blechen (25 bis 31 mm) eine grössere Delaminationshöhe. Die Delaminationshöhen ergaben – in deutlich abgeschwächter Form – die gleichen Trends wie die zuvor dargestellten T-Bend-Rissbildungskennwerte. Allerdings war die Umformbarkeit der acrylatbeschichteten Bleche CQ32-763D und CQ32-765D im Tiefziehversuch nicht mehr unterscheidbar, da in beiden Fällen die maximale Delaminationshöhe von 38 mm erreicht wurde. Jene Be-schichtungen, deren Enthftung zwischen Substrat und Primer erfolgte (CQ32-765D und CQ32-773D), zeigten im Vergleich mit den Beschichtungen des gleichen Bindemitteltyps signifikant kleinere Delaminationshöhen.

Tabelle 2.4: Tiefgezogenen Näpfchen aus beschichteten Blechen mit unterschiedlichen Acrylat-Klarlacken vor (oben) und nach (unten) Wärmelagerung bei 120 °C für 15 min.






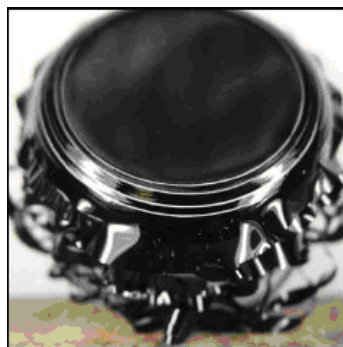






ACRYLATKLARLACKE		
CQ32-763D	CQ32-765D	CQ32-767D
<i>V O R W Ä R M E B E H A N D L U N G</i>		
		
Erscheinungsbild im Biegeradius: matt, rissig → <i>schlecht</i>	Erscheinungsbild im Biegeradius: glänzend → <i>gut</i>	Erscheinungsbild im Biegeradius: matt → <i>mittel</i>
<i>N A C H W Ä R M E B E H A N D L U N G</i>		
		
Erscheinungsbild im Biegeradius: glänzend, rissig → <i>schlecht</i>	Erscheinungsbild im Biegeradius: glänzend → <i>gut</i>	Erscheinungsbild im Biegeradius: glänzend, rissig → <i>schlecht</i>
Enthaftung zwischen Primer und Basecoat	Enthaftung zwischen Substrat und Primer	Enthaftung zwischen Primer und Basecoat

Tabelle 2.5:: Tiefgezogenen Näpfcchen aus beschichteten Blechen mit unterschiedlichen Polyester-Klarlacken vor (oben) und nach (unten) Wärmelagerung bei 120 °C für 15 min.

POLYESTERKLARLACKE		
CQ32-769D	CQ32-771D	CQ32-773D
<i>V O R W Ä R M E B E H A N D L U N G</i>		
		
Erscheinungsbild im Biegeradius: glänzend → <i>gut</i>	Erscheinungsbild im Biegeradius: glänzend → <i>gut</i>	Erscheinungsbild im Biegeradius: stark matt → <i>schlecht</i>
<i>N A C H W Ä R M E B E H A N D L U N G</i>		
		
Erscheinungsbild im Biegeradius: glänzend → <i>gut</i>	Erscheinungsbild im Biegeradius: glänzend → <i>gut</i>	Erscheinungsbild im Biegeradius: glänzend → <i>gut</i>
Enthaftung zwischen Primer und Basecoat	Enthaftung zwischen Primer und Basecoat	Enthaftung zwischen Substrat und Primer

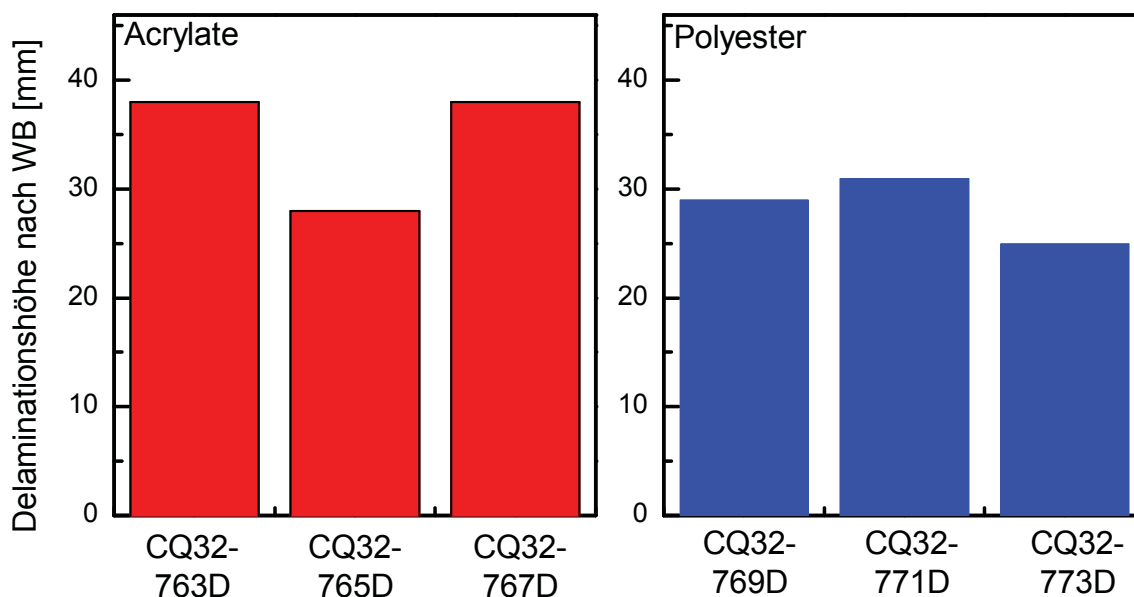


Abb. 2.12: Delaminationshöhe nach Wärmebehandlung am tiefgezogenen Nöpfchen mit unterschiedlicher äußerer Klarlackschicht.

2.4.3.2 Lackhaftung bandbeschichteter Bleche

Die Lackhaftung der beschichteten Bleche ist in den Abb. 2.13 und 2.14 dargestellt. **Gute** Haftung wird wieder durch **niedrige T-Bend-Werte** ($\leq 1,5 T$) repräsentiert. Bezüglich der T-Bend-Haftung (Abb. 2.13) lieferten die acrylatbeschichteten Bleche schlechtere Werte. Während bei den acrylatbeschichteten Blechen (wie auch in den Umformtests) die Enthftung zwischen Substrat und Primer mit besseren Kennwerten einherging, zeigte sich für die polyesterbeschichteten Proben ein deutlich anderes Verhalten. Für polyesterklarlackbeschichtete Bleche, die zwischen Primer und Decklack enthafteten war ein sehr gutes Haftungsvermögen feststellbar (0 T); für das zwischen Substrat und Primer enthaftende Blech wurde ein T-Bend-Haftungskennwert von 1 T ermittelt. Die Ergebnisse der Kratzhaftungsmessungen sind in Abb. 2.14 dargestellt. Im Gegensatz zu den zuvor präsentierten Ergebnissen aus den T-Bend- und Nöpfchentests werden **gute Haftungswerte** durch **hohe Kratzhaftungswerte** repräsentiert. Die Kratzhaftung lag im Bereich von 19 bis 32 N. Innerhalb der acrylatbeschichteten Bleche zeigten die Varianten mit besseren Umformbarkeits- und T-Bend-Haftungskennwerten hinsichtlich der Kratzhaftung schlechtere Ergebnisse. Für die Polyesterbeschichtungen, deren Kratzhaftung in einem engeren Bereich von 27 bis 31 N lag, war dieser Trend nicht ablesbar. Bezüglich

der Art der Enthftung verhielten sich die acrylat- und polyesterbeschichteten Bleche unterschiedlich. Im Gegensatz zu den Polyesterbeschichtungen zeigte sich für die Acrylatbeschichtungen eine deutlich geringere Kratzhaftung für die zwischen Substrat und Primer enthftende Variante.

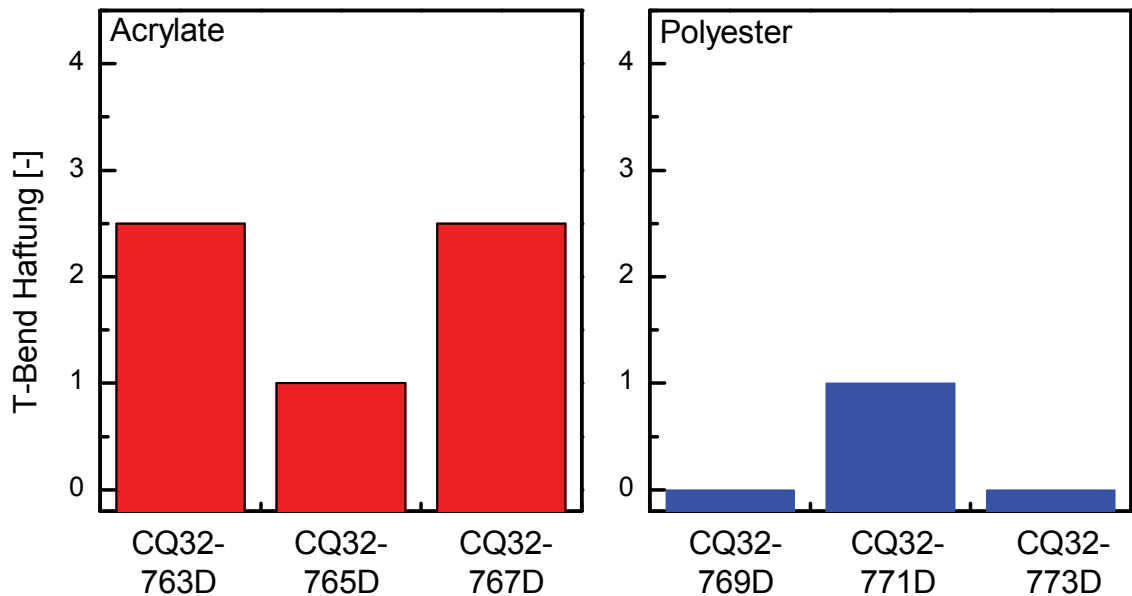


Abb. 2.13: T-Bend-Haftung bandbeschichteter Bleche mit unterschiedlicher äußerer Klarlackschicht.

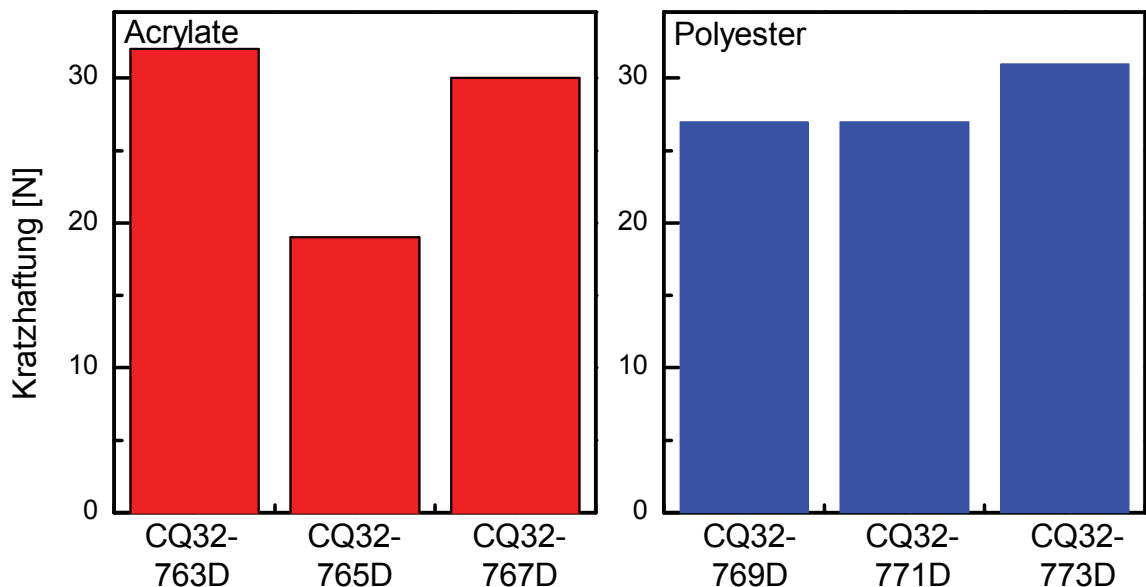


Abb. 2.14: Kratzhaftung bandbeschichteter Bleche mit unterschiedlicher äußerer Klarlackschicht.

2.4.4 Struktur/Eigenschafts-Korrelationen

Anhand der im Folgenden dargestellten Struktur/Eigenschafts-Korrelationen wurden in einem ersten Schritt Zusammenhänge zwischen strukturellen Parametern Molmasse und OH-Zahl bzw. deren Verhältnis $M_{\text{mol}}/n_{\text{OH}}$, den aus DMA-Untersuchungen ermittelten Kennwerten Glasübergangstemperatur T_G und Vernetzungsdichte v_c und der Umformbarkeit und Haftung der Beschichtungen erarbeitet. In einem zweiten Schritt erfolgte die Gegenüberstellung der Zugversuchskennwerte Bruchspannung und Bruchdehnung (σ_B , ε_B), Elastizitätsmodul $E_{23^\circ\text{C}}$ und elastischer Verzerrungsenergie mit den technologischen Kennwerten für Umformbarkeit und Haftung der Beschichtungen.

2.4.4.1 Zusammenhang zwischen werkstofflicher Struktur und technologischen Kennwerten

(a) Umformbarkeit

Für die **werkstofflichen Strukturparameter** Molmasse und OH-Zahl der untersuchten Beschichtungen war kein direkter Zusammenhang mit Umformbarkeitskennwerten feststellbar. Bezüglich der **Glasübergangstemperatur** T_G zeigten sich weder für die Acrylatbeschichtungen (T_G von 66 bis 110 °C) noch für die Polyestersysteme mit tendenziell niedrigerer T_G (57 bis 92 °C) signifikante Korrelationen mit Umformbarkeitskennwerten. In Abb. 2.15 ist die Auswirkung der **Vernetzungsdichte** v_c auf die Umformbarkeit (T-Bend-Rissfreiheit) dargestellt.

Es ergab sich für polyesterbeschichtete Bleche eine tendenzielle Verbesserung der Umformbarkeit im T-Bend-Test (und für den nicht explizit dargestellten Tiefziehversuch) mit zunehmender Vernetzungsdichte der Klarlackschicht. Acrylatbeschichtete Bleche zeigten diesen Zusammenhang nicht.

(b) Haftung

Im T-Bend-Test wiesen die acrylatbeschichteten Bleche mit Werten ≥ 1 T schlechtere Ergebnisse als die polyesterbeschichteten Bleche (≤ 1 T) auf, hinsichtlich der Kratzhaftung waren die beiden Bindemitteltypen jedoch nicht unterscheidbar (vgl. 2.4.3.2). Während die T-Bend-Haftung keine Abhängigkeit von der **werkstofflichen Struktur** (M_{mol} , n_{OH} , $M_{\text{mol}}/n_{\text{OH}}$) zeigte, ergaben sich für Beschichtungen mit höherer Molmasse bzw. geringere OH-Zahl tendenziell schlechtere Kratzhaftungswerte. Die deutlichste Abhängigkeit der Kratzhaftung

von der werkstofflichen Struktur ergab sich für die in Abb. 2.16 gezeigte Abnahme der Kratzhaftung mit steigendem Verhältnis aus Molmasse und OH-Zahl.

Hinsichtlich der **Glasübergangstemperatur bzw. Vernetzungsdichte** unterscheiden sich T-Bend-Haftung und Kratzhaftung deutlich. Während bezüglich der T-Bend-Haftung lediglich die Beschichtungen mit Glasübergangstemperaturen über 100 °C auffallend schlechte Werte (2,5 T) zeigten, ergab sich für jeden Bindemitteltyp eine in Abb. 2.17 dargestellte positive lineare Abhängigkeit der Kratzhaftung von der Glasübergangstemperatur. In analoger Weise wurde eine Korrelation zwischen Vernetzungsdichte und Glasübergangstemperatur erhalten.⁶

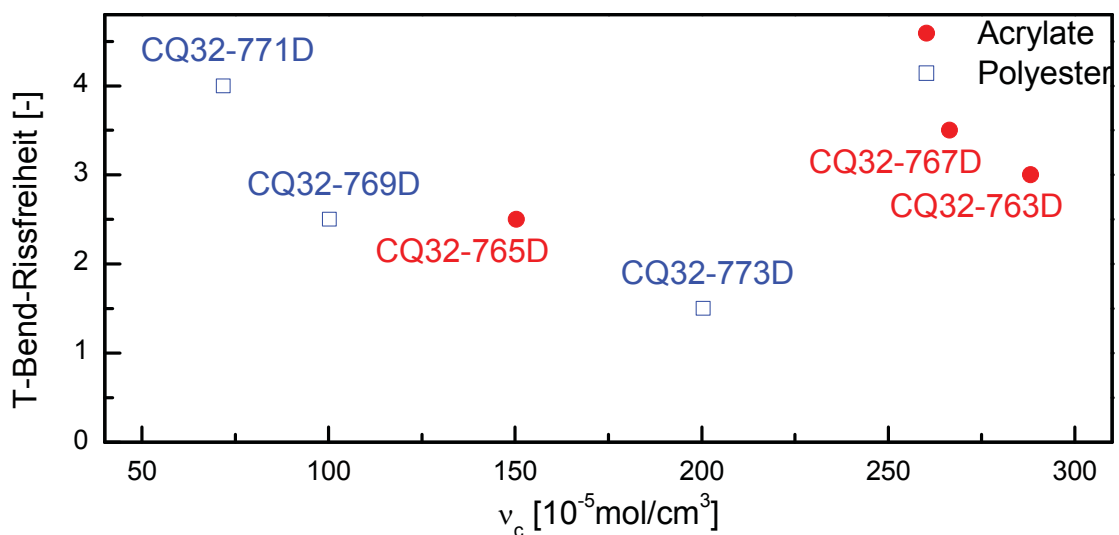


Abb. 2.15: T-Bend-Rissfreiheit bandbeschichteter Bleche mit unterschiedlicher äußerer Klarlackschicht als Funktion der Vernetzungsdichte des Klarlackes.

⁶ vgl. Anhang A3 Zusammenhang zwischen T_G und v_c (Buder-Stroisz nigg et al., 2008b)

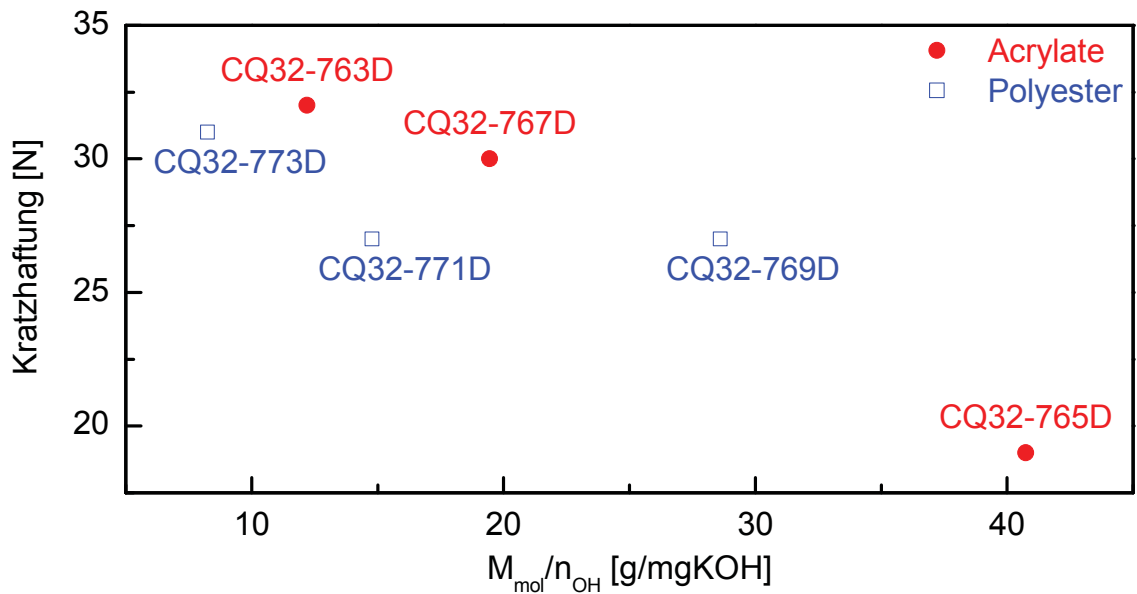


Abb. 2.16: Kratzhaftung bandbeschichteter Bleche mit unterschiedlicher äußerer Klarlackschicht als Funktion des Verhältnisses aus Molmasse und OH-Zahl ($M_{\text{mol}}/n_{\text{OH}}$) der Klarlackschicht.

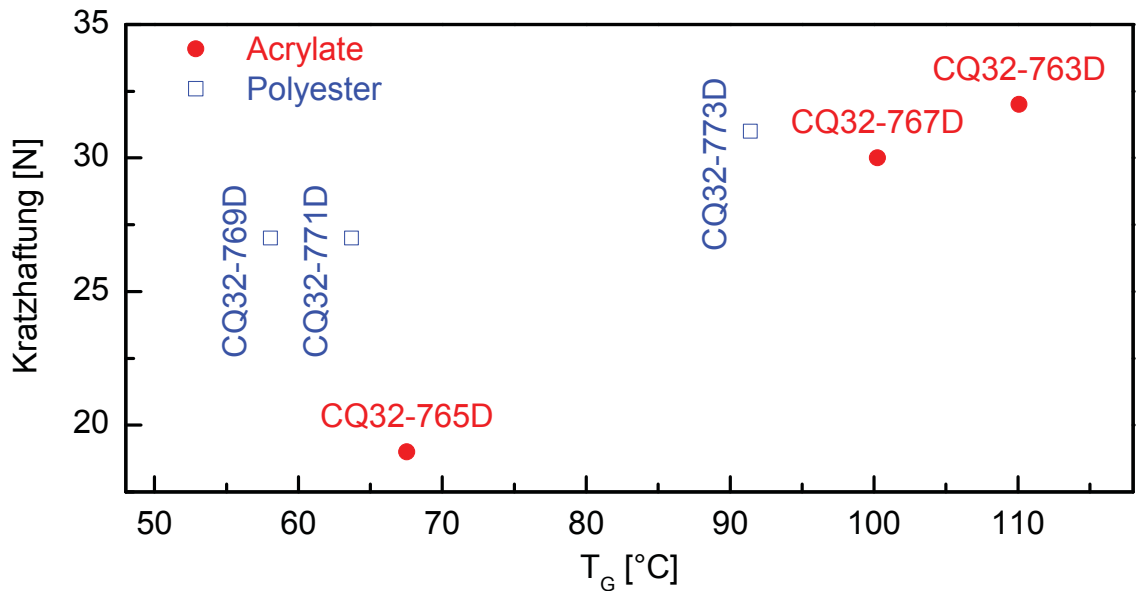


Abb. 2.17: Kratzhaftung bandbeschichteter Bleche mit unterschiedlicher äußerer Klarlackschicht als Funktion der Glasübergangstemperatur der Klarlackschicht.

2.4.4.2 Zusammenhang zwischen Zugversuchskennwerten und technologischen Kennwerten

(a) Umformbarkeit

In Abb. 2.18 sind die Zusammenhänge zwischen der Umformbarkeit beschichteter Bleche und den ultimativen Kennwerten der Klarlackschicht am Beispiel der T-Bend-Rissfreiheit (in guter Übereinstimmung mit der Delaminationshöhe aus den Tiefziehversuchen) dargestellt. Während sich für die Polyesterbeschichtungen mit Bruchspannungen ≤ 13 MPa eine lineare Verbesserung der T-Bend-Rissfreiheit mit zunehmender Bruchspannung ergab, war die Korrelation für die Acrylatbeschichtungen ($\sigma_B \geq 13$ MPa) weniger ausgeprägt (Abb. 2.18, links).⁷

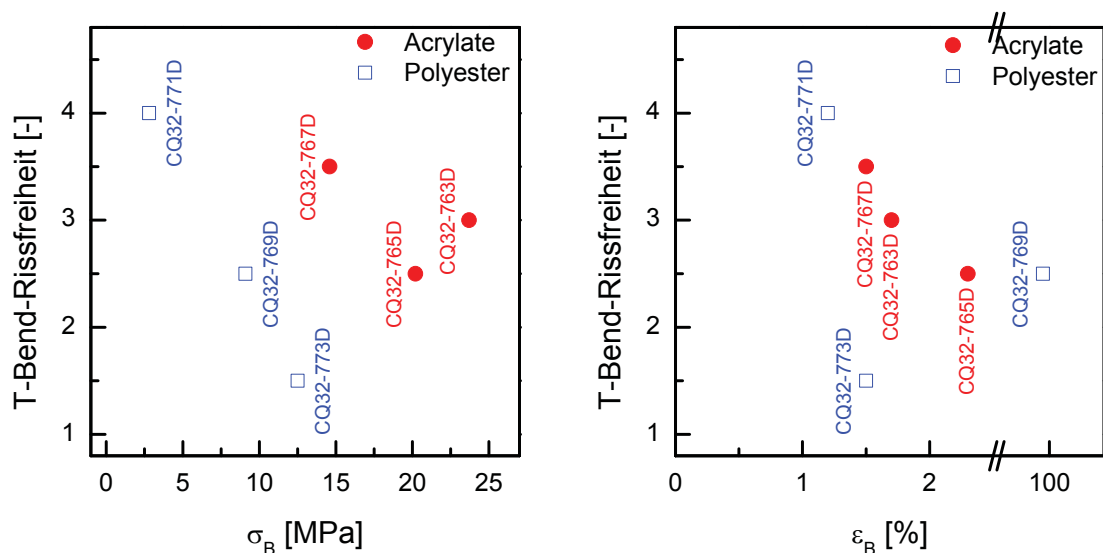


Abb. 2.18: T-Bend-Rissfreiheit bandbeschichteter Bleche mit unterschiedlicher äußerer Klarlackschicht als Funktion von Bruchspannung und Bruchdehnung der Klarlackschicht.

Zudem ist feststellbar, dass die T-Bend-Rissfreiheit nicht nur von der Bruchspannung abhängig ist sondern auch von der Art der Klarlackschicht (Acrylat oder Polyester). Was den Zusammenhang mit der Bruchdehnung betrifft, so war

⁷ Bedingt durch das vornehmlich spröde und näherungsweise lineare Werkstoffverhalten der freien Klarlackfilme ergaben sich für die nicht explizit angeführte Gegenüberstellung Elastizitätsmodul und Umformbarkeit äquivalente Zusammenhänge.

insbesondere zwischen 1 und 2 % Bruchdehnung eine deutliche Verbesserung der T-Bend-Rissfreiheit erkennbar. (Abb. 2.18, rechts).

Während Ueda et al. (2001) die elastische Verzerrungsenergie freier Decklackfilme mit der Umformbarkeit decklack-beschichteter Bleche gegenüberstellten, wurden in der vorliegenden Arbeit die mechanischen Eigenschaften spröder Klarlackfilme mit der Umformbarkeit von deck- und klarlack-beschichteten Blechen in Beziehung gesetzt. Die elastische Verzerrungsenergie lag für die untersuchten acrylatbasierten Klarlackfilme zwischen 0,118 und 0,186 mJ/m³ und für die Polyesterlackfilme zwischen 0,017 und 0,139 mJ/m³ (vgl. Anhang A4 (Buder-Stroisz nigg et al., 2008b))⁸. Die elastische Verzerrungsenergie der vornehmlich spröden Klarlackfilme war im Vergleich mit den von Ueda et al., 2001 untersuchten duktilen Decklackfilmen (Ueda et al., 2001) etwa eine Größenordnung niedriger. Die von Ueda et al., 2001 beschriebene Verbesserung der Umformbarkeit decklack-beschichteter Bleche bei geringerer elastischer Verzerrungsenergie der äußeren Lackschicht war im Rahmen der untersuchten Beschichtungssysteme nicht feststellbar. Der Zusammenhang zwischen der elastischen Verzerrungsenergie der äußeren Klarlackschicht und der Umformbarkeit von Blechen mit 4-Schichtsystemen (Buder-Stroisz nigg et al., 2005) wurde durch Erweiterung des Probenumfangs im Zuge dieser Arbeit nicht bestätigt.

(b) Haftung

Die Zusammenhänge zwischen T-Bend-Haftung und den ultimativen Kennwerten der Klarlackschicht sind in Abb. 2.19 dargestellt. Im Gegensatz zur Umformbarkeit unterschieden sich die polyesterbeschichteten Bleche bezüglich der im T-Bend-Test ermittelten Haftung durch ein besseres Verhalten (≤ 1 T) von den acrylatbeschichteten Blechen (≥ 1 T).

Dies korrelierte mit der Tatsache, dass die Polyesterlackfilme Bruchspannungen unter $\sigma_B = 13$ MPa bzw. Modulwerte unter $E_{23^\circ\text{C}} = 1000$ MPa aufwiesen, während die acrylatbasierenden Beschichtungen über diesen Werten lagen. Für die elastische Verzerrungsenergie ergab sich durch deren Modulabhängigkeit eine

⁸ Da die elastische Verzerrungsenergie maßgeblich vom Spannungsniveau und somit vom Elastizitätsmodul der Lackfilme abhängt, zeigten die acrylatbasierten Lackfilme mit höherem E-Modul höhere ESE-Werte (vgl. vgl Anhang A4).

bindemitteltyp-spezifische Tendenz zu besserer Haftung mit zunehmender elastischer Verzerrungsenergie (zunehmendem Modul). Zudem war tendenziell eine Verbesserung der T-Bend-Haftung (kleinere T-Bend-Werte) mit zunehmender Bruchdehnung zu beobachten (Abb. 2.19, rechts). Die **Kratzhaftung** zeigte keine eindeutigen Zusammenhänge mit den Zugversuchskennwerten der Klarlack-schicht.

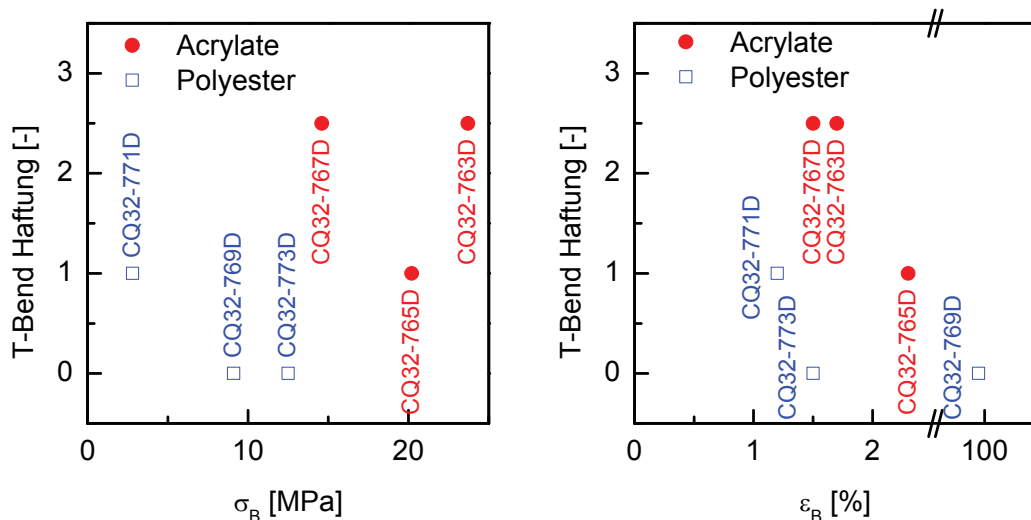


Abb. 2.19: T-Bend-Haftung bandbeschichteter Bleche mit unterschiedlicher äußerer Klarlackschicht als Funktion von Bruchspannung und Bruchdehnung der Klarlackschicht.

2.5 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

In Kapitel 2 „Eigenschaften freier Lackfilme und bandbeschichteter Bleche“ wurden thermisch vernetzende Lacksysteme auf Basis hydroxifunktionaler Polyester und Polyacrylate (Vernetzung auf Basis Melaminformaldehyd (MF), Diisocyanaten (Hexamethylendiisocyanat, HDI oder Isophorondiisocyanat IPDI) untersucht. Neben voroptimierten Primer-, Decklack- und Klarlackfilmen lag der Fokus auf der systematischen Variation von Bindemittel (8 Varianten), Vernetzungsmittel (2 Varianten) und Einbrennbedingungen (7 Varianten) von Klarlackfilmen, da diese als Grenzschicht zur Luft maßgeblich für das optische Erscheinungsbild der bandbeschichteten Bleche verantwortlich sind. Unter Prozessbedingungen (30 s bei 300 °C) und Laborbedingungen (10 bis 90 min bei 145 °C) wurden freie Lackfilme hergestellt und thermo-mechanisch (DMA: T_G , ν_c) und mechanisch (σ_B , ϵ_B , $E_{23^\circ C}$, ESE) charakterisiert. Bleche mit einem Beschicht-

ungsaufbau aus Primer, Decklack und 2 Klarlackschichten (6 Klarlackvarianten) wurden durch technologische Tests hinsichtlich Umformbarkeit und Haftung der Beschichtung charakterisiert und Korrelationen zwischen den Umform- und Haftungseigenschaften der Bleche und den strukturellen, thermo-mechanischen und mechanischen Eigenschaften freier Klarlackfilme erarbeitet.

Die Untersuchungen an Ein- und Zweischichtfilmen aus voroptimierten Lacksystemen ergaben für MF-vernetzte polyesterbasierte Decklackfilme und HDI-vernetzte Acrylatklarlackfilme Glasübergangstemperaturen von 50 bzw. 69 °C. Der Glasübergang der 2-Schichtfilme wurde vorrangig von der steiferen Lackschicht bestimmt. Klar separierte Verlustfaktormaxima für die beiden Schichten (Frank, 2006) waren nicht feststellbar. Bezüglich des Be- und Entlastungsverhaltens zeigten die Lackfilme aus voroptimierten Lacksystemen (Standardlacke) ein sehr unterschiedliches Verhalten. Während die Primer- und Klarlackfilme durchwegs spröde waren mit Bruchdehnungen unter 2 %, erwies sich der Decklackfilm als überaus duktil ($\epsilon_B \sim 200\%$). Im Zweischichtverbund war eine Stützwirkung ($\epsilon_B \sim 40\%$) für die spröden Primer- und Klarlackfilme beobachtbar. Das Deformationsverhalten von Zweischichtfilmen zeigte ein ausgeprägtes Maximum bei der Streckgrenze. Bei erhöhter Temperatur (100 °C) und damit oberhalb von T_G nahm die Verformbarkeit der bei Raumtemperatur spröden Lackfilme zu; für bei Raumtemperatur duktile Lackfilme sank die Bruchdehnung.

Neben Lackfilmen aus voroptimierten Lacksystemen wurde eine systematische Variation von Klarlackfilmen untersucht. Dabei zeigte die Variation des Vernetzungsmittels und der Einbrenndauer, dass die Vernetzungsdichten mit zunehmender Einbrenndauer bei Niedertemperatureinbrennung (145 °C) unabhängig vom Vernetzungsmittel anstiegen. Die Glasübergangstemperaturen erreichten ein Plateau von etwa 58 °C nach 40 min für HDI-vernetzte Polyesterklarlackfilme und von etwa 75 °C nach 20 min für IPDI-vernetzte Polyesterklarlackfilme. Die Glasübergangstemperaturniveaus waren vergleichbar mit Werten aus der prozessnahen Hochtemperatureinbrennung. Zur Abschätzung der Glasübergangstemperaturen spröder Lackfilme und applizierter Beschichtungen wurde eine dynamisch-mechanische Analyseverfahren im Penetrationsmodus entwickelt, implementiert und angewendet.

Bezüglich der mechanischen Eigenschaften zeigte sich für IPDI-vernetzte Polyesterklarlackfilme bereits ab einer Niedertemperatureinbrenndauer von 10 min ein sprödes Werkstoffverhalten mit höherem E-Modul, höherer Bruchspannung und niedrigerer Bruchdehnung. Für HDI-vernetzte Polyesterklarlackfilme war ein duktil-spröd-Übergang mit zunehmender Niedertemperatureinbrenndauer feststellbar.

Neben dem Vernetzungsmittel und der Einbrenndauer wurde in weiterer Folge eine systematische Variation des Klarlackbindemittels vorgenommen. Dabei ergaben sich für acrylatbasierende Klarlackfilme höhere Glasübergangstemperaturen und Vernetzungsdichten als für die polyesterbasierenden Filme. Für beide Bindemitteltypen waren materialspezifische, annähernd lineare Zusammenhänge zwischen Glasübergangstemperatur und Verhältnis aus Molmasse und OH-Zahl feststellbar. Auch die mechanischen Kennwerte Elastizitätsmodul und Zugfestigkeit korrelierten mit dem Verhältnis aus Molmasse und OH-Zahl. Für die untersuchten Klarlackvariationen war kein eindeutiger Zusammenhang zwischen elastischer Verzerrungsenergie und werkstofflicher Struktur beobachtbar.

Die untersuchten Lackformulierungen wurden teilweise zu bandbeschichteten Blechen weiterverarbeitet. Die technologische Charakterisierung der Bleche erfolgte mit Umformbarkeitsprüfmethoden und Haftungsprüfmethoden (T-Bend-Test, Näpftentest und Kratzhaftungstests). Bezüglich der Umformbarkeit im T-Bend-Test waren für die untersuchten Polyester- und Acrylatklarlackbeschichtungen keine signifikanten Unterschiede feststellbar. Lediglich eine Polyestervariante erreichte mit 1,5 T ausreichende Umformbarkeit. Während Näpftchenproben vorerst rissfrei blieben versagten alle Varianten nach einer anwendungsorientierten Wärmelagerung für 15 min bei 120 °C. Die Enthftung erfolgte vornehmlich zwischen Primer- und Decklackschicht. Je eine Acrylat- bzw. Polyesterbeschichtung enthaftete zwischen Substrat und Primerschicht. Betreffend Haftungsvermögen zeigten die Acrylatbeschichtungen signifikant schlechtere Eigenschaften als Polyesterbeschichtungen.

Aus den werkstofflich-strukturellen Kennwerten, den thermo-mechanischen und mechanischen Lackfilmkennwerten und den technologischen Kennwerten bandbeschichteter Bleche wurde versucht Korrelationen abzuleiten. Dabei ergaben sich

weder für die werkstoffliche Struktur noch für die Glasübergangstemperatur eindeutige Korrelationen mit Umformbarkeitskennwerten. Für die Polyesterbeschichtungen war eine tendenzielle Verbesserung der Umformbarkeit mit zunehmender Vernetzungsdichte der Klarlackschicht feststellbar. Hinsichtlich Korrelation der mechanischen Kennwerte mit Umformbarkeitskennwerten zeigten Acrylatbeschichtungen mit höheren Elastizitätsmodulwerten bessere Umformbarkeitskennwerte als die Polyesterbeschichtungen (niedrigerer Elastizitätsmodul). Für Acrylatbeschichtungen war eine Verbesserung mit zunehmender Bruchspannung feststellbar. Bei Polyesterbeschichtungen führten höhere Modul- bzw. Bruchspannungswerte zu einer verbesserten Umformbarkeit. Die T-Bend-Haftung der Acrylatbeschichtungen (höherer Modul) lag signifikant höher als für Polyesterbeschichtungen. Beschichtungen mit einer $T_G \geq 100^\circ\text{C}$ zeigten auffallend schlechte Werte. Hinsichtlich Kratzhaftung ergab sich sowohl für Acrylat- als auch Polyesterbeschichtungen eine Verbesserung mit zunehmender Glasübergangstemperatur bzw. Vernetzungsdichte. Die Zugversuchskennwerte korrelierten nicht mit der Kratzhaftung.

3 Erscheinungsbild und Topographie bandbeschichteter Bleche

3.1 Einleitung und Zielsetzung

Beim Einsatz fertig lackierter bandbeschichteter Bleche im Bereich der sichtbaren Fahrzeugkarosserie zählt neben der Umformbarkeit, der Haftung und der Robustheit der organischen Beschichtung das optische Erscheinungsbild des umgeformten Bleches zu den primären Eigenschaften (Journal für Oberflächentechnik, 2000; besser lackieren!, 2002a). Das **Erscheinungsbild** der Beschichtung wird durch mehrere Faktoren beeinflusst. Während der **Farbeindruck** vornehmlich durch die Pigmentierung der Decklackschicht (basecoat) bestimmt wird, hängt der **Glanzeindruck** vom Reflexionsvermögen der darüber liegenden äußeren Klarlackschicht ab, die die optische Grenzschicht zwischen Beschichtung und Luft darstellt (BYK-Gardner, 1999; Lex und Hentschel, 2000; Strauß, 2004). Darüber hinaus kommt insbesondere bei Automobilaußenhautteilen Störungen im Verlauf der Beschichtung („Orangenhaut“) eine besondere Bedeutung zu. Verlaufsstrukturen erzeugen durch gerichtete Reflexion

des einfallenden Lichtes in unterschiedliche Richtungen **wellige Strukturen** im „Spiegelbild“ der über die Lackoberfläche betrachteten Umgebung (Schene, 1989; Lex, 1992; Lex und Hentschel, 2000; Gruber, 2004). Die Verlaufsstrukturen sind in mäßiger Ausprägung typisch für konventionell gefertigte, spritzlackierte Karosserieteile; sie tragen zur Kaschierung lokaler Defekte bei. Auch im Fall der Substitution der Spritzlackierung durch den Einsatz bandbeschichteter Bleche ist keine absolut ebene Lackoberfläche anzustreben (Strauß, 2002). Ein weiterer wesentlicher Aspekt des Erscheinungsbildes ist die **Abbildungsschärfe** („distinctness of image“, **DOI**), die sich aus dem Zusammenspiel von Reflexionsvermögen und Welligkeit in unterschiedlichen lateralen Bereichen (**longwave** (LW) und **shortwave** (SW)) ergibt (Lex, 1992; Lex und Hentschel, 2000). Der DOI-Kennwert ist – neben der visuellen Beurteilung durch speziell geschulte und erfahrene Lackierspezialisten – derzeit Stand der Technik in der Beschreibung des optischen Erscheinungsbildes von Automobilaußenhautteilen (Strauß, 2002).

Bisherige Arbeiten zum Erscheinungsbild lackierter Oberflächen beschäftigten sich vornehmlich mit der Auswirkung äußerer Einflussfaktoren (z.B. Bewitterung und Verkratzung) auf den Glanz der Oberflächen (Bertrand-Lambotte et al., 2001; Klinke und Eisenbach, 2001; Osterhold und Glockner, 2001; Forschungsinstitut für Pigmente und Lacke e.V., 2003; Tahmassebi und Moradian, 2004). Zudem wurden material- und prozesstechnische Einflüsse (z.B. werkstofflicher Zusammensetzung, Lackierbedingungen) auf den Verlauf, die Topographie und das Erscheinungsbild der Beschichtung (Schene, 1989; Duivenvoorde et al., 2002) beschrieben. Während die Umformbarkeit beschichteter Bleche (pre-coated metal, PCM) hinsichtlich des Versagens der Beschichtung charakterisiert wurde (Ueda et al., 2001; Ueda et al., 2002a; Ueda et al., 2002b), fehlen bis dato systematische und umfassende Untersuchungen die sich auf die deformationsbedingte Veränderungen des Erscheinungsbildes konzentrieren. Insbesondere für hochwertige Lackierungen ist das Erscheinungsbild des umgeformten Bleches von besonderer Bedeutung (Strauß, 2002).

Die **Hauptzielsetzung** des vorliegenden Kapitels liegt daher in der Charakterisierung und Beschreibung des Erscheinungsbildes bandbeschichteter Bleche in Abhängigkeit von der werkstofflichen Zusammensetzung der Lacke, des Aufbaus

der Beschichtung und insbesondere der Umformbedingungen des Bleches. Im Gegensatz zu den zitierten Untersuchungen undeformierter Bleche hinsichtlich Kratzfestigkeit, Bewitterung und Einflüssen der werkstofflichen Zusammensetzung bzw. hinsichtlich des mechanischen Versagens deformierter beschichteter Bleche, liegt in diesem Kapitels der Fokus bei der Untersuchung der deformationsbedingten Topographie- und Erscheinungsbildveränderung beschichteter Stahlsubstrate. Während in vorangegangenen Veröffentlichungen (Vgl. Anhang A3 und A4; Buder-Stroisznigg et al., 2004; Buder-Stroisznigg et al., 2005; Gruber et al., 2006) bereits Teilaspekte diskutiert wurden, wird im Rahmen der Dissertation die Thematik umfassend behandelt. Nach einer Beschreibung der verwendeten Werkstoffe und Prüfkörper (Abschnitt 3.2) werden im Abschnitt 3.3 Untersuchungsmethoden zur Charakterisierung des Erscheinungsbildes beschrieben und diskutiert. Anhand dieser Methoden werden die Auswirkungen der verwendeten Blechsubstrate und des Lackschichtaufbaus auf deformationsbedingte Erscheinungsbildänderungen der beschichteten Stahlbleche untersucht (Abschnitt 3.4). Da die Topographie das Erscheinungsbild maßgeblich bestimmt, liegt in Abschnitt 3.5 der Fokus bei der Charakterisierung deformationsbedingter Topographieveränderungen. In Abschnitt 3.6 werden Korrelationen zwischen dem Erscheinungsbild und den Topographieparametern bandbeschichteter Bleche mit unterschiedlichem Umformgrad und unterschiedlicher Härte der äußeren Klarlack-schicht bestimmt und im Zusammenhang mit den Ergebnissen assoziierter akademischer Arbeiten im Rahmen des zugrundeliegenden Forschungsprojektes diskutiert.

3.2 Werkstoffe und Prüfkörper

Zur Erarbeitung der Einflüsse auf die deformationsbedingten Erscheinungsbild- und Topographieänderungen wurden die Einflussfaktoren Substrat, Beschichtungsaufbau und Härte der äußeren Klarlackschicht systematisch variiert. Dabei kamen 5 Stahlsubstrate und 5 Lackformulierungen zum Einsatz, die zu 24 Substrat/Schichtaufbau-Varianten mit je 5 Dehngraden verarbeitet wurden. In Tabelle 3.1 sind die verwendeten Stahlsubstrate mit Angaben zum Werkstoff, zur Bezeichnung und zur Topographie zusammengestellt. Beim Standard-Substrat handelte es sich um einen für coilcoating-Anwendungen typischen verzinkten

Weichstahl (DC 05 ZE 75/75 P). Ein ähnlicher Weichstahl (DC 06) kam für die Substratbezeichnungen 993 und 994 zum Einsatz, wobei das Substrat 993 eine glatte, und das texturierte Substrat 994 eine raue Oberfläche aufwies. Für Substrate 995 (HT600X FVZ140, glatt) und 996 (HT600T FVZ100, rau) kamen hochfeste Stähle mit unterschiedlicher Rauigkeit zum Einsatz.

Zur Beschichtung der Bleche wurden die in Kapitel 2 thermo-mechanisch charakterisierten **Lackformulierungen** herangezogen (s. Tabelle 3.2). Neben Funktion und Bezeichnung der Lacke sind die Molmasse M_{mol} und die Zahl der Hydroxylgruppen (OH-Zahl, n_{OH}) der eingesetzten Bindemittel, das Vernetzungsmittel (Härter) und die verwendeten Pigmente angegeben. Als **Primer** (p, CG21-7416) stand ein Lacksystem auf Polyesterbindemittelbasis zur Verfügung, das mit Hexamethylendiisocyanat (HDI) vernetzt wurde. Der Primer war mit Titandioxid (TiO_2) und Korrosionsschutzpigmenten pigmentiert und hinsichtlich optimaler Gesamteigenschaften additiviert. Beim **Decklack** (basecoat, b, CK43-9417) handelte es sich um ein mit Farbruß pigmentiertes, additiviertes und Malamin (MF) vernetzendes Polyestersystem. Der Standard-**Klarlack** (clearcoat, c_1 , CT73-0421) war ein schwach verzweigtes Polyacrylat, das additiviert und mit blockiertem Hexamethylendiisocyanat (HDI) vernetzt wurde. Zudem wurde durch die Vernetzung mit Isophorondiisocyanat (IPDI) eine härtere Variante des Standard-Klarlacks (c_2 , CT73-0420) formuliert. Für die HDI-vernetzte Standardformulierung (c_1) lag die Glasübergangstemperatur bei 69 °C, für die härtere IPDI-vernetzte Variante (c_2) bei etwa 100 °C. Die HDI-Variante wies bei Raumtemperatur eine geringere Eindringhärte ($\text{HM}_k = 145 \text{ N/mm}^2$) als die IPDI-Variante ($\text{HM}_k = 148 \text{ N/mm}^2$) auf. Tabelle 3.3 zeigt eine Übersicht der untersuchten Proben. Die Probenbezeichnung in den grau hinterlegten Feldern setzt sich aus der Substratbezeichnung und den im linken Bereich notierten Bezeichnungen der applizierten Schichten zusammen (u...unbeschichtet, p...Primer, b...Basecoat, c_1 ...Clearcoat (standard), c_2 ...Clearcoat (hart)).

Tabelle 3.1: Verwendete Stahlsubstrate mit Angaben zum Werkstoff, zur Bezeichnung und zur Topographie.

Werkstoff, Bezeichnung	Bezeichnung	Topographie
Weichstahl, DC 05 ZE 75/75 P	Standard	glatt
Weichstahl, DC 06 EVZ	993	glatt
Weichstahl, DC 06 EVZ	994	texturiert, rau
Hochfester Stahl, HT600X, FVZ100	995	glatt
Hochfester Stahl, HT600T, FVZ100	996	rau

Zur Aufklärung des **Schichtaufbaueinflusses** wurden unter prozessnahen Bedingungen im Labor der voestalpine Stahl GmbH null bis vier Lackschichten (u, p, b, C_1 , C_2) auf ausgewählte Substrate appliziert. Die Verwendung der Substrate 993, 994, 995 und 996 ermöglichte zudem die Aufklärung des **Substrateinflusses** sowie der Wechselwirkung zwischen Substrat und Schichtaufbau. Dazu wurden unbeschichtete Bleche (z.B. 993u), primer-beschichtete Bleche (z.B. 993p), primer/decklack-beschichtete Bleche (z.B. 993b), Bleche mit 1 Primer-, 1 Decklack- und 1 weichen Klarlackschicht (z.B. 993 C_1) sowie Bleche mit 1 Primer-, 1 Decklack- und 2 weichen Klarlackschichten (z.B. 996 C_1C_1) hergestellt. Für die Untersuchung der Auswirkungen der **Klarlackaußenschichthärte** wurden im Rahmen eines Anlagenversuchs bei der voestalpine Stahl GmbH (Linz, A) zwei volllackierte Coils des Standard-Substrats mit unterschiedlicher Klarlackaußenschichthärte an der Bandbeschichtungsanlage gefertigt. Primer-, Decklack- und die erste Klarlackschicht waren für beide Coils identisch. Während beim ersten Coil (Bezeichnung C_1C_1) für beide Klarlackschichten die HDI-vernetzte Standardformulierung zum Einsatz kam, wurde für die äußere Klarlackschicht des zweiten Coils die IPDI-vernetzte, härtere Variante der Standardformulierung verwendet (Bezeichnung C_1C_2).

Tabelle 3.2: Lacksysteme mit Angaben zur Funktion, zur Bezeichnung und zur Zusammensetzung.

Funktion, Lacknummer	Bezeichnung	Bindemittel (Typ, Komponenten und Eigenschaften)					Härter	Pigment
		Typ, Anteile	T _G [°C]	M _{mol} [g/mol]	n _{OH} [mg KOH/mol]	M _{mol} / n _{OH} [g/mg KOH]		
Primer, CG41-7416	p Polyester	100 %	67	15000	7	2143	HDI	TiO ₂ , Korrosions schutz
Decklack, CK43-9417	b Polyesterblend	61 %	0	3500- 4000	20	175-200	MF	Farbruß
		39 %	15-20	5000	15-20	333-250		
Klarlack, <i>(standard)</i> CT73-0421	c₁ Polyacrylat	100 %	44	1700	115	14,8	HDI	-
Klarlack, <i>(hart)</i> CT73-0420	c₂						IPDI	

Tabelle 3.3: Bandbeschichtete Bleche mit Angaben zum Schichtaufbau und zum Substrat, (u...unbeschichtet, p...Primer, b...Basecoat, c₁...Clearcoat (standard), c₂...Clearcoat (hart)).

Schichtaufbau					Substrat				
					993	994	995	996	Standard
					Weichstahl, glatt	Weichstahl, rau	Hochfester Stahl, glatt	Hochfester Stahl, rau	Weichstahl, glatt
u					993u ^{*L}	994u ^{*L}	995u ^{*L}	996u ^{*L}	
u	p				993p ^{*L}	994p ^{*L}	995p ^{*L}	996p ^{*L}	
u	p	b			993b ^{*L}	994b ^{*L}	995b ^{*L}	996b ^{*L}	
u	p	b	c ₁		993c ₁ ^{*L}	994c ₁ ^{*L}	995c ₁ ^{*L}	996c ₁ ^{*L}	
u	p	b	c ₁	c ₁	993c ₁ c ₁ ^{*L}	994c ₁ c ₁ ^{*L}	995c ₁ c ₁ ^{*L}	996c ₁ c ₁ ^{*L}	c ₁ c ₁ ^{*A}
u	p	b	c ₁	c ₂					c ₁ c ₂ ^{*A}

Probenherstellung: ^{*A} auf der Coil-Coating-Anlage, ^{*L} im Labor

Die beiden Schichtaufbauten unterschieden sich somit lediglich hinsichtlich der thermo-mechanischen Eigenschaften der äußeren Klarlackschicht. Die

hergestellten Bleche wurden zu Flachzugprüfkörper mit einer Breite von 50 mm und einer Länge von 200 mm weiterverarbeitet und um 3, 6, 9 und 12 % bei Raumtemperatur mit einer Prüfgeschwindigkeit von 10 mm/min verstreckt. An diesen Proben erfolgte eine umfassende Analyse deformationsbedingter Veränderungen der Oberflächenrauigkeit in unterschiedlichen lateralen Maßstäben.

3.3 Charakterisierungsmethoden und Kennwertermittlung

3.3.1 Erscheinungsbild

Zur **qualitativen Beurteilung des Erscheinungsbildes** wurden fotografische Aufnahmen der Bleche mittels Histogrammanalyse (HA) und Intensitätsprofilanalyse (IPA) vorgenommen. Diese neuartigen Methoden zur Charakterisierung des Erscheinungsbildes von Oberflächen wurden im Rahmen des zu Grunde liegenden Forschungsprojektes entwickelt und patentiert (Gruber et al., 2005).

In Abb. 3.1 ist der Messaufbau der HA dargestellt. Dabei wird über eine Apertur ein definierter Lichtspalt auf der Lackoberfläche abgebildet und mit einer Digitalkamera fotografiert. Schärfe bzw. Trübung und Verzerrungen des Hell/Dunkel-Überganges erlauben eine Beurteilung des Erscheinungsbildes. Neben der schematischen Darstellung des Aufbaus zeigt Abb. 3.1 Aufnahmen zweier Lackoberflächen. Die als schlecht einzustufende Oberfläche (rechts oben) zeigt einen breiten Hell/Dunkel-Übergang mit kontinuierlich verlaufenden Graustufen. Das senkrecht auf die Oberfläche einfallende Licht wird durch breite Streu-keulen diffus im Sensor der Kamera abgebildet. Im Gegensatz dazu zeigt das als gut einzustufende Erscheinungsbild (rechts unten) einen deutlich schärferen Hell/Dunkel-Übergang ohne kontinuierlich verlaufende Graustufen. Im Gegensatz zum schlechten Erscheinungsbild (oben) kommt es nicht zur Streuung. Vielmehr ist die Welligkeit des Bleches infolge der Variation der Reflexionswinkel feststellbar.

Während die HA auf Schärfe bzw. Trübung und Welligkeiten des Erscheinungsbildes fokussiert ist, liefert die in Abb. 3.2 dargestellte IPA Informationen zum Auflösungsvermögen der Oberflächen. Die Proben werden im rechten Winkel zu einem beleuchteten Strichmuster positioniert und die

Spiegelung des Musters in der Lackoberfläche fotografiert. Im beispielhaft angeführten schlechten Erscheinungsbild (rechts oben) sind die Linien mit geringstem Abstand über die gesamte Höhe des Bildausschnittes nicht unterscheidbar. Die von benachbarten stark reflektierenden Bereichen (weiße Bereiche zwischen den Linien) ausgehenden Streukeulen überlagern sich in der Abbildungsebene (Kamerasensor). Proben mit gutem Erscheinungsbild (rechts unten) zeigen klar erkennbare Kontrastunterschiede über die gesamte Höhe des Bildausschnitts.

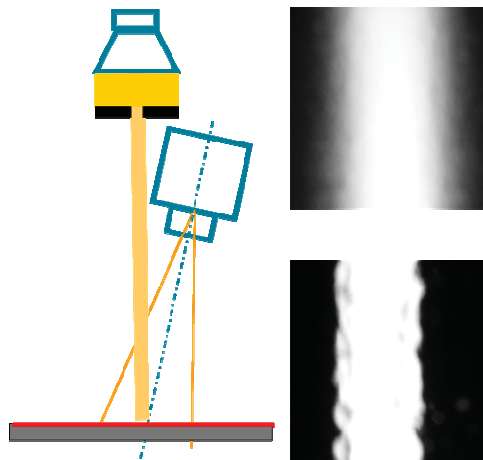


Abb. 3.1: Messaufbau der Histogrammanalyse (HA) mit fotografischen Aufnahmen von Blechen mit gutem (unten) und schlechtem (oben) Erscheinungsbild.

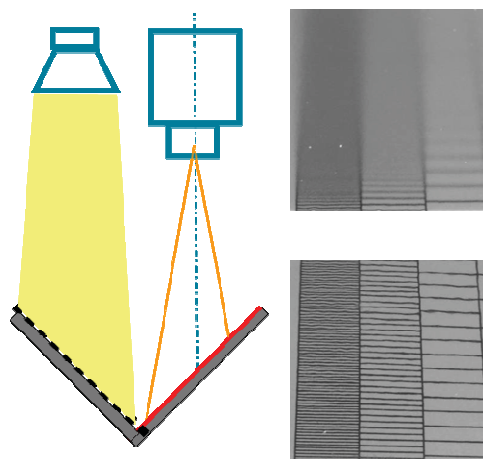


Abb. 3.2: Messaufbau der Intensitätsprofilanalyse (IPA) mit fotografischen Aufnahmen von Blechen mit gutem (unten) und schlechtem Abbildungsvermögen.

Die **quantitative Charakterisierung des Erscheinungsbildes** erfolgte einerseits durch Glanzmessungen und andererseits mit einem wave-scan® Mess-

gerät (Fa. BYK Gardner GmbH; Geretsried, D). In Abb. 3.3 ist die Funktionsweise er beiden Methoden gegenübergestellt. Während bei der Glanzmessung (s. Abb. 3.3, links) der Anteil gerichteter Reflexion unter definiertem Ein- bzw. Ausfallswinkel an **einem Punkt** der Probe bestimmt wird, charakterisieren wave-scan-Messungen das Reflexionsverhalten entlang **einer Linie** (s. Abb. 3.3, rechts). Das Prinzip der wave-scan-Messungen basiert auf Erkenntnissen aus der Dissertation von H. Schene (1989). Das Erscheinungsbild lackierter Bleche wird maßgeblich von der Variation der auftretenden Reflexionswinkel bestimmt. Beim Abtasten einer 100 mm langen Strecke wird die Reflexionswinkelvariation eines unter 60° einfallenden Lasers mit Hilfe einer CCD-Zeile erfasst und durch eine gleitende Filterung in 5 verschiedene laterale Welligkeitsbereiche (Wa, Wb, Wc, Wd, We) gesplittet. Liegt die reflektierende Fläche parallel zur Probenoberfläche erreicht die Intensität des reflektierten Lasers ein Maximum. Demzufolge liegen den lateralen wave-scan-Wellenlängen topographische Strukturen der doppelten Wellenlänge zu Grunde. Die untere und obere Grenzwellenlänge der wave-scan-Bereiche wurden in der vorliegenden Arbeit als $\lambda_{\min,T}$ und $\lambda_{\max,T}$ bezeichnet. Über eine weitere Laser/Sensor-Kombination wird mit Hilfe einer ringförmigen Blende die Breite der Streukeule des reflektierten Lasers analysiert und als Dullness (du) ausgegeben. Die Dullness erfasst Strukturen mit Wellenlängen unter 0,1 mm (BYK-Gardner, 1999; Lex und Hentschel, 2000).

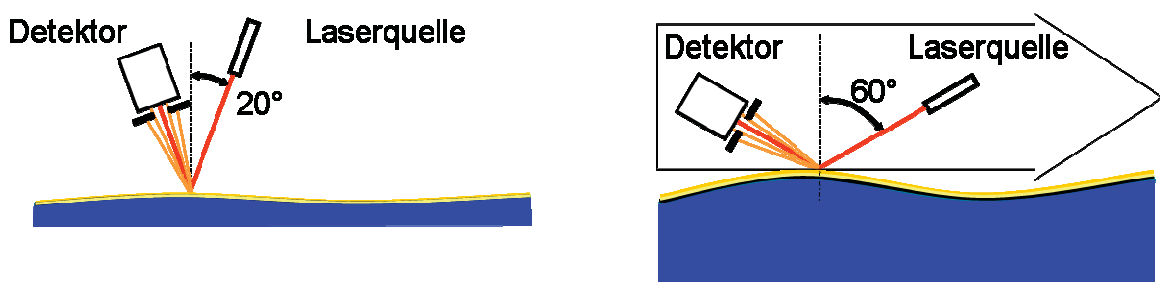


Abb. 3.3: Messprinzip der Glanzmessung (links) und der wave-scan-Methode (rechts).

In Tabelle 3.4 sind die lateralen Bereiche sowie die entsprechenden Grenzwellenlängen der topographischen Strukturen $\lambda_{\min,T}$ und $\lambda_{\max,T}$ der wave-scan-Parameter dullness (du), Wa, Wb, Wc, Wd und We angeführt. Dem „shortwave“-Bereich (SW) werden vornehmlich Welligkeiten des Bereichs Wb (0,3 mm-1 mm) zugeordnet, der „longwave“-Bereich (LW) wird durch die Bereiche Wc (1 mm-

3 mm) bis W_e (3 mm-10 mm) bestimmt. Zudem liefert die Auswerte-Software den integralen Parameter Distinctness of Image (DOI), der als Funktion der spektralen wave-scan-Intensitäten du , W_a und W_b , laut Herstellerangaben mit der subjektiven Beurteilung des Erscheinungsbildes korreliert (BYK-Gardner, 1999). In der vorliegenden Arbeit wurde der DOI als maßgeblicher Erscheinungsbildkennwert herangezogen.

Tabelle 3.4: Laterale Ausdehnung der mittels wave-scan bestimmten Parameter.

Lateraler Bereich	< 0,1 mm	0,1 mm-0,3 mm	0,3 mm-1 mm	1 mm-3 mm	3 mm-10 mm	10 mm-30 mm
$\lambda_{\min,T}$		0,2 mm	0,6 mm	2 mm	6 mm	20 mm
$\lambda_{\max,T}$	0,2 mm	0,6 mm	2 mm	6 mm	20 mm	60 mm
wave-scan-Parameter	du	W_a	W_b	W_c	W_d	W_e
			SW	LW		
	Distinctness of Image (DOI)					

3.3.2 Topographie

Für die Charakterisierung der Topographie kam ein Weißlichtkonfokalmikroskop (KM) mit chromatisch kodiertem Sensor des Typs FRT (Fries Research & Technology, Bergisch Gladbach, D) zum Einsatz. Die laterale physikalische Auflösung liegt bei 2 μm . Die Seitenlängen der quadratischen Topographiebilder wurden mit 100, 300, 1.000, 3.000 und 10.000 μm auf Basis der im Folgenden angeführten Überlegungen festgelegt.

Industrielle Erfahrungen zeigten, dass das visuelle Erscheinungsbild bandbeschichteter Bleche einer deformationsbedingten Verschlechterung unterliegt. Die Abbildungsgüte (Distinctness of Image, DOI) sinkt bereits bei geringer Verstreckung signifikant (Strauß, 2002). Hauptverantwortlich dafür ist die Veränderung der relativen wave-scan-Intensitäten in den kurzwelligen Bereichen (Brandstätter, 2005; Brandstätter, 2006). Zudem ist aus der Literatur bekannt, dass das Erscheinungsbild von Oberflächen durch topographische Strukturen und Mikrostrukturen beeinflusst wird (Schene, 1989; Lex und Hentschel, 2000;

McKnight et al., 2001; Sung et al., 2001; Nadal und Thompson, 2001). Demzufolge wurden im ersten Ansatz Topographiebilder von ausgewählten unverstreckten bzw. verstreckten, beschichteten Blechen in entsprechenden lateralen Maßstäben generiert.

Tabelle 3.5 zeigt, basierend auf den Abmessungen der Bilder sowie der Geräteauflösung, die Herleitung der beobachtbaren lateralen Grenzwellenlängen und die daraus folgende Zuordnung der Topographiebilder zu den mittels wave-scan bestimmten Kennwerten. Die theoretische Auflösung (a_t) ist durch die physikalische Auflösung des Messgerätes (a_p) begrenzt. Aus der daraus folgenden verfügbaren Auflösung (a_v) ergibt sich die untere Grenze der beobachtbaren lateralen Welligkeit $\lambda_{\min,v} = 2 \cdot a_v$. Die quantitative Auswertung der Bilder erfordert eine Glättung der Bilder durch Mittelwertbildung über 3 bis 5 benachbarte Bildpunkte, wodurch sich die Auflösung der geglätteten Bilder a_g im Mittel um den Glättungsfaktor $G = 4$ verschlechtert. Die beobachtbare minimale laterale Wellenlänge liegt somit bei $\lambda_{\min} = 2 \cdot a_g$. Die beobachtbare maximale Wellenlänge ergibt sich mit $\lambda_{\max} = 0,5 \cdot s$ aus der Bildgröße.

Der untere Bereich der Tabelle 3.5 zeigt, basierend auf den minimalen und maximalen beobachtbaren lateralen Wellenlängen, die Abdeckung der wave-scan-Bereiche durch die unterschiedlichen Bildgrößen. Für die lateralen Grenzen der wave-scan-Bereiche wurden die topographischen Grenzwellenlängen $\lambda_{\min,T}$ und $\lambda_{\max,T}$ herangezogen, um eine korrekte Zuordnung zu den Topographiebildern zu ermöglichen. Dementsprechend werden dullnessrelevante Strukturen von Bildern mit 100 bis 3.000 μm Seitenlänge teilweise erfasst. Während 100 μm -Bilder Strukturen zwischen 16 und 50 μm abbilden, sind **du-relevante Strukturen zum Großteil in 300 μm -Bildern** beobachtbar. 1000 μm -Bilder sind durch die obere Grenzwellenlänge von 500 μm hingegen eher für Wa relevant. Die wave-scan-Bereiche Wa ($\equiv \lambda_T = 200 - 600 \mu\text{m}$) bzw. Wb ($\equiv \lambda_T = 600 - 2.000 \mu\text{m}$) sind durch weißlichtkonfokalmikroskopische Aufnahmen mit einer Seitenlänge von 1.000 μm bis 10.000 μm erfassbar. **Wa-relevante Strukturen** sind in 300 μm -Bildern nur teilweise, mit 1.000 μm - und 3.000 μm -Bildern jedoch zur Gänze abbildbar.

Tabelle 3.5: Messmethoden zur Charakterisierung der Topographie und deren Zuordnung zu DOI-relevanten Strukturgrößen auf Basis der Grenzen der beobachtbaren lateralen Strukturgrößen (Bilder ausgewertet für: Variation der Bildgröße (**G**), Variation von Substrat und Schichtaufbau (**S**), Erarbeitung von Erscheinungsbild/Topographie-Korrelation (**K**)).

		<u>Konfokalmikroskopie</u>						
Physikalische Auflösung [μm]	a_p :	2						
Seitenlänge der Bilder [μm]	s	100	300	1.000	3.000	10.000		
Punkte je Seite	N	300	300	300	300	300		
Theoretische Auflösung [μm]	$a_t = s / N$	0,33	1	3,33	10	33,3		
Verfügbare Auflösung [μm]	$a_v = \max(a_t, a_p)$	2	2	3,33	10	33,3		
Verfügbare Punkte	$N_v = s / a_v$	50	150	300	300	300		
Minimale verfügbare Wellenlänge [μm]	$\lambda_{min,v} = 2 \cdot a_v$	4	4	6,67	20	66,7		
Punkte nach Glättung um Faktor $G=4$	$N_g = N_v / G$	12,5	37,5	75	75	75		
Auflösung, nach Glättung [μm]	$a_g = s / N_g$	8	8	13,3	40	133		
Minimale Wellenlänge [μm]	$\lambda_{min} = 2 \cdot a_g$	16	16	26,7	80	267		
Maximale Wellenlänge [μm]	$\lambda_{max} = 0,5 \cdot s$	50	150	500	1 500	5.000		
		Grenzwellenlängen [μm]		Ausgewertet zur Untersuchung von(*)				
		$\lambda_{min,T}$	$\lambda_{max,T}$		SGK	-	SGK	SGK
Erfasster wave-scan-Bereich	du		200	DOI				
	Wa	200	600					
	Wb	600	2.000					
	Wc	2.000	6.000					
	Wd	6.000	20.000					
	We	20.000	60.000					

Entsprechend λ_{min} werden in **3.000 μm -Bildern** Welligkeiten stärker als du-relevante Rauigkeiten abgebildet. Analog dazu werden **Wb-relevante Strukturen** (erfasst durch 3.000 bis 10.000 μm Seitenlänge) in **10.000 μm -Bildern** am besten erfasst. Die nicht in die DOI-Berechnung eingehenden

Strukturen über 1.000 μm Wellenlänge bilden sich teilweise in Bildgrößen $\geq 3.000 \mu\text{m}$ ab. Die in Tabelle 3.5 grün hinterlegten Bereiche indizieren die Abdeckung der DOI-Bereiche durch die in der vorliegenden Dissertation diskutierten erscheinungsbildrelevanten Bildgrößen. Die erscheinungsbildrelevanten, aber nicht gesondert diskutierte 1.000 μm -Bilder sind durch eine rötliche Schattierung gekennzeichnet.

Bei der Aufklärung erscheinungsbildrelevanter deformationsbedingter Topographieveränderungen wurden unter Verwendung von 300 μm - und 3.000 μm -Bildern sowohl DOI-relevante Strukturen (d_u , W_a , W_b) als auch wellige Strukturen (W_b , W_c , 10.000 μm -Bilder) berücksichtigt. Der Fokus lag dabei auf Beschreibung der Einflüsse von Blechsubstrat und Lackschichtaufbau (**S**), des Einflusses der Bildgröße (**G**) sowie der Erarbeitung von Erscheinungsbild/Topographie-Korrelationen (**K**).

Für die **quantitative Auswertung** der Topographiebilder wurden 2 unterschiedliche Ansätze gewählt. Zum einen wurde auf eine Glättung der Bilder weitestgehend verzichtet und lediglich Messartefakte wie Spitzen oder ungültige Messwerte aus den Topographiebildern entfernt um sehr feine d_u -relevante Strukturen zu erfassen.

Genormte Kennwerte, wie die gemittelte Rautiefe R_z , der arithmetische Mittenrauwert R_a oder der quadratische Mittenrauwert R_q (σ_{RMS} , Root Mean Square Roughness) implizieren eine Glättung der Oberfläche. Demzufolge kam der in den artefakt-bereinigten Bildern auftretende **maximal Höhenunterschied** Δz als Kennwert zum Einsatz. Zum anderen wurde die mittelnde **RMS-Rauhigkeit** σ_{RMS} als vertikaler Topographiekennwert herangezogen. Die Bestimmung von σ_{RMS} erfolgte durch die Berechnung und Auswertung der Höhen/Höhen-Korrelationsfunktion $C(x) = \frac{[z(x_0 + x) - \bar{z}][z(x_0) - \bar{z}]}$ der Topographiebilder. Die Korrelationsfunktion zufallsverteilter Daten beschreibt die generelle Abhängigkeit der Datenwerte an einem bestimmten Ortspunkt von den Werten an einem anderen Ortspunkt, basierend auf den Messungen von Profillinien. Abbildung 3.4 veranschaulicht die Auswertung einer Profillinie mit Hilfe der Höhen/Höhen-Korrelationsfunktion. $C(x)$ liefert, neben dem vertikalen

Topographiekennwert σ_{RMS} (entsprechend $\sigma^2 = C(0)$), einen Kennwert für die laterale Ausdehnung der Strukturen. Diese **laterale Korrelationslänge** ξ (entsprechend $C(\xi) = \sigma^2/e$) ist ein Maß für die Ausdehnung der Bereiche, in denen die Höhenwerte des untersuchten Profile mit einander korrelieren (Yang et al., 1993; Haas, 1999; Teichert et al., 2002). Da die Berechnung der Höhen/Höhen-Korrelationsfunktion zeilenweise erfolgt, bietet sich Möglichkeit einer richtungsabhängigen Auswertung. Im Rahmen einer assoziierten Studienarbeit (Kicker, 2008) wurde die Richtungsabhängigkeit vertikaler (σ) und lateraler (ξ) Topographiekennwerte beschichteter Bleche untersucht. Dabei ergab sich einerseits eine gute Übereinstimmung zwischen dem quadratischen Mittenrauwert R_q (DIN 4768) und der quer zur Deformationsrichtung bestimmten Rauigkeit σ_x . Mit zunehmenden quer zur Zugrichtung bestimmten Kennwerten σ_x und ξ_x mündeten die in Zugrichtung bestimmten Kennwerte σ_y und ξ_y in ein Plateau. Des Weiteren war für Spiegelungen an volllackierten Oberflächen ein signifikant höheres Ausmaß an Verzerrungen und Trübungen quer zur Zugrichtung beobachtbar. Demzufolge werden in der vorliegenden Dissertation die quer zur Zugrichtung bestimmten Kennwerte σ_x und ξ_x dargestellt und diskutiert. Um die auf den untersuchten Oberflächen auftretenden Steigungen zu quantifizieren wurde als Steigungskennwert der Quotient σ_x/ξ_x herangezogen. Dabei wurden die Einzelwerte $\sigma_{x,i}/\xi_{x,i}$ aus 4 Messungen ins Verhältnis gesetzt und gemittelt.

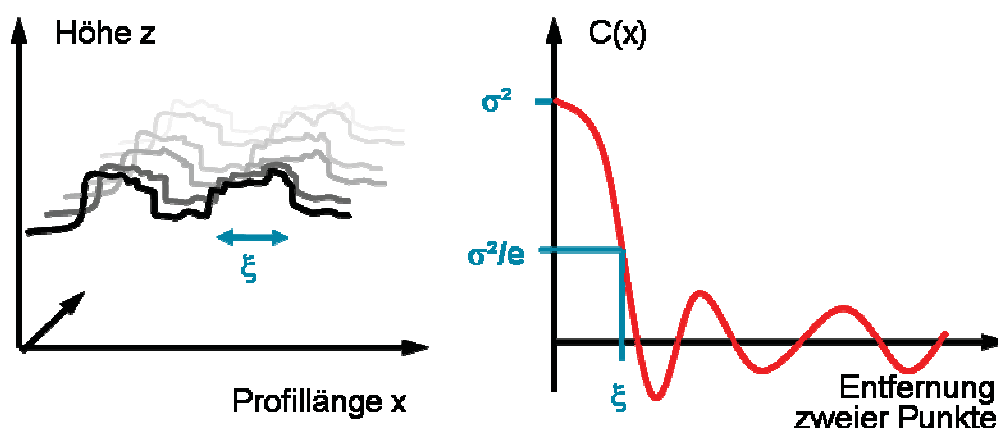


Abb. 3.4: Darstellung von schematischen Profillinien (links), einer repräsentativen Höhen/Höhen-Korrelationsfunktion (rechts) und daraus abgeleiteten Topographiekennwerten (σ , ξ).

3.4 Deformationsbedingte Erscheinungsbildänderung bandbeschichteter Bleche

Im Folgenden wird der Einfluss von Schichtaufbau und Substrat auf die deformationsbedingten Erscheinungsbildänderungen beschichteter Bleche am Beispiel ausgewählter Proben dargelegt. Da das Erscheinungsbild unbeschichteter (u) und primer-beschichteter (p) Bleche nicht von Relevanz ist, werden decklack-beschichtete Bleche (b) sowie 3- und 4-Schichtaufbauten (c_1 , c_1c_1) beschrieben und diskutiert. Aus den 4, im Rahmen der Substratvariation untersuchten Blechen (993-996) wurden mit 993 (Weichstahl, glatt) und 996 (hochfester Stahl, rau) die beiden Extrema zur Darstellung der Ergebnisse herangezogen. Der Deformationseinfluss (0, 3, 6, 9, 12 %) ist durch den Vergleich unverstreckter und 12 %-verstreckter Bleche hinreichend beschreibbar.

Zur qualitativen Beurteilung sind in Tabelle 3.6 und Tabelle 3.7 fotografische Aufnahmen der untersuchten Bleche dargestellt. Tabelle 3.6 zeigt Digitalaufnahmen von Lackoberflächen, auf die analog zur Histogrammanalyse ein Hell/Dunkel-Übergang projiziert wurde, dessen Schärfe und Verzerrung die Beurteilung des Erscheinungsbildes erlaubt. Links ist das Erscheinungsbild der beschichteten glatten Substrate (993) dargestellt; die rechte Seite zeigt das Erscheinungsbild rauher Substrate (996). Für undeformierte **decklack-beschichtete** (b) war für beide Substrate (993b-0 % und 996b-0 %) ein gleitender, breiter Hell/Dunkel-Übergang in vergleichbarer Ausprägung beobachtbar. Die deformationsbedingte Erscheinungsbildverschlechterung führte unabhängig von der Ausgangsrauigkeit der Substrate zu einer vollkommenen Auflösung der abzubildenden Apertur; die Grauwerte der Bilder zeigten eine nahezu gleichförmige Verteilung über den gesamten Bildausschnitt (993b-12 % und 996b-12 %). Unverstreckte Bleche mit **einer Decklack- und einer Klarlack-schicht** (c_1) zeigten signifikant bessere Abbildungen des Lichtspaltes (993 c_1 -0 % und 996 c_1 -0 %). Der Hell/Dunkel-Übergang war deutlich ausgeprägt, die Oberflächen zeigten aber nicht die für Automobilkarosserien erwünschten, leicht welligen Verzerrungen des Abbildes. Die Verstreckung bewirkte bei beiden Substraten eine Verschlechterung des Erscheinungsbildes, geringfügig über dem Niveau unverstreckter, decklack-beschichteter (b) Bleche. Im Hell/Dunkel-

Übergang sind fleckige Strukturen erkennbar, die auf das Vorhandensein von Welligkeiten mit einigen mm lateraler Ausdehnung hindeuteten (993_{c₁}-12 % und 996_{c₁}-12 %). Die Applikation von **einer Decklack- und zwei Klarlack-schichten** (c₁c₁) führte bei unverstreckten Substraten zu einem geringfügig schärferen Hell/Dunkel-Übergang. Während es beim glatten Substrat (993_{c₁c₁}-0 %) zur Ausprägung der erwünschten welligen Verzerrungen kam, war am rauen Substrat (996_{c₁c₁}-0 %) keine Welligkeit beobachtbar. Die Verstreckung der volllackierten Bleche (993_{c₁c₁}-12 % und 996_{c₁c₁}-12 %) hatte – im Vergleich mit dem 3-Schichtaufbau (993_{c₁}-12 % und 996_{c₁}-12 %) – bei beiden Substraten geringfügig prägnantere Hell/Dunkel-Übergänge zur Folge. Beide Substrate zeigten wellige Strukturen innerhalb des Hell/Dunkel-Überganges, wobei diese im Fall des glatten Substrates stärker ausgeprägt waren als beim rauen Substrat.

Tabelle 3.7 zeigt Digitalaufnahmen der Lackoberflächen in denen sich ein im rechten Winkel zur Probe positioniertes Linienmuster spiegelte (IPA). Ein gutes Abbildungsvermögen der Oberfläche zeichnet sich dabei durch einen großen Bereich differenzierbarer Linien aus. Die unverstreckten **decklack-beschichteten** Substrate (993b-0 % und 996b-0 %) unterschieden sich geringfügig in ihrer Fähigkeit das reflektierte Strichmuster abzubilden. Während sich beim glatten Substrat (993b-0 %) die untersten Linien des mittleren Strichmuster deutlich unterschieden, war beim rauen Substrat (996b-0 %) ein geringfügig schlechterer Kontrast feststellbar. Für 12 % verstreckte decklack-beschichtete Bleche (993b-12 % und 996b-12 %) zeigte sich kein signifikanter substratspezifischer Unterschied. Das Abbildungsvermögen der unverstreckten **Decklack/Klarlack-beschichteten** Bleche war für beide Substrate gleichermaßen gut; das Linienmuster wurde in seiner vollen Höhe ohne ein Überlappen der Einzellinien abgebildet. (993_{c₁}-0 % und 996_{c₁}-0 %). Die deformationsbedingte Erscheinungsbildverschlechterung war beim rauen Substrat geringfügig stärker ausgeprägt; das Überlappen der Einzellinien trat bei kleinerem Abstand zum Probenrand ein (993_c-12 % und 996_c-12 %). Unverstreckte volllackierte Bleche zeigten im Fall des glatten Substrates (wie auch in HA-Bildern, Tabelle 3.6) eine stärker ausgeprägte Welligkeit der Abbildung (993_{c₁c₁}-0 % und 996_{c₁c₁}-0 %); nichts desto trotz wurde das Linienmuster in beiden Fällen ohne Überlappungen abgebildet.

Tabelle 3.6: Erscheinungsbild (Abbildungsvermögen eines Hell/Dunkel-Übergangs, HA) decklack-beschichteter (b) und decklack/klarlack-beschichteter (C₁, C₁C₁), unverstreckter und verstreckter (12 %) Bleche mit unterschiedlicher Ausgangsrauigkeit (993, 996); die Seitenlänge des Bildausschnittes beträgt 20 mm.

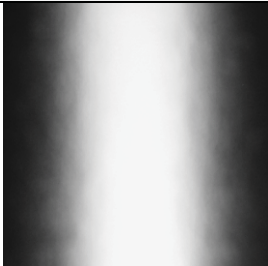

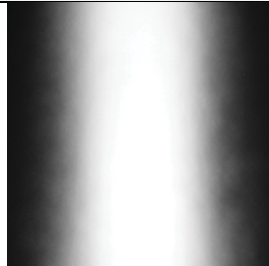
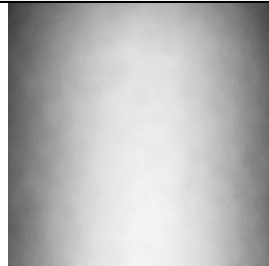
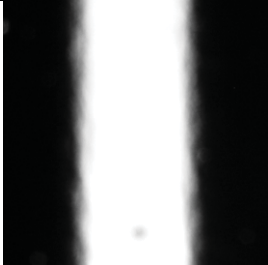
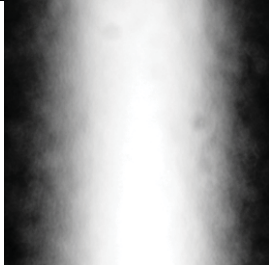

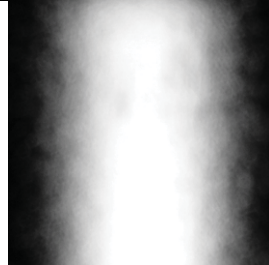
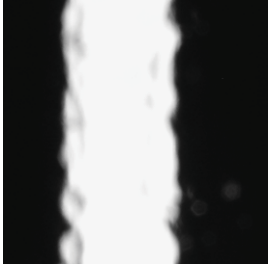
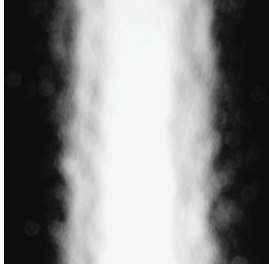
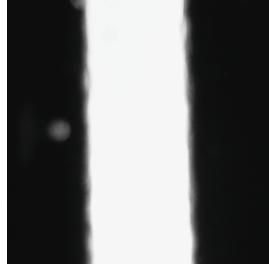
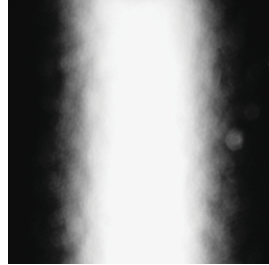
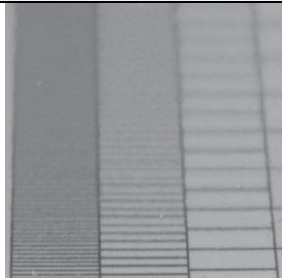
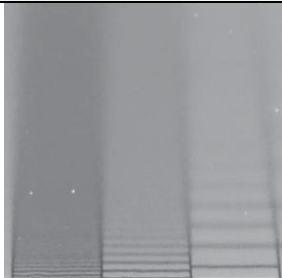
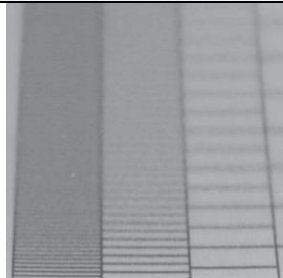
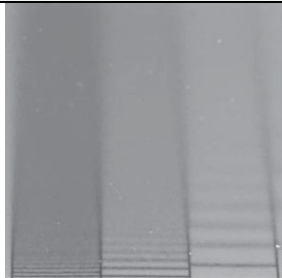
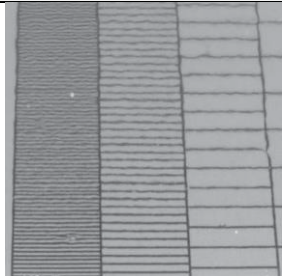
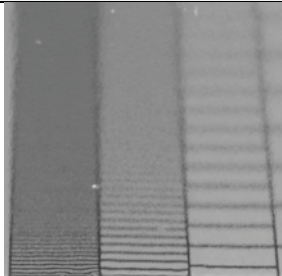
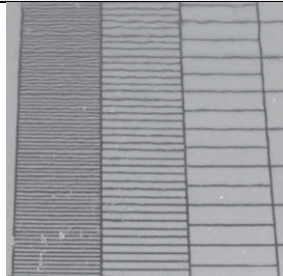
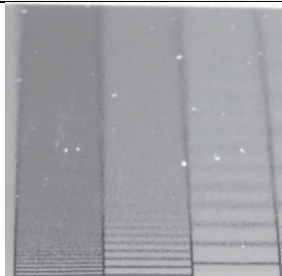
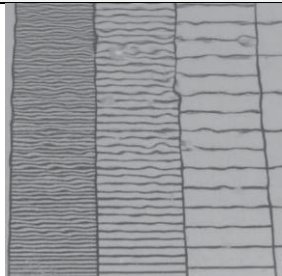
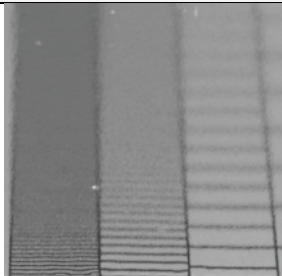
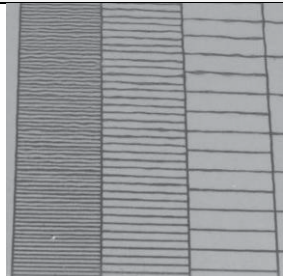
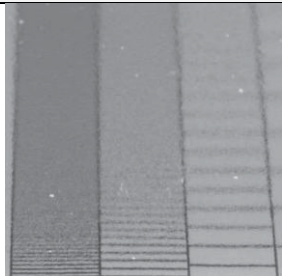
Glattes Substrat (993)		Rauhes Substrat (996)	
0 %	12 %	0 %	12 %
993b-0 %	993b-12 %	996b-0 %	996b-12 %
			
993C ₁ -0 %	993C ₁ -12 %	996C ₁ -0 %	996C ₁ -12 %
			
993C ₁ C ₁ -0 %	993C ₁ C ₁ -12 %	996C ₁ C ₁ -0 %	996C ₁ C ₁ -12 %
			

Tabelle 3.7: Erscheinungsbild (Abbildungsvermögen eines Strichmusters, IPA) decklack-beschichteter (b) und decklack/klarlack-beschichteter (C₁, C₁C₁), unverstreckter und verstrecker (12 %) Bleche mit unterschiedlicher Substratrauhigkeit (993, 996); die Seitenlänge des Bildausschnittes beträgt 30 mm.

Glattes Substrat (993)		Rauhes Substrat (996)	
0 %	12 %	0 %	12 %
993b-0 %	993b-12 %	996b-0 %	996b-12 %
			
993C ₁ -0 %	993C ₁ -12 %	996C ₁ -0 %	996C ₁ -12 %
			
993C ₁ C ₁ -0 %	993C ₁ C ₁ -12 %	996C ₁ C ₁ -0 %	996C ₁ C ₁ -12 %
			

Die deformationsbedingte Verschlechterung des Erscheinungsbildes der verstreckten volllackierten Bleche zeigte einen signifikanten Substrateinfluss. Während beim glatten Substrat (993 c_1c_1 -12 %) bis etwa 1/3 der Bildhöhe einzelne Linien zu unterscheiden waren, kam es beim rauen Substrat (996 c_1c_1 -12 %) bereits bei 1/4 zu einer Überlappung des abzubildenden Strichmusters. Das Abbildungsvermögen des verstreckten volllackierten rauen (996 c_1c_1 -12 %) Blechs lag unter dem Niveau der decklack-beschichteten Bleche (b).

Die Quantifizierung des Erscheinungsbildes wurde mit Hilfe der Glanzmessung und der wave-scan-Methode durchgeführt. Die wave-scan-Messdaten wurden bezüglich der DOI (Distinctness of Image) ausgewertet. Umfangreiche quantitative Auswertungen im Rahmen des zu Grunde liegenden Forschungsprojektes haben gezeigt, dass die gewählten Kennwerte Glanz und DOI eine hinreichende quantitative Beschreibung der Effekte Substrat, Lackaufbau und Deformation des Bleches auf das Erscheinungsbild erlauben. Weiterführende, teilweise detailliertere quantitative Auswertungen wurden in assoziierten Arbeiten durchgeführt (Brandstätter, 2006; Gruber et al., 2008). In Abb. 3.5 ist der Glanz, gemessen unter einem Winkel von 20° für unverstreckte und verstreckte Substrate mit unterschiedlicher Ausgangsrauigkeit (993, 996) und unterschiedlichem Schichtaufbau (b, c_1 , c_1c_1) dargestellt.

Was die Schichtaufbauten betrifft, so war kein signifikanter Einfluss der Ausgangsrauigkeit des Substrats feststellbar. Im Gegensatz dazu war eine signifikante Erhöhung des Glanzgrades mit zunehmender Schichtanzahl beobachtbar. Durch die Applikation von 1 oder 2 Klarlackschichten wurde der Glanz unverstreckter decklack-beschichteter Substrate von etwa 60 auf etwa 85 Glanzgrade erhöht, wobei 2 Klarlackschichten keine besseren Glanzgrade erlaubten als Bleche mit nur einer Klarlackschicht. Für alle untersuchten Proben zeigte sich ein ausgeprägter deformationsbedingter Glanzverlust. Die 12 % verstreckten decklackierten und einmal klarlackierten Bleche wiesen um etwa 40 Einheiten schlechtere Glanzgrade auf. Im Gegensatz dazu war durch die Applikation einer zweiten Klarlackschicht eine geringere Glanzdifferenz zwischen unverstrecktem und 12 % verstrecktem Blech feststellbar. Für verstreckte Bleche ergab sich eine nahezu lineare Verbesserung des Erscheinungsbildes von 20 auf

65 Glanzgraden mit zunehmender Schichtanzahl. Da mit zunehmender Schichtanzahl das Erscheinungsbild nach Deformation besser wird, lässt sich die Hypothese ableiten, dass eine deformationsbedingte Aufrauung des Substrates durch die Bandbeschichtung reduziert wird.

Die DOI-Werte der untersuchten Bleche sind in Abb. 3.6 dargestellt. Wie auch hinsichtlich Glanzgrad war für alle untersuchten Proben eine ausgeprägte deformationsbedingte Verschlechterung des Erscheinungsbildes nachweisbar. Während die DOI-Werte beider unverstreckter decklack-beschichteter Substrate bei etwa 40 lagen, kam es durch die Applikation von ein oder zwei Klarlack-schichten zu einem Einfluss der Ausgangsrauigkeit auf die Erscheinungsbildkennwerte der unverstreckten Proben. Das raue Substrat zeigte mit etwa 58 bzw. 61 DOI für eine bzw. zwei Klarlackschichten um etwa 5 Einheiten höhere DOI-Werte als das glatte Substrat (DOI-Werte bei 52 bzw. 66). Für verstreckte Proben war, wie auch hinsichtlich des Glanzgrades, eine nahezu lineare Verbesserung der Erscheinungsbildkennwerte mit zunehmender Schichtanzahl beobachtbar. Ausgehend von DOI-Werten bei etwa 35 stiegen die Erscheinungsbildkennwerte auf 43 nahezu unabhängig von der Topographie des Substrates.

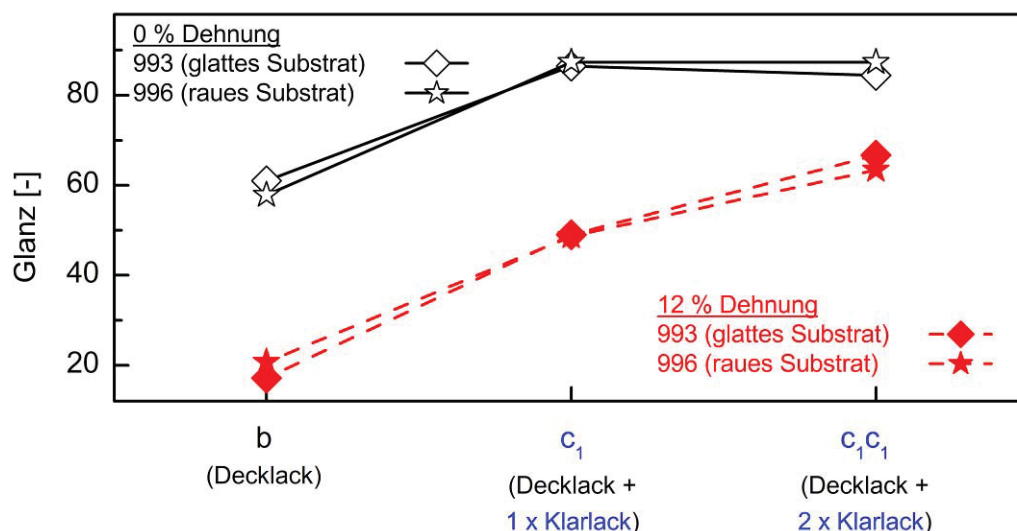


Abb. 3.5: Glanzgrad decklack-beschichteter (b) und decklack/klarlack-beschichteter (c₁, c₁c₁), unverstreckter und verstreckter (12 %) Bleche mit unterschiedlicher Ausgangsrauigkeit (993, 996).

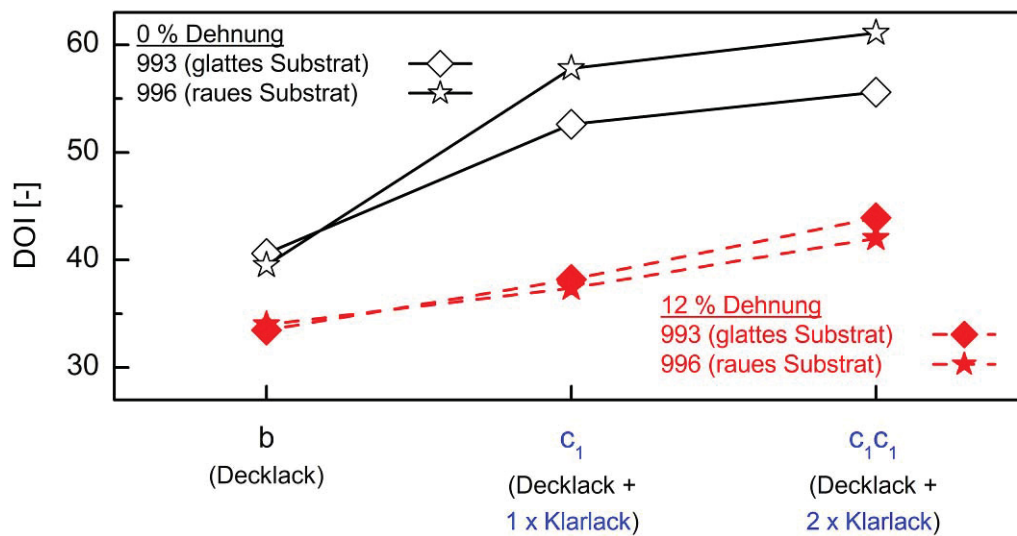


Abb. 3.6: Distinctness of Image (DOI) decklack-beschichteter (b) und decklack/klarlack-beschichteter (c₁, c₁c₁), unverstreckter und verstreckter (12 %) Bleche mit unterschiedlicher Ausgangsrauigkeit (993, 996).

3.5 Deformationsbedingte Topographieänderung bandbeschichteter Bleche

Zur Erarbeitung der in diesem Abschnitt beschriebenen Zusammenhänge zwischen Schichtaufbau bzw. Substrat und deformationsbedingten Topographieänderungen beschichteter Bleche wurden die in Abschnitt 3.4 hinsichtlich Erscheinungsbildveränderungen untersuchten Bleche herangezogen. Die deformationsbedingten Topographieveränderungen (0 % vs. 12 %) werden wie zuvor am Beispiel der Substrate 993 (Weichstahl, glatt) und 996 (hochfester Stahl, rau) diskutiert. Während das Erscheinungsbild unbeschichteter (u) und primerbeschichteter (p) Bleche nicht von Relevanz war, lag in diesem Abschnitt der Fokus bei der Charakterisierung unbeschichteter (u), primerbeschichteter (p), decklackbeschichteter (b) und volllackierter (c₁c₁) Bleche. Wie in Abschnitt 3.3.2 (s. Tabelle 3.5) beschrieben werden die DOI-relevanten Parameter d_u , W_a und W_b durch topographische Strukturen mit unterschiedlicher lateraler Ausdehnung bestimmt. Die Substrat- und Schichtaufbaueinflüsse auf erscheinungsbildrelevante deformationsbedingten Topographieveränderungen werden demzufolge anhand konfokalmikroskopischer Aufnahmen mit Seitenlängen von 300 μm , 3.000 μm und

10.000 μm diskutiert. Die Tabellen 3.8 bis 3.13 veranschaulichen anhand von Topographiebildern unterschiedlicher Seitenlängen den **Einfluss von Substrat und Schichtaufbau auf deformationsbedingte Topographieveränderungen** am Beispiel unverstreckter und verstreckter (12 %), unbeschichteter (u) und beschichteter (p, b, c_1c_1) verzinkter Bleche mit unterschiedlicher Ausgangsrauigkeit (993, 996).

Die Topographiebilder mit 300 μm Seitenlänge (s. Tabelle 3.8) zeigen deformationsbedingte Veränderungen der relevanten Oberflächenstrukturen unbeschichteter (u) und beschichteter (p, b, c_1c_1) glatter Substrate (993). Die betrachteten Bilder zeigten maximale Höhenunterschiede von 6 μm für unbeschichtete und 1 μm für volllackierte Bleche. Am unverstreckten, **unbeschichteten (u)** glatten Substrat (993u-0 %) waren die Korngrenzen der korrosionshemmenden Zinkschicht deutlich erkennbar. Die Oberfläche innerhalb dieser polygonalen Strukturen wies eine ausgeprägt glatte Struktur auf. Zwischen den Zinkkörnern waren vertiefte Bereiche mit stärkerer Struktur beobachtbar. Durch die Verstreckung um 12 % (993u-12 %) wurden diese Oberflächenmerkmale durch eine körnige Struktur kleinerer lateraler Ausdehnung überlagert. Auf **primer-beschichteten Bleche (993p)** waren vertiefte Bereiche (ähnlich zu unbeschichteten Blechen), jedoch keine glatten polygonalen Strukturen erkennbar. Die Gesamthöhe des betrachteten Oberflächenausschnittes lag mit 4 μm bei 2/3 der Bildausschnittshöhe unbeschichteter Bleche. Zudem war die Topographie der untersuchten Primeroberflächen durch eine statistisch verteilte hügelige Struktur mit Wellenlängen von 15 bis 20 μm geprägt. Verstreckte Bleche (993p12 %) zeigten geringfügig stärkere Ausprägung und größere Häufigkeit der Strukturen als unverstreckte Bleche (993b-0 %). Im Vergleich mit den unbeschichteten (u) und primer-beschichteten (p) Substraten waren die Oberflächen **decklack-beschichteter Bleche (993b)** deutlich glatter. Die beobachtbare maximalen Höhenunterschiede unverstreckter Bleche (993b-0 %) sank durch die Applikation der Decklackschicht auf etwa 1 μm . Während die vertieften Bereiche der darunterliegenden Schichten noch deutlich erkennbar waren, zeigten die hügeligen Strukturen nur noch eine sehr schwache Ausprägung. Im Bild der Probe 993b-12 % war eine deformationsbedingte stärkere Ausprägung der Vertiefungen sowie der hügeligen Strukturen beobachtbar. Die Bildausschnitte **volllackierter**

Bleche (993C₁C₁) verdeutlichen eine weitere Halbierung der maximalen Höhenunterschiede. Für unverstreckte Bleche (993C₁C₁-0 %) degenerierten sowohl die Vertiefungen als auch die hügeligen Strukturen zu einem messtechnisch nicht mehr exakt erfassbarem, fleckig wirkendem Muster. Verstreckte Bleche (993C₁C₁-12 %) zeigten tendenziell feinere Strukturen, die zum Teil von Welligkeiten mit $\lambda_T \geq 300 \mu\text{m}$ überlagert waren.

Die (analog zu den Topographiebildern der glatten Bleche) in Tabelle 3.9 dargestellten Topographiebildern von Proben auf Basis rauher Substrate (996) wiesen grundsätzlich ähnliche Merkmale auf. Lediglich für unbeschichtete Bleche zeigten sich signifikante Unterschiede zum glatten Substrat. Für die Oberflächen **unbeschichteter Bleche (996u)** ergaben sich Topographiebilder mit deutlich größeren maximalen Höhenunterschieden (8-10 μm) infolge einer starken Zerklüftung. Zudem waren die, im Fall der glatten Substrate beobachtbaren, polygonalen, glatten Bereiche nicht erkennbar. Die Oberfläche des rauhen Substrates war unterdessen mit kraterartigen, etwa 15 bis 20 μm großen Strukturen bedeckt. Im Vergleich mit den unverstreckten Proben (996u-0 %) zeigten verstreckte Proben (996u-12 %) stärker ausgeprägte, aber regelmäßiger wirkende Strukturen. **Beschichtete raue Substrate** (996p, 996b, 996C₁C₁) unterschieden sich nicht signifikant von den beschichteten glatten Substraten (993p, 993b, 993C₁C₁).

Deformationsbedingte Veränderungen wa-relevanter Oberflächenstrukturen der untersuchten Bleche sind in Tabelle 3.10 (glattes Substrat (993)) und Tabelle 3.11 (raues Substrat (996)) dargestellt. Die Höhenunterschiede der in Tabelle 3.10 dargestellten repräsentativen 3.000 μm -Topographieausschnitte glatter Substrate sanken von 7 μm im Fall der unbeschichteten Bleche auf 4 μm für volllackierte Bleche. Das unverstreckte **unbeschichtete Blech (993u-0 %)** zeigte eine vergleichsweise ebene Oberfläche, die kraterartige Strukturen mit einer Wellenlänge um 150 bis 300 μm und Höhenunterschiede um etwa 1 bis 5 μm aufwies. Auf verstreckten Blechen (993u-12 %) waren tendenziell kürzere Wellenlängen und größere Höhenunterschiede beobachtbar; die Flanken der kraterartigen Strukturen waren dadurch schärfer und steiler. Durch die Applikation der **Primerschicht (p)** wurden die kraterartigen Strukturen geringfügig eingeebnet und abgerundet

(993p-0 %). Die Höhenunterschiede der nunmehr eher hügeligen Struktur wurden in etwa halbiert. Wie auch auf unbeschichteten Oberflächen war eine tendenzielle deformationsbedingte Veränderung in Richtung schärferer und steilerer Flanken beobachtbar (993p-12 %). Eine deutlich geringere Ausprägung der hügeligen Strukturen war auf unverstreckten **decklack-beschichteten** Blechen (993b-0 %) feststellbar. Der Höhenunterschied des betrachteten Bildausschnitts sank auf 3 μm , die Höhenunterschiede der Strukturen lagen im Wesentlichen unter 1 μm . Die deformationsbedingte Veränderung der Topographie führte zu signifikant stärkerer Ausprägung der hügeligen Strukturen mit deutlich steileren Flanken (993b-12 %). **Volllackierte** unverstreckte Bleche (993c₁c₁-0 %) zeigten eine sehr glatte Oberfläche mit Strukturen im Bereich der unteren Auflösungsgrenze von 3.000 μm -Bildern. Hingegen waren für verstreckte Proben (993c₁c₁-12 %) wellige Strukturen mit Wellenlängen zwischen 300 und 600 μm und Höhenunterschieden unter 1 μm deutlich erkennbar. Die in Tabelle 3.11 dargestellten Wa-relevanten Strukturen auf aus rauen Substraten (996) hergestellten Proben zeigen vergleichbare Einflüsse von Schichtaufbau und Deformation. Auf Substrat- (u) und Primer-ebene (p) sind jedoch kleinere Wellenlängen und größere Höhenunterschiede feststellbar. Für volllackierte verstreckte Bleche (996c₁c₁-12 %) war im Vergleich mit dem glatten Substrat (993c₁c₁-12 %) eine deutlich stärkere Ausprägung der hügeligen Struktur beobachtbar.

Letztlich sind in den Tabellen 3.12 und 3.13 10.000 μm -Bilder mit Wb-relevanten Strukturen dargestellt. Sowohl auf **Substrat- (u) als auch auf Primer-ebene (p)** wurden die Oberflächen unverstreckter und verstreckter Bleche durch feinkörnige Strukturen mit Wellenlängen um 300 μm im Bereich der unteren Auflösungsgrenze von 10.000 μm -Bildern dominiert, die für verstreckte Bleche etwas stärker ausgeprägt waren. Während die Strukturen auf unverstreckten Blechen mit der Applikation weiterer Lackschichten zunehmend geglättet wurden (993b-0 %, 993c₁c₁-0 %), zeigten sich bei verstreckten Blechen sowohl auf **Decklack- als auch auf Klarlackebene** (993b-12 %, 993c₁c₁-12 %) eine erhebliche Zunahme der Zerklüftung der Oberflächen. Insbesondere bei verstrecktem, **volllackiertem** rauem Substrat (993c₁c₁-12 %) traten hügelige Strukturen mit Wellenlängen zwischen 300 und 1.000 μm bei Höhenunterschieden um 0,5 bis 1,5 μm sowie wellige Strukturen mit lateralen Ausdehnungen um 3.000

bis 5.000 μm mit Höhenunterschieden bis zu 5 μm in den Vordergrund. Wie auch bei den zuvor betrachteten du- und Wa-relevanten Strukturen zeigen die beiden unterschiedlichen Substrate für die in 10.000 μm -Bildern erfassbaren Wb-relevanten Strukturen vergleichbare Merkmale und Einflüsse von Schichtaufbau und Deformation. Die in Tabelle 3.13 dargestellten Topographiebilder der aus rauem Substrat (996) hergestellten Proben unterscheiden sich von den Proben auf Basis des glatten Substrates lediglich durch geringfügig feinkörnigere Strukturen mit schärferen und steileren Flanken.

In einer assoziierten Arbeit (Brandstätter, 2006) erfolgte die quantitative Charakterisierung der hier beschriebenen Proben mithilfe der aus Höhen/Höhen-Korrelationsfunktionen abgeleiteten Kennwerte Rauigkeit (σ_x) und laterale Korrelationslänge (ξ_x). Da im Rahmen der qualitativen Beschreibung der Topographiebilder in der vorliegenden Arbeit Schärfe und Steilheit der Oberflächenstrukturen als Charakteristikum erkennbar waren, wurde für quantitative Beschreibung der Auswirkungen von Schichtaufbau und Deformation ein Maß für die Steigung der beobachtbaren Strukturen herangezogen. Der Quotient zwischen vertikaler Rauigkeit und lateraler Korrelationslänge drückt das vertikale Aspektverhältnis der am häufigsten auftretenden Oberflächenstrukturen aus und stellt damit einen Kennwert für die vorrangig auftretende Flankensteigung dar. In Abb. 3.7 und Abb. 3.8 sind die Steigungskennwerte σ_x/ξ_x der du-, Wa- und Wb-relevanten Strukturen auf den untersuchten Oberflächen dargestellt. Abbildung. 3.8 zeigt die Steigungskennwerte der Proben auf Basis des glatten Substrates (993). Mit zunehmender Schichtanzahl wurden die Steigungskennwerte aller betrachteten Bild- bzw. Strukturgrößen deutlich verringert.

Bereits die Applikation der Primerschicht führte zu einer maßgeblichen Einebnung der Strukturen und demzufolge einer überproportionalen Abnahme der Steigungskennwerte. Sowohl für unbeschichtete (u) als auch für beschichtete (p, b, C₁C₁) Bleche war eine signifikante deformationsbedingte Erhöhung der erscheinungsbildrelevanten Steigungskennwerte beobachtbar.

Tabelle 3.8: Topographiebilder (300 μm Seitenlänge) unbeschichteter (u) und beschichteter (p, b, C_1C_1) unverstreckter und verstreckter (12 %) Bleche (993).

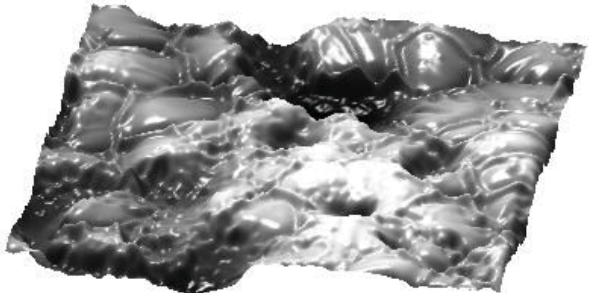
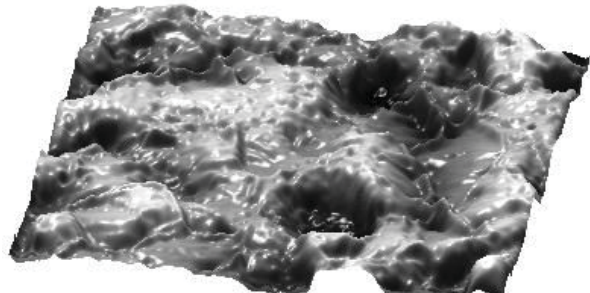
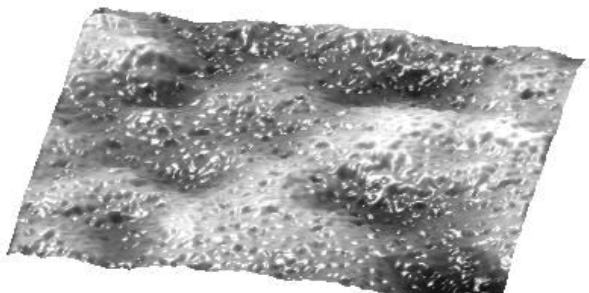
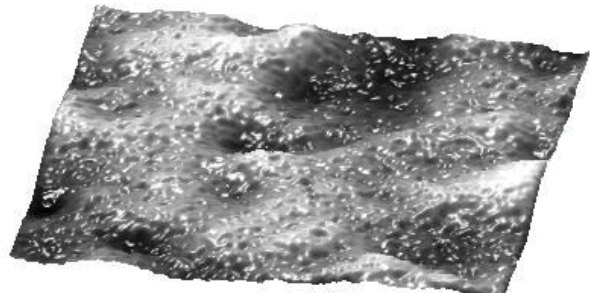
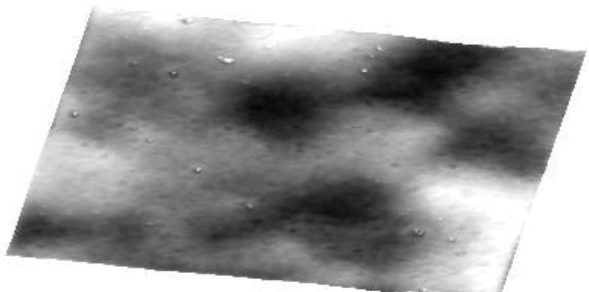
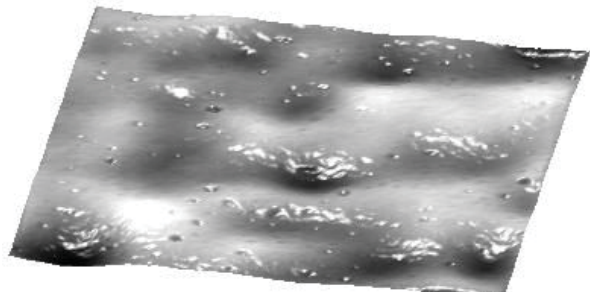
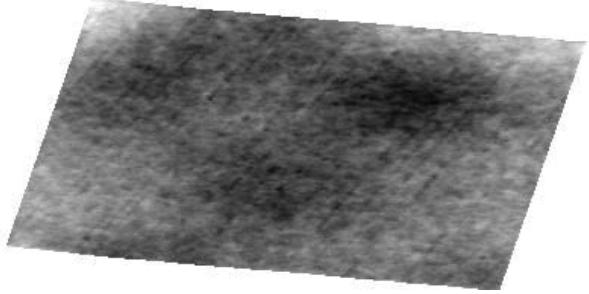
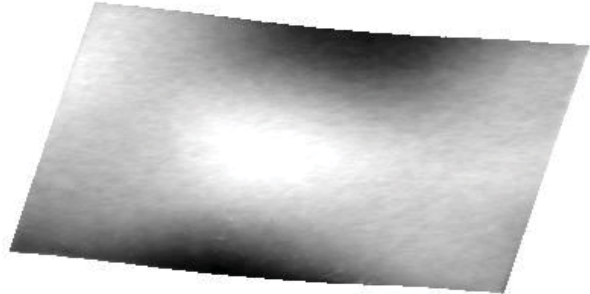
Glattes Substrat (993)	
0 %	12 %
<p>993u-0 % 300 x 300 x 6 μm^3</p> 	<p>993u-12 % 300 x 300 x 6 μm^3</p> 
<p>993p-0 % 300 x 300 x 4 μm^3</p> 	<p>993p-12 % 300 x 300 x 4 μm^3</p> 
<p>993b-0 % 300 x 300 x 0,9 μm^3</p> 	<p>993b-12 % 300 x 300 x 2,3 μm^3</p> 
<p>993C_1C_1-0 % 300 x 300 x 0,4 μm^3</p> 	<p>993C_1C_1-12 % 300 x 300 x 1,3 μm^3</p> 

Tabelle 3.9: Topographiebilder (300 μm Seitenlänge) unbeschichteter (u) und beschichteter (p, b, C_1C_1) unverstreckter und verstreckter (12 %) Bleche (996).

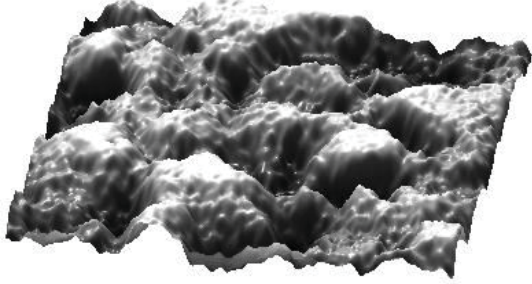
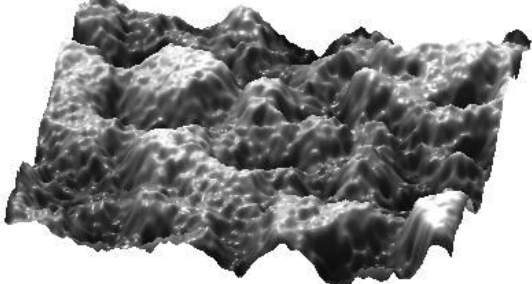
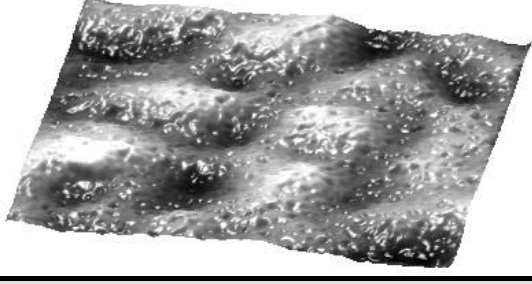
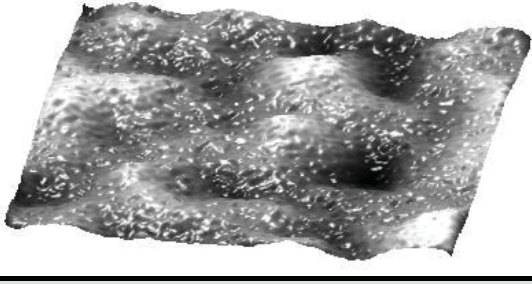
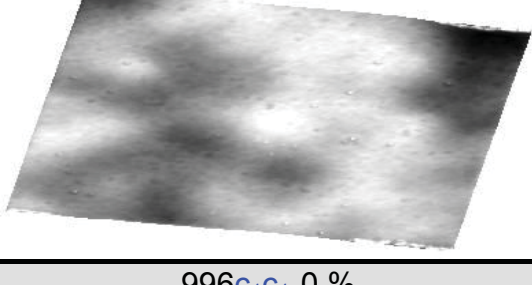
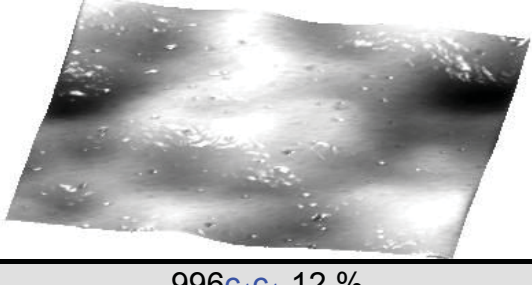
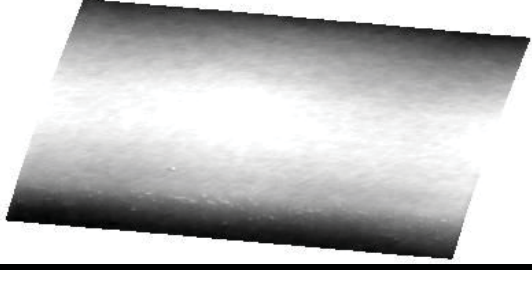
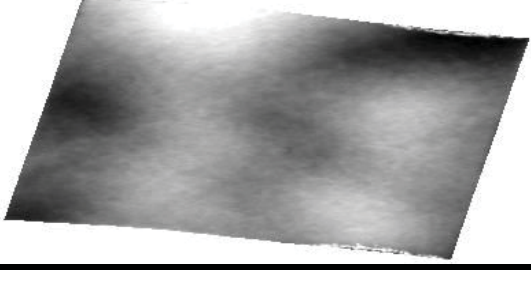
Raus Substrat (996)	
0 %	12 %
<p>996u-0 % 300 x 300 x 8 μm^3</p> 	<p>996u-12 % 300 x 300 x 10 μm^3</p> 
<p>996p-0 % 300 x 300 x 3 μm^3</p> 	<p>996p-12 % 300 x 300 x 4 μm^3</p> 
<p>996b-0 % 300 x 300 x 1 μm^3</p> 	<p>996b-12 % 300 x 300 x 2,4 μm^3</p> 
<p>996C_1C_1-0 % 300 x 300 x 1,2 μm^3</p> 	<p>996C_1C_1-12 % 300 x 300 x 1,2 μm^3</p> 

Tabelle 3.10: Topographiebilder (3.000 μm Seitenlänge) unbeschichteter (u) und beschichteter (p, b, C_1C_1) unverstreckter und verstrecker (12 %) Bleche (993).

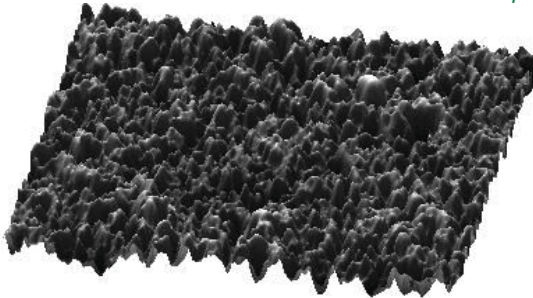
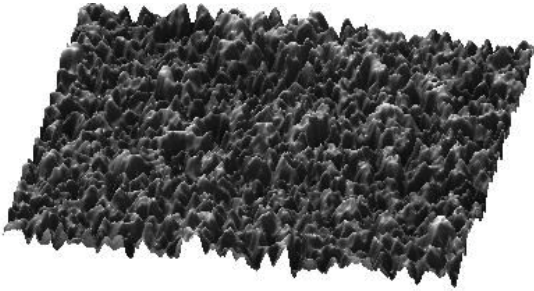
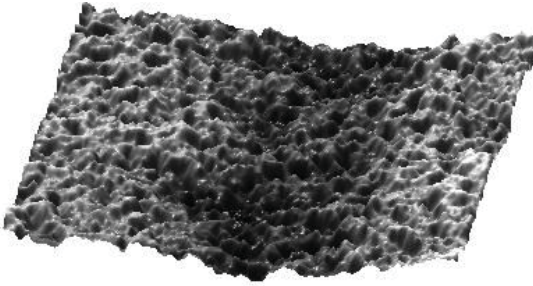
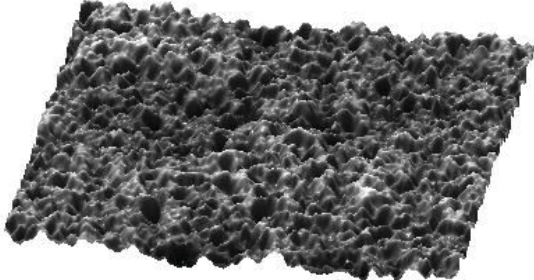
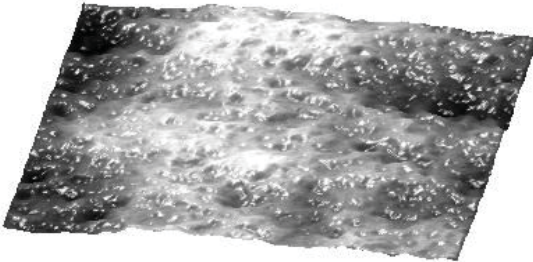
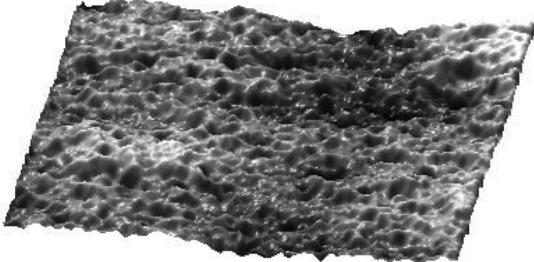
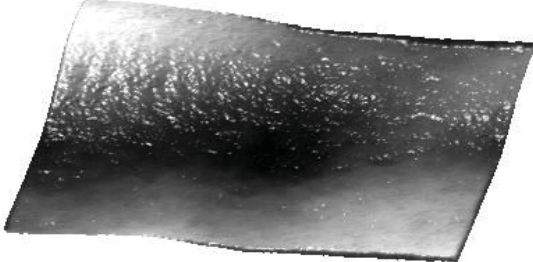
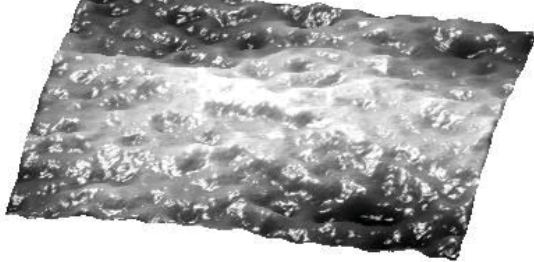
Glattes Substrat (993)	
0 %	12 %
<p>993u-0 % 3.000 x 3.000 x 7 μm^3</p> 	<p>993u-12 % 3.000 x 3.000 x 6 μm^3</p> 
<p>993p-0 % 3.000 x 3.000 x 6 μm^3</p> 	<p>993p-12 % 3.000 x 3.000 x 4 μm^3</p> 
<p>993b-0 % 3.000 x 3.000 x 3 μm^3</p> 	<p>993b-12 % 3.000 x 3.000 x 5 μm^3</p> 
<p>993C_1C_1-0 % 3.000 x 3.000 x 4 μm^3</p> 	<p>993C_1C_1-12 % 3.000 x 3.000 x 5 μm^3</p> 

Tabelle 3.11: Topographiebilder (3.000 μm Seitenlänge) unbeschichteter (u) und beschichteter (p, b, C₁C₁) unverstreckter und verstrecker (12 %) Bleche (996).

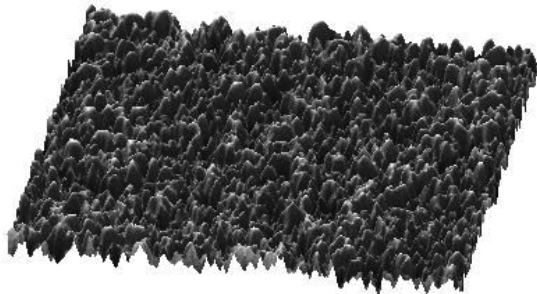
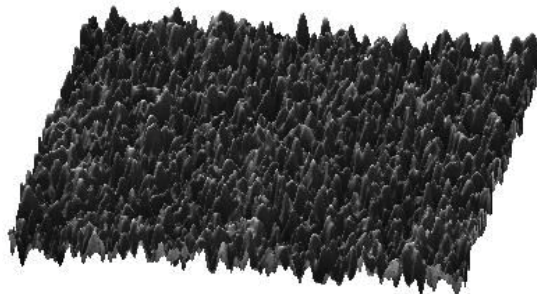
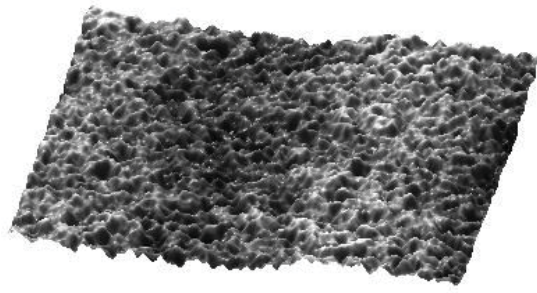
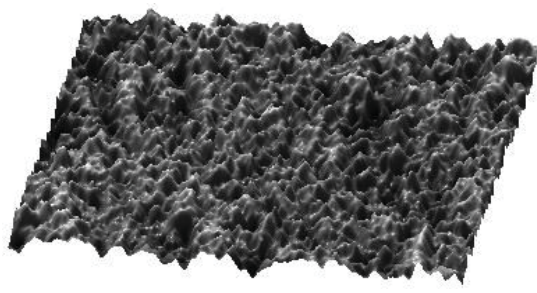
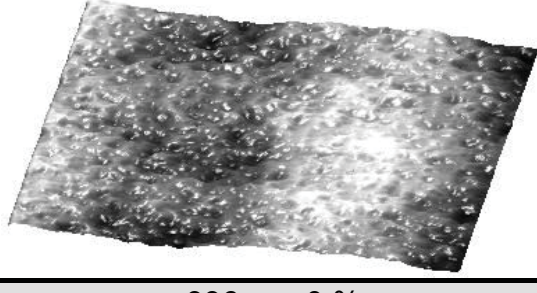
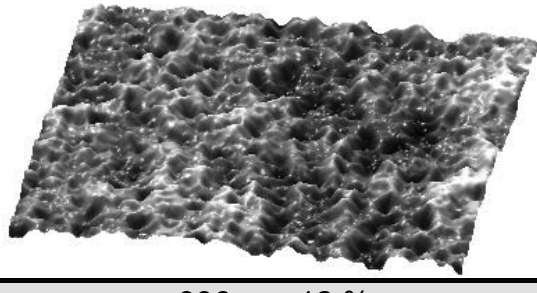
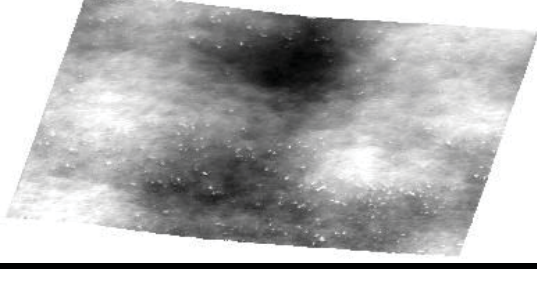
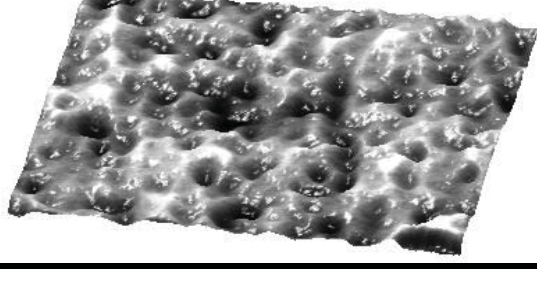
Raues Substrat (996)	
0 %	12 %
<p>996u-0 % 3.000 x 3.000 x 6 μm^3</p> 	<p>996u-12 % 3.000 x 3.000 x 8 μm^3</p> 
<p>996p-0 % 3.000 x 3.000 x 4 μm^3</p> 	<p>996p-12 % 3.000 x 3.000 x 5 μm^3</p> 
<p>996b-0 % 3.000 x 3.000 x 2 μm^3</p> 	<p>996b-12 % 3.000 x 3.000 x 4 μm^3</p> 
<p>996C₁C₁-0 % 3.000 x 3.000 x 1 μm^3</p> 	<p>996C₁C₁-12 % 3.000 x 3.000 x 2 μm^3</p> 

Tabelle 3.12: Topographiebilder (10.000 μm Seitenlänge) unbeschichteter (u) und beschichteter (p, b, C₁C₁) unverstreckter und verstreckter (12 %) Bleche (993).

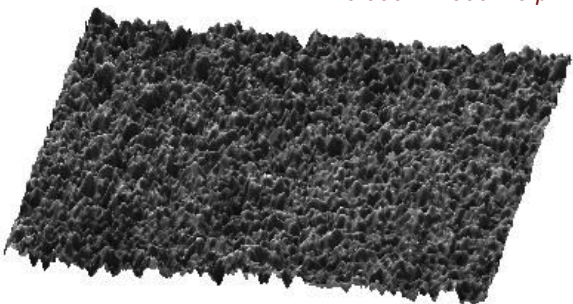
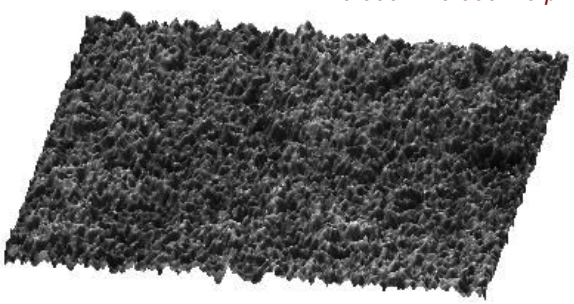
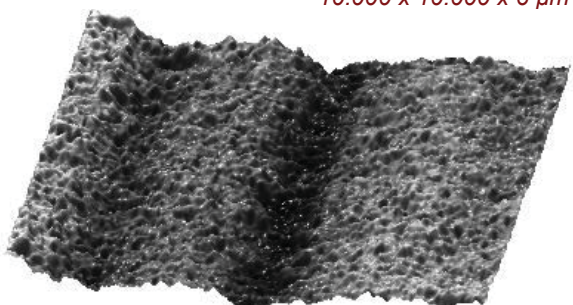
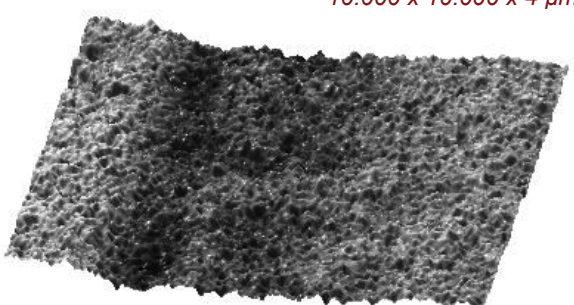
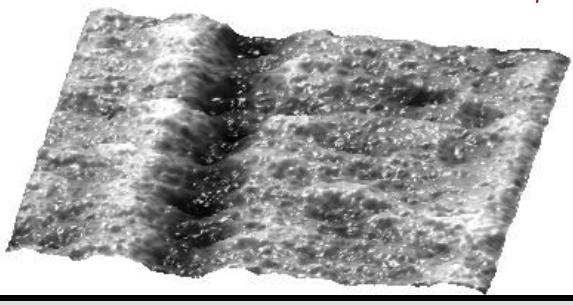
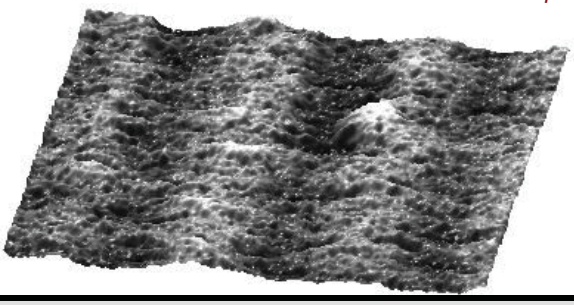
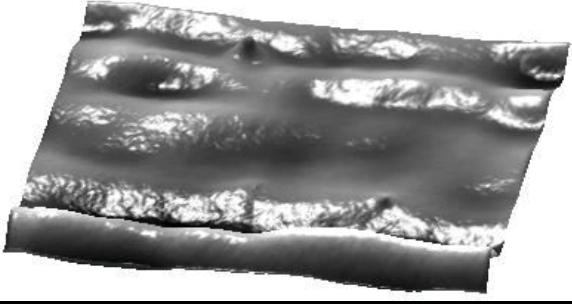
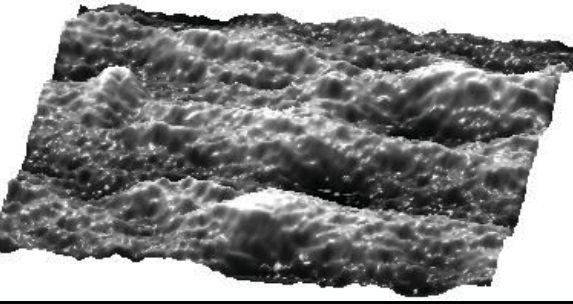

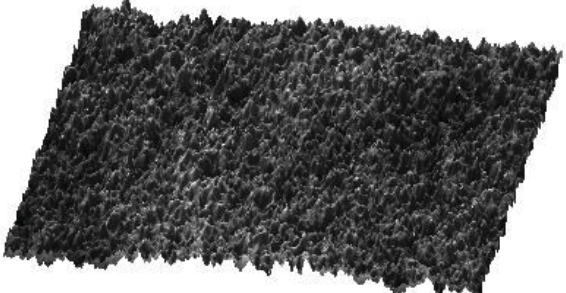
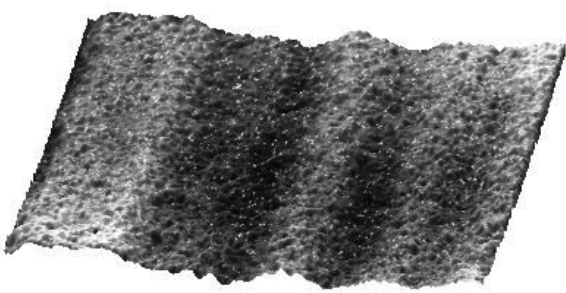
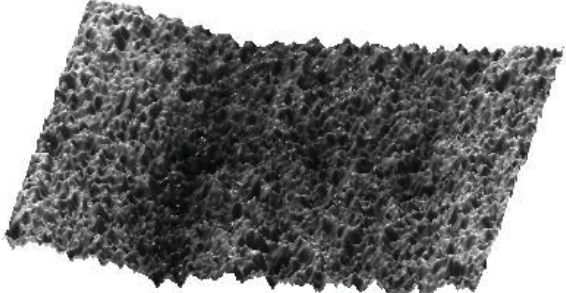
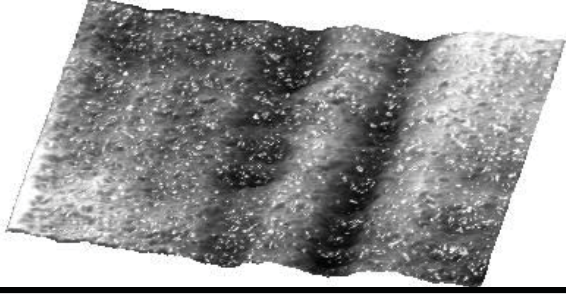
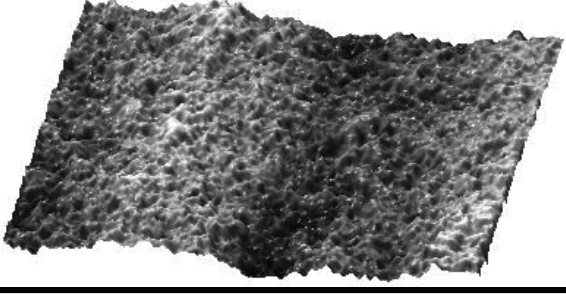
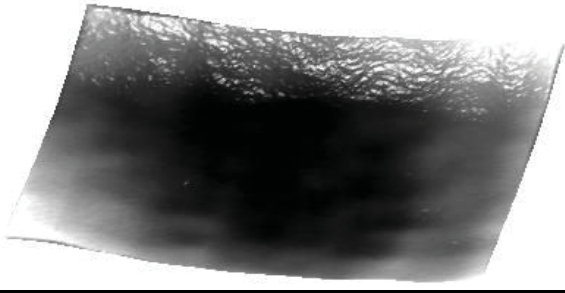
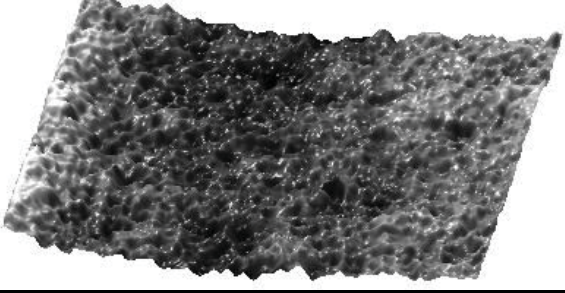
Glattes Substrat (993)	
0 %	12 %
<p>993u-0 % <i>10.000 x 1.000 x 5 μm^3</i></p> 	<p>993u-12 % <i>10.000 x 10.000 x 5 μm^3</i></p> 
<p>993p-0 % <i>10.000 x 10.000 x 6 μm^3</i></p> 	<p>993p-12 % <i>10.000 x 10.000 x 4 μm^3</i></p> 
<p>993b-0 % <i>10.000 x 10.000 x 4 μm^3</i></p> 	<p>993b-12 % <i>10.000 x 10.000 x 3 μm^3</i></p> 
<p>993C₁C₁-0 % <i>10.000 x 10.000 x 2 μm^3</i></p> 	<p>993C₁C₁-12 % <i>10.000 x 10.000 x 5 μm^3</i></p> 

Tabelle 3.13: Topographiebilder (10.000 μm Seitenlänge) unbeschichteter (u) und beschichteter (p, b, C₁C₁) unverstreckter und verstrecker (12 %) Bleche (996).

Raues Substrat (996)	
0 %	12 %
996u-0 % <i>10.000 x 10.000 x 7 μm^3</i> 	996u-12 % <i>10.000 x 10.000 x 5 μm^3</i> 
996p-0 % <i>10.000 x 10.000 x 5 μm^3</i> 	996p-12 % <i>10.000 x 10.000 x 6 μm^3</i> 
996b-0 % <i>10.000 x 10.000 x 3 μm^3</i> 	996b-12 % <i>10.000 x 10.000 x 5 μm^3</i> 
996C ₁ C ₁ -0 % <i>10.000 x 10.000 x 4 μm^3</i> 	996C ₁ C ₁ -12 % <i>10.000 x 10.000 x 5 μm^3</i> 

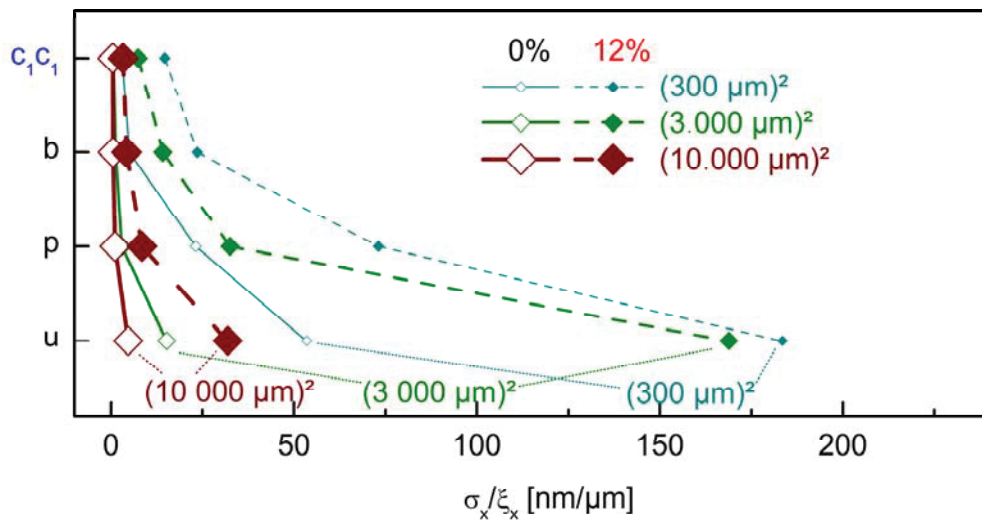


Abb. 3.7: Steigungskennwerte (σ_x/ξ_x) der durch erscheinungsbildrelevante Oberflächenstrukturen gebildeten Spiegelflächen unbeschichteter (u) und beschichteter (p , b , c_1c_1) unverstreckter und verstreckter (12 %) Bleche (glattes Substrat (993)) in unterschiedlichen lateralen Maßstäben.

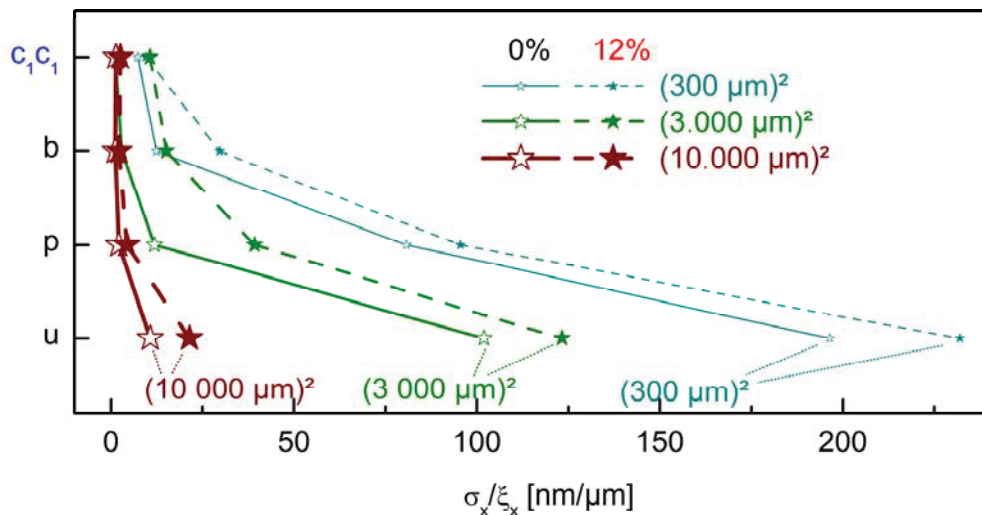


Abb. 3.8: Steigungskennwerte (σ_x/ξ_x) der durch erscheinungsbildrelevante Oberflächenstrukturen gebildeten Spiegelflächen unbeschichteter (u) und beschichteter (p , b , c_1c_1) unverstreckter und verstreckter (12 %) Bleche (raues Substrat (996)) in unterschiedlichen lateralen Maßstäben.

Zusammenfassend ist festzuhalten, dass die Ausgangsrauigkeit des Substrates durch die Polymerbeschichtung signifikant reduziert wurde. Während im unverstreckten Zustand unterschiedliche Substratrauhigkeiten an der Oberfläche volllackierter nachweisbar waren, zeigte sich nach deformationsbedingter Aufrauung kein signifikanter Unterschied der äußersten Klarlackschicht. Die Untersuchungen bestätigten, dass die deformationsbedingte Veränderung der Oberflächen vornehmlich auf die in der Literatur beschriebene (Raabe et al., 2003; Wichern et al., 2004), deformationsbedingte Aufrauung des metallischen Substrates zurückzuführen ist.

3.6 Oberflächenstruktur/Abbildungseigenschafts-Korrelationen bandbeschichteter Bleche

Die vorangegangenen Abschnitte zeigten einen signifikanten Einfluss der deformationsbedingte Aufrauung des Substrates auf das Erscheinungsbild und die Topographie der äußeren Klarlackschicht volllackierter Bleche. Basierend auf den gezeigten und diskutierten Ergebnissen wurden für diesen Abschnitt Oberflächenstruktur/Abbildungseigenschafts-Korrelationen für volllackierte Bleche (4-Schichtaufbau aus Primer-, Decklack- und zwei Klarlackschichten C_1C_1 , C_1C_2 auf Standardsubstrat) erarbeitet. Um im Rahmen dieser Untersuchungen auch eine eventuelle Verringerung der substratbedingten Erscheinungsbildverschlechterung bzw. Aufrauung der Klarlackoberfläche durch die Verwendung härterer Klarlack-schichten zu untersuchen, kamen die in 3.2 beschriebenen Schichtaufbauten mit HDI- und IPDI-vernetzten Acrylatklarlacken (C_1C_1 , C_1C_2) zum Einsatz. Für beide Aufbauvarianten wurden aus dullnessrelevanten 300 μm -Bildern und Wa-relevanten 3.000 μm -Bilder mit Hilfe der Höhen/Höhen-Korrelationsfunktion σ_x und ξ_x quer zur Zugrichtung bestimmt. Zudem lag in diesem Abschnitt ein Fokus bei der Auswertung Wb-relevanter Strukturen (10.000 μm -Bilder). Die erarbeiteten vertikalen und lateralen Topographiekennwerte sind in Abb. 3.9 bis Abb. 3.12 den Erscheinungsbildkennwerten Glanz und DOI für die untersuchten Deformationsgrade (0, 3, 6, 9 und 12 %) gegenübergestellt.

Abbildung 3.9 zeigt den Glanzgrad der untersuchten Bleche als Funktion der vertikalen Topographiekennwerte. Die deformationsbedingte Erscheinungsbildver-

schlechterung drückte sich durch signifikant abnehmenden Glanzgrad mit zunehmender Verstreckung aus. Die Art der äußeren Klarlackschicht zeigte hierbei keinen signifikanten Einfluss. Für alle Bildgrößen war eine näherungsweise lineare Abnahme des Glanzgrades mit zunehmendem vertikalem Topographiekennwert beobachtbar, wobei die mit zunehmender Bildgröße charakterisierten Strukturen höherer lateraler Ausdehnung höhere σ -Werte aufwiesen. Die deformationsbedingte Verringerung des Glanzgrades ist demzufolge auf einen höheren Anteil an ungerichteter Reflexion durch größere lokale Höhenunterschiede (höhere Rauigkeit) der Oberflächen zurückzuführen.

Der in Abb. 3.10 dargestellte Verlauf der DOI-Kennwerte unterscheidet sich deutlich vom Verlauf der Glanzwerte. Zum einen zeigten sich insbesondere bei unverstreckten Blechen signifikante Einflüsse der äußeren Klarlackschicht auf den DOI-Kennwert. Zum anderen war, anstatt eines linearen, ein degressiver Zusammenhang zwischen dem vertikalen Topographieparameter und dem Erscheinungsbildkennwert DOI feststellbar. Hinsichtlich des Klarlackeinflusses ergaben sich für unverstreckte Bleche mit HDI-vernetzter weicher Klarlackschicht (C_1C_1) DOI-Werte von etwa 70; für die IPDI-vernetzte harte Variante (C_1C_2) lag der DOI bei etwa 60. Dieser klarlackbedingte Unterschied der DOI-Werte war für verstreckte Bleche nicht beobachtbar. Der DOI/ σ_x -Zusammenhang zeigte für alle Bildgrößen einen annähernd bi-linearen Verlauf. Die Verschlechterung des Erscheinungsbildes mit steigendem vertikalem Topographiekennwert war oberhalb eines DOI-Wertes von etwa 40 wesentlich stärker ausgeprägt als darunter. Die Distinctness of Image reagiert demzufolge empfindlicher auf die deformationsbedingte Erhöhung der vertikalen Topographieparameter als der Glanzgrad. Für hohe Deformationsgrade bzw. schlechtem Erscheinungsbild ist die Sensitivität geringer.

Der Einfluss der lateralen Korrelationslänge ξ auf den Glanzgrad der untersuchten Bleche ist in Abb. 3.11 dargestellt. Während sich die lateralen Topographiekennwerte hinsichtlich der Klarlackformulierung nicht unterschieden, zeigten sich unterschiedliche Trends für die verschiedenen Bildgrößen. Die Höhen/Höhen-Korrelationsauswertung von 300 μm -Bildern erbrachte laterale Korrelationslängen um 0,7 μm für unverstreckte Bleche und etwa 45 μm für

verstreckte Bleche. Die für unverstreckte Bleche berechnete Korrelationslänge von $0,7 \mu\text{m}$ lag unterhalb der physikalischen Auflösung des Konfokalmikroskops und ist demzufolge als physikalisch nicht realer Artefakt der Auswertung zu werten.

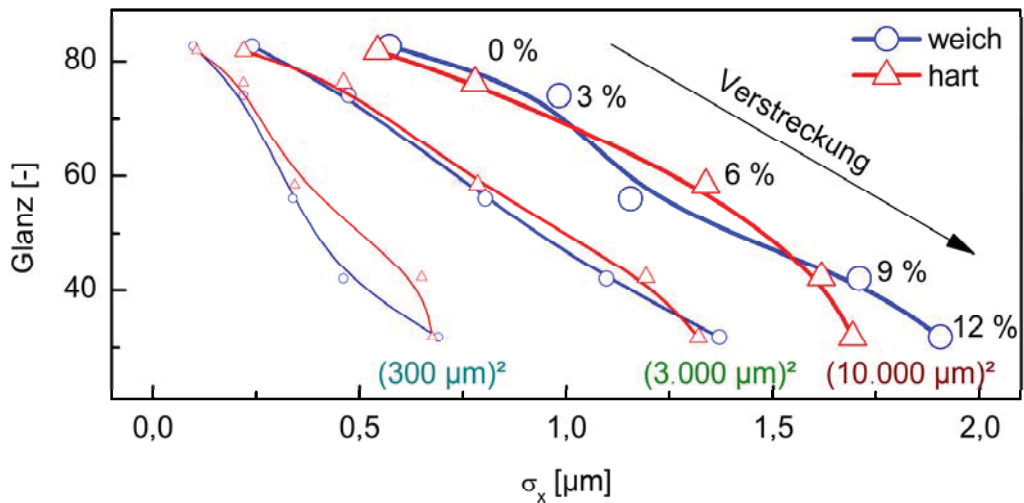


Abb. 3.9: Glanzgrad unverstreckter und verstreckter volllackierter Bleche mit unterschiedlicher äußerer Klarlackschicht (C_1C_1 , C_1C_2) als Funktion des vertikalen Topographiekennwertes σ_x von Oberflächenstrukturen in unterschiedlichen lateralen Maßstäben.

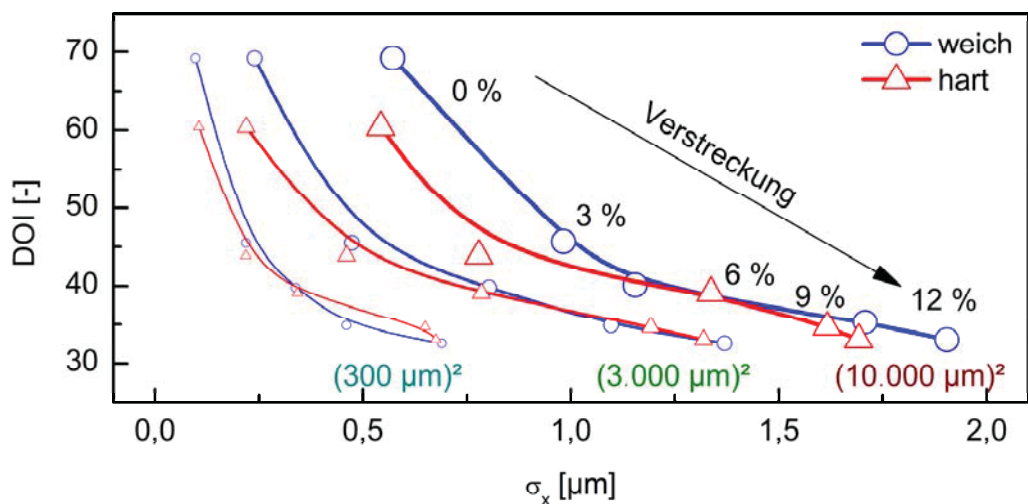


Abb. 3.10: Distinctness of Image (DOI) unverstreckter und verstreckter volllackierter Bleche mit unterschiedlicher äußerer Klarlackschicht (C_1C_1 , C_1C_2) als Funktion des vertikalen Topographiekennwertes σ_x von Oberflächenstrukturen in unterschiedlichen lateralen Maßstäben

In Abb. 3.11 sind die entsprechenden Datenpunkte grau hinterlegt und kleiner dargestellt. Die laterale Ausdehnung von etwa $45\ \mu\text{m}$ der durch die Verstreckung ausgebildeten ebenen Strukturen war zu gering um durch eine Erhöhung des Anteils gerichteter Reflexion den Glanzgrad zu verbessern. Bei der Auswertung von $3.000\ \mu\text{m}$ -Bildern ergaben sich für unverstreckte Bleche laterale Korrelationslängen von etwa $340\ \mu\text{m}$. Bereits eine Verstreckung um 3% führte zu einer Verringerung der Korrelationslänge auf etwa $185\ \mu\text{m}$; mit zunehmender Verstreckung sank die Korrelationslänge auf etwa $125\ \mu\text{m}$ bei 12% Dehnung. Die deformationsbedingten Topographieveränderungen ergaben bereits bei kleinen Dehnungen deutlich feinere Strukturen, charakterisiert durch kleinere Korrelationslängen. Durch die geringeren lateralen Ausdehnungen tragen diese mit Spiegelflächen vergleichbaren Strukturen weniger zur gerichteten Reflexion des einfallenden Lichtes bei; der Glanzgrad sinkt. Die Auswertung der $10.000\ \mu\text{m}$ -Bilder ergab laterale Korrelationslängen im Bereich von etwa $500\ \mu\text{m}$ bis $1\ 400\ \mu\text{m}$, die einen nahezu lineare Korrelation mit den Glanzgrad der volllackierten Bleche zeigten. Die Spiegelflächen dieser lateralen Ausdehnungen trugen maßgeblich zur gerichteten Reflexion und somit zum Glanzgrad der Oberfläche bei.

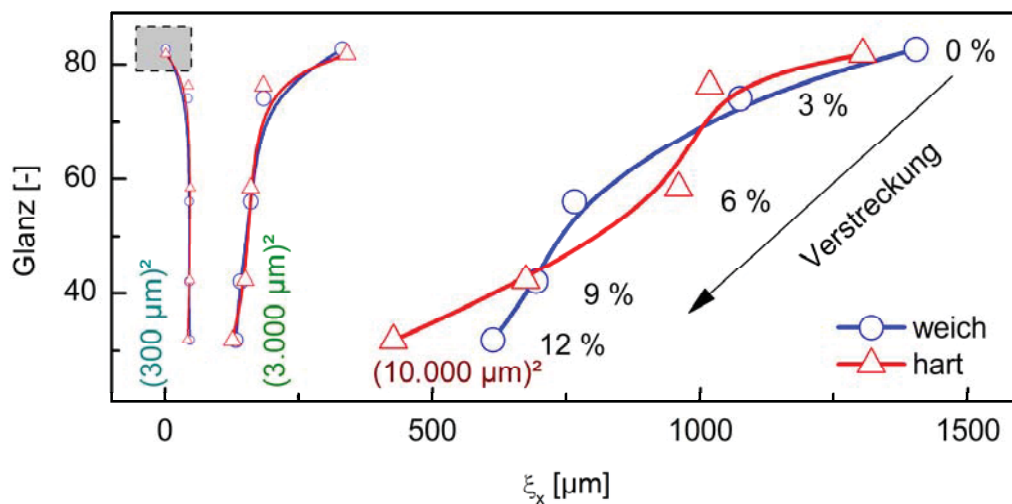


Abb. 3.11: Glanzgrad unverstreckter und verstreckter volllackierter Bleche mit unterschiedlicher äußerer Klarlackschicht (C_1C_1 , C_1C_2) als Funktion des lateralen Topographiekennwertes ξ_x von Oberflächenstrukturen in unterschiedlichen lateralen Maßstäben.

In Abb. 3.12 ist der Zusammenhang zwischen DOI und der lateralen Korrelationslänge dargestellt. Für 300 μm -Bildern ergab sich, analog zum Glanzgrad, kein signifikanter Zusammenhang zwischen DOI und ξ_x , da die laterale Korrelationslänge für verstreckte Bleche konstant bei etwa 45 μm lag. Während die Sensitivität des Glanzgrades auf die laterale Korrelationslänge aus 3.000 μm -Bildern mit zunehmender deformationsbedingter Erscheinungsbildverschlechterung sprunghaft anstieg, war für die DOI-Werte ein eher linearer Zusammenhang mit der lateralen Korrelationslänge feststellbar. Für 10.000 μm Bildgröße ergab sich, trotz der tendenziell niedrigeren Korrelationslängen bei IPDI- vernetzter harter Klarlackschicht (C_1C_2), eine für beide Klarlackvarianten identische progressive Verbesserung des Erscheinungsbildes mit zunehmender lateraler Korrelationslänge. Spiegelflächen mit größerer lateraler Ausdehnungen gehen mit einer deutlicheren Verbesserung der Abbildungsqualität (Distinctness of Image) einher.

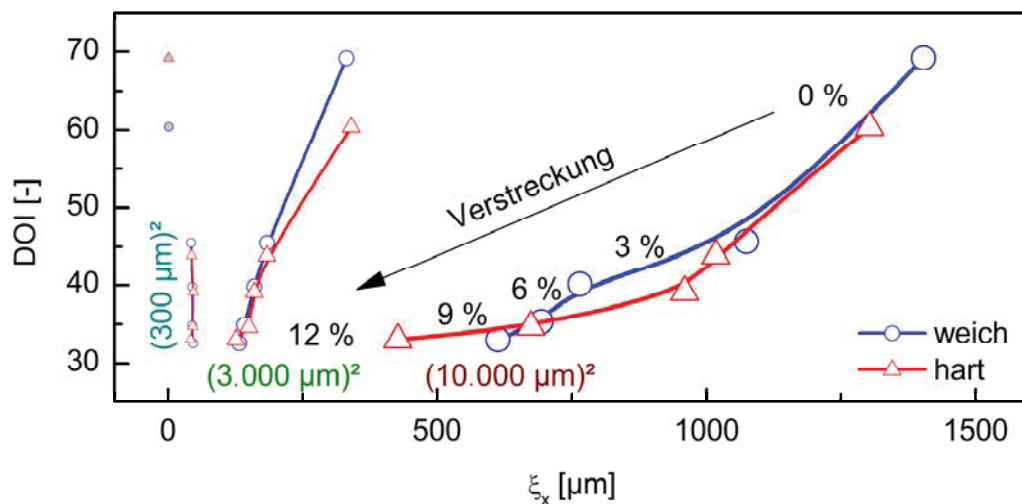


Abb. 3.12: Distinctness of Image (DOI) unverstreckter und verstreckter volllackierter Bleche mit unterschiedlicher äußerer Klarlackschicht (C_1C_1 , C_1C_2) als Funktion des lateralen Topographiekennwertes ξ_x von Oberflächenstrukturen in unterschiedlichen lateralen Maßstäben.

Die Abbildungen 3.13 und 3.14 stellen die Abhängigkeit der Erscheinungsbildkennwerte Glanz und DOI von den Steigungskennwerten der erscheinungsbildrelevanten topographischen Strukturen dar. Insbesondere für den Verlauf des Glanzgrades (s. Abb. 3.13) zeigte sich eine lineare Abhängigkeit von den

Steigungskennwerten der drei erscheinungsbildrelevanten Bild- bzw. Strukturgrößen. Der in Abb. 3.14 dargestellte Zusammenhang zwischen der Abbildungsqualität (DOI) und den Steigungskennwerten verdeutlicht die im Vergleich zum Glanz signifikant stärkere Sensitivität des DOI-Wertes auf zunehmende Steigungen der Spiegelflächen. Da du-relevante Strukturen ($300\ \mu\text{m}$ -Bilder) für unverstreckte Bleche laterale Ausdehnungen unterhalb der Messgrenze zeigten, ergaben sich hohe, physikalisch nicht plausible Steigungskennwerte. Mit dem Auftreten du-relevanter Spiegelflächen infolge der Verstreckung der Proben kam es zu einer signifikanten Streuung des einfallenden Lasers und somit zu erhöhter Dullness und demzufolge verringertem DOI-Kennwerten.

Wa- und Wb-relevante Strukturen zeigten bereits bei geringem Anstieg der Steigungskennwerte einen deutlichen negativen Einfluss auf die DOI-Kennwerte, da die Bestimmung der wave-scan-Parameter auf der Auswertung der Variation der reflektierten Intensitäten basiert. Im Vergleich dazu werden Glanzwerte statisch erfasst wodurch die Erhöhung der häufigsten Steigungskennwerte stärker eingeht als die damit verbundene Erhöhung der Variationsbreite der Steigungskennwerte.

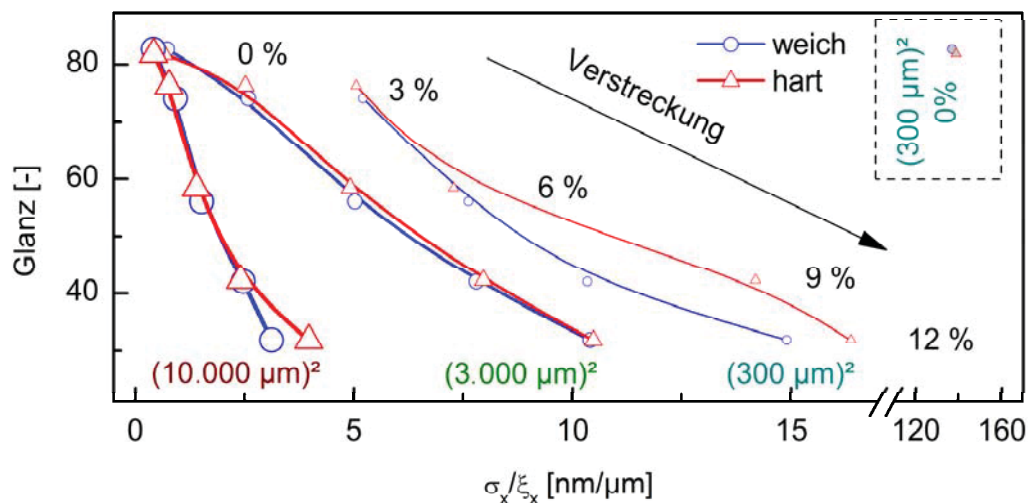


Abb. 3.13: Glanzgrad unverstreckter und verstreckter volllackierter Bleche mit unterschiedlicher äußerer Klarlackschicht (C_1C_1 , C_1C_2) als Funktion der Steigung (σ_x/ϵ_x) von durch Oberflächenstrukturen gebildeten Spiegelflächen in unterschiedlichen lateralen Maßstäben.

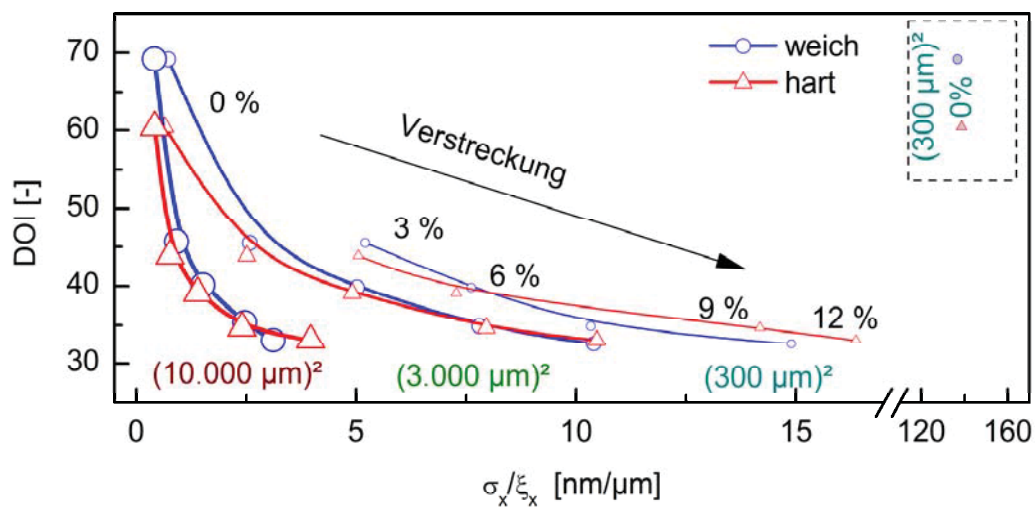


Abb. 3.14: Distinctness of Image (DOI) unverstreckter und verstrecker volllackierter Bleche mit unterschiedlicher äußerer Klarlackschicht (C_1C_1 , C_1C_2) als Funktion der Steigung (σ_x/ξ_x) von durch Oberflächenstrukturen gebildeten Spiegelflächen in unterschiedlichen lateralen Maßstäben.

Im Rahmen des zu Grunde liegenden Projektes wurden die in diesem Abschnitt untersuchten Bleche mit unterschiedlicher äußerer Klarlackschicht (C_1C_1 , C_1C_2) umfassend untersucht. Während für die Glasübergangstemperatur und die Härte der äußeren Klarlackschicht kein signifikanter Einfluss auf das Erscheinungsbild deformierter Bleche nachweisbar war, zeigte sich bei topographischen Untersuchungen eine deformationsbedingte Ausbildung gekreuzter Oberflächenstrukturen bei Blechen mit IPDI-venetzter harter äußerer Klarlackschicht (C_1C_2) (vgl. Anhang A2, S.101ff; Buder-Stroisznigg et al., 2005). Die etwa 0,7 μm breiten, als Scherbänder identifizierten Strukturen wiesen einen Abstand von etwa 1,2 μm bei einer Dehnung des Bleches von 6 % bzw. 5 μm bei 12 % Dehnung auf. Die Höhe der Strukturen lag im Bereich von 50 bis 70 nm (Brandstätter, 2006). Durch deren geringe Höhe kam es zu keinen Einflüssen der klarlackbedingten Topographieunterschiede auf das Erscheinungsbild.

Des Weiteren wurde untersucht, ob eine Erhöhung der Umformtemperatur über die Glasübergangstemperatur der Beschichtung einen positiven Einfluss auf die deformationsbedingte Erscheinungsbild- und Topographieänderungen mit sich bringt. Dazu wurde ein InSitu-Prüfstand zur Charakterisierung des Erscheinungsbildes während der Umformung entwickelt. Die Erhöhung der Umformtemperatur

auf 100 °C ergab keine nachweisbare Verbesserung der deformationsbedingten Erscheinungsbildänderungen (Wohlscheiber, 2007). Die bei der Umformung bei Raumtemperatur aufgetretenen Scherbänder auf der IPDI-vernetzten harten Klarlackschicht (vgl. Anhang A2, S.101ff; Buder-Stroisznigg et al., 2005; Brandstätter, 2006) traten im Fall der Umformung bei erhöhter Temperatur nicht mehr auf (Brandstätter, 2006). Ergänzende Untersuchungen zur deformationsbedingten Erscheinungsbild- und Topographieänderung warmverstreckter Bleche bestätigten die für die Umformung bei Raumtemperatur festgestellten Zusammenhänge.

Die Anwendung der Höhen/Höhen-Korrelationsfunktion ermöglichte eine richtungsabhängige Untersuchung der deformationsbedingte Topographiestrukturen, wie sie mit den Standardauswertemethoden des verwendeten Konfokalmikroskops nicht gegeben war. Die Gegenüberstellung richtungsabhängiger Topographiekennwerte mit qualitativ beobachtbaren richtungsabhängigen Erscheinungsbildmerkmalen ermöglichte die **Überprüfung der Plausibilität des von Schene (1998) eingeführten Spiegelflächenmodells**. Abbildung 3.15 zeigt die Richtungsabhängigkeit vertikaler (σ) und lateraler (ξ) Topographiekennwerte für 0 bis 12 % verstreckte volllackierte Bleche mit HDI- bzw. IPDI-vernetztem Klarlack. Bis zu einer Bildgröße von 3.000 μm ergaben sich sowohl in als auch quer zur Deformationsrichtung vergleichbare vertikale Topographiekennwerte, wobei die Rauigkeit quer zur Deformationsrichtung tendenziell höher war (s. Abb. 3.15, links). Darüber hinaus stieg die Rauigkeit quer zur Deformationsrichtung bis etwa 2,5 μm weiter an, während die Rauigkeit in Deformationsrichtung ein Plateau bei etwa 1,25 μm erreichte. Dieses Verhalten ist als eine Bildung von Längsriefen interpretierbar. Während für kleinste Strukturen keine signifikante Anisotropie der lateralen Korrelationslänge beobachtbar war (Abb. 3.15, rechts), zeigten sich im Bereich lateraler Korrelationslängen von etwa 125 bis 500 μm erhöhte Korrelationslängen in Deformationsrichtung. Demzufolge wurde auf die Ausbildung von Spiegelflächen geschlossen, die in Deformationsrichtung ausgerichtet waren. Ähnlich zu den vertikalen Topographiekennwerten, erreichte auch die laterale Korrelationslänge in Deformationsrichtung ein Plateau bei etwa 500 μm . Die Spiegelflächen lagen nunmehr quer zur Deformationsrichtung, sie zeigten zunehmendes Aspektverhältnis mit zunehmender Hauptabmessung.

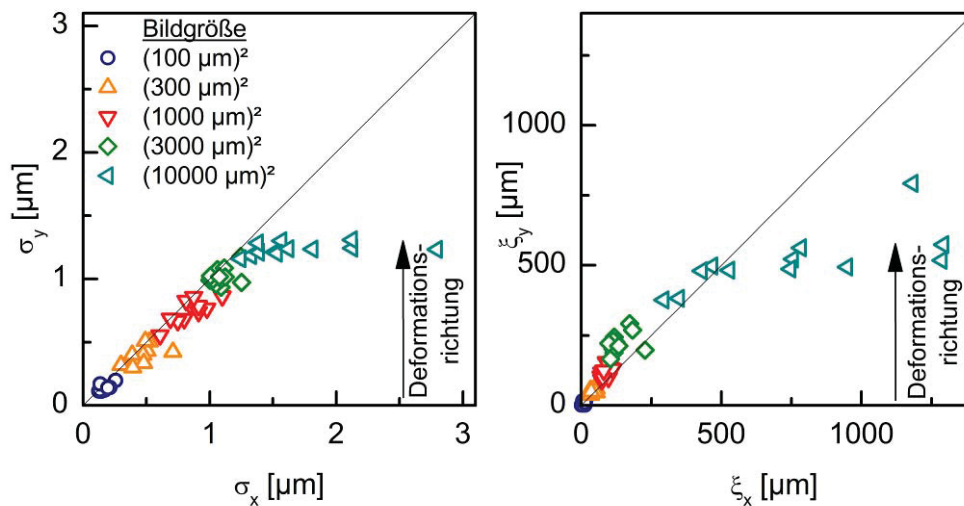


Abb. 3.15: Richtungsabhängigkeit vertikaler (σ) und lateraler (ξ) Topographiekennwerte volllackierter Bleche (c_1c_1 , c_1c_2) (vgl. Kicker, 2008).

In Abb. 3.16 ist am Beispiel 9 % verstreckter, volllackierter Bleche mit HDI-vernetzter äußerer Klarlackschicht (c_1c_1) die Auswirkung der anisotropen Topographie auf das Erscheinungsbild der beschichteten Bleche dargestellt. Zwei identische Bleche wurden im rechten Winkel übereinander gelegt, über eine Gitterlampe beleuchtet (Abb. 3.16 (a)) und die Spiegelung der Gitterlampe in der Lackoberfläche unter einem Beobachtungsabstand von etwa 30 cm fotografiert (Abb. 3.16 (b)). Im rechten Bereich (Abb. 3.16 (c)) illustriert ein quadratischer Bildausschnitt mit etwa 20 mm Seitenlänge die Anisotropie des Erscheinungsbildes. Zudem ist in Abb. 3.16 (d) die Ausrichtung der Spiegelflächen für beide Beobachtungsrichtungen schematisch dargestellt. Quer zur Deformationsrichtung waren signifikant breitere Abbilder des Lampengitters beobachtbar als in Deformationsrichtung (Abb. 3.16 (b), (c)). Der Vergleich zwischen schematischer Darstellung und Erscheinungsbild ergab eine gute Plausibilität des Spiegelflächenmodells. Bei der exemplarisch dargestellten Dehnung von 9 % betragen die Korrelationslängen quer zur Deformationsrichtung etwa 50, 150 bzw. 700 μm für 300, 3.000 bzw. 10.000 μm Bildgröße (vgl. Abb. 3.11 und Abb. 3.12). Für Strukturen dieser lateralen Ausdehnung ergab sich aus Abb. 3.15 ein Aspektverhältnis ($\xi_x:\xi_y$) von 1:1, 1:1,7 bzw. 1,4:1. Das Erscheinungsbild wurde durch Strukturen mittlerer lateraler Ausdehnung geprägt, deren hohes Aspektverhältnis

von 1:1,7 zu einer geringeren Variation der Streuwinkel in Deformationsrichtung führte.

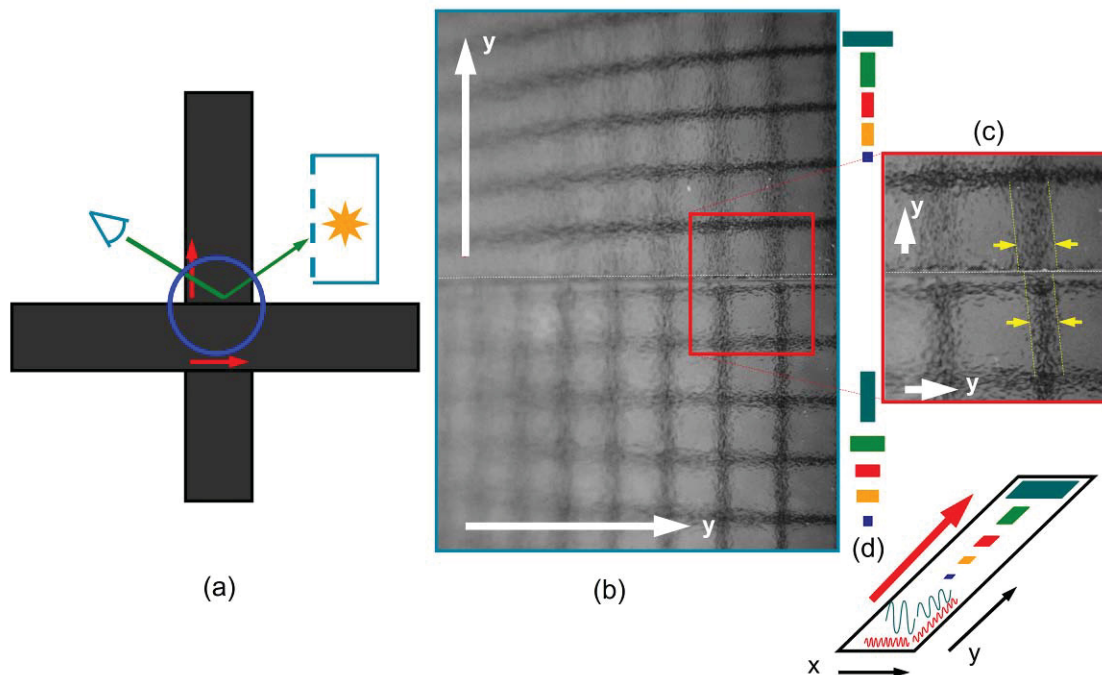


Abb. 3.16: Anisotropie des Erscheinungsbildes am Beispiel 9 % verstreckter, volllackierter Bleches mit HDI-vernetzter äußerer Klarlackschicht (C_1C_1) (vgl. Kicker, 2008).

3.7 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

Im Kapitel 3 „Erscheinungsbild und Topographie bandbeschichteter Bleche“ wurden laborbeschichtete und anlagenbeschichtete Bleche untersucht. Der Fokus lag auf einer systematischen Untersuchung der Einflussfaktoren Substratrauhigkeit, Schichtaufbau und der Formulierung der äußeren Klarlackschicht auf deformationsbedingte Erscheinungsbild- und Topographieveränderungen. Neben im Labor unter prozessnahen Bedingungen hergestellten Blechen mit 2 unterschiedlichen Substratrauhigkeiten und unterschiedlichen Schichtaufbauvarianten (unbeschichtet, Primer/Decklack-, Primer/Decklack/Klarlack- und Primer/Decklack/Klarlack/Klarlackschichten), wurden industriell beschichtete, volllackierte Bleche (4-Schicht-Aufbau) mit unterschiedlicher Formulierung der äußeren Klarlackschicht untersucht. Aus den Blechen wurden 0 bis 12 % verstreckte Probekörper gefertigt, hinsichtlich deformationsbedingter Erscheinungsbild- und Topographieveränderungen untersucht und aus Charakterisierungsergebnissen Oberflächenstruktur/Abbildungseigenschafts-Korrelationen erarbeitet. Zur

Charakterisierung des Erscheinungsbildes wurden die Kennwerte Glanz und Abbildungsschärfe (Distinctness of Image, DOI) bestimmt. Die qualitative Beschreibung erfolgte mit fotografischen Charakterisierungsmethoden. Die Topographiecharakterisierung war auf unterschiedliche, erscheinungsbildrelevante lateralen Maßstäbe fokussiert, wobei die Quantifizierung der Topographie über vertikale und laterale Kennwerte aus der bislang nicht auf beschichtete Bleche angewendeten Höhen/Höhen-Korrelationsfunktionen erfolgte.

Die Untersuchung des Erscheinungsbildes beschichteter Bleche zeigte keinen signifikanten Einfluss der Substratrauhigkeit auf den Glanzgrad, jedoch eine signifikante deformationsbedingte Verringerung sowie eine Erhöhung mit zunehmender Gesamtlackdicke. Während unverstreckte Bleche mit mindestens einer Klarlackschicht maximalen Glanzgrad erreichten, verbesserte sich der Glanz verstreckter Bleche nahezu linear mit zunehmender Schichtanzahl ohne das Glanzniveau der unverstreckten Bleche zu erreichen. Hinsichtlich der Distinctness of Image ergaben sich, mit einer Ausnahme, analoge Zusammenhänge. Bei unverstreckten Blechen mit mindestens einer Klarlackschicht führte die erhöhte Substratrauhigkeit zu kleineren DOI-Werten.

Im Rahmen der Topographieuntersuchungen stellte sich die Steilheit der Oberflächenstrukturen als geeignetes Charakteristikum zur Beschreibung des Einflusses von Substrat und Schichtaufbau auf deformationsbedingte Topographieveränderungen dar. Mit zunehmender Schichtanzahl wurden die Steigungskennwerte aller betrachteten Bild- bzw. Strukturgrößen deutlich verringert. Bereits die Applikation der Primerschicht führte zu einer maßgeblichen Einebnung der Strukturen und demzufolge einer überproportionalen Abnahme der Steigungskennwerte. Insbesondere auf Substratebene und Primerebene war eine signifikante deformationsbedingte Erhöhung der erscheinungsbildrelevanten Steigungskennwerte beobachtbar. Zusammenfassend ist festzuhalten, dass die Ausgangsrauhigkeit des Substrates durch die Polymerbeschichtung signifikant reduziert wurde. Während im unverstreckten Zustand unterschiedliche Substratrauhigkeiten an der Oberfläche volllackierter nachweisbar waren, zeigte sich nach deformationsbedingter Aufrauung kein signifikanter Unterschied der äußersten Klarlackschicht. Es wurde gezeigt, dass die deformationsbedingte Veränderung

der Oberflächen auf eine deformationsbedingte Aufrauung des metallischen Substrates zurückzuführen ist.

Zur Erarbeitung von Erscheinungsbild/Topographie-Korrelationen wurden die, aus Höhen/Höhen-Korrelationsfunktionen ermittelten Topographiekennwerte σ_x und ξ_x herangezogen, wobei im Rahmen dieser Untersuchungen zusätzlich die äußeren Klarlackschicht auf ihr Potenzial zur Verringerung der deformationsbedingten Erscheinungsbildverschlechterung untersucht wurde. Durch die Gegenüberstellung von Erscheinungsbildkennwerten und den Steigungskennwerten σ_x/ξ_x für erscheinungsbildrelevante Oberflächenstrukturen wurde das Spiegelflächenmodell bestätigt. Die Glanzwerte nahmen linear mit zunehmenden Steigungskennwerten ab, für die DOI-Werte ergab sich eine annähernd bi-lineare negative Korrelation. Der maßgebliche Teil der DOI-Verschlechterung erfolgte bereits durch vergleichsweise geringe Erhöhung der Steigungskennwerte infolge einer Dehnung von 3 %. Die Variation der äußeren Klarlackschicht hatte lediglich auf signifikant niedrigere DOI-Werte unverstreckter Bleche mit harter Außenschicht zur Folge.

Beim Einsatz der härteren äußeren Klarlackschicht war bei der Verstreckung bei Raumtemperatur die Ausbildung von Scherbändern mit nicht erscheinungsbildrelevanten lateralen und vertikalen Abmessungen beobachtbar, bei Deformationstemperaturen über der Glasübergangstemperatur der Beschichtung kam es zu keiner Scherbandbildung. Erscheinungsbildrelevante größere Strukturen, die durch Topographiebildern mit 300 μm bis 10.000 μm Seitenlänge erfassbar waren, wurden jedoch weder durch die Art der Klarlackschicht noch durch die Deformationstemperatur signifikant beeinflusst. Zudem wurde eine Anisotropie der Topographie festgestellt die sich im Erscheinungsbild der Proben widerspiegelte.

4 Zusammenfassung und Ausblick

Übergeordnetes Gesamtziel dieser Arbeit war die Erarbeitung der werkstofflichen Grundlagen für die Weiterentwicklung von bandbeschichteten Stahlblechen für die Automobilindustrie. Der Einsatz bandbeschichteter Bleche für Automobilaußenhutanwendungen erfordert sowohl herausragende Umform- und Haftungseigenschaften als auch ein makelloses visuelles Erscheinungsbild der tiefgezogenen Bauteile. In der vorliegenden Dissertation wurden demzufolge zwei Hauptaspekte betrachtet.

- (1) Eigenschaften freistehender Lackfilme und bandbeschichteter Bleche.
- (2) Erscheinungsbild und Topographie bandbeschichteter Bleche.

Da das Erscheinungsbild volllackierter Bleche (beschichtet mit Primer, Decklack, 2x Klarlack) maßgeblich durch die Grenzfläche zwischen Beschichtung und Luft definiert wird, lag der Fokus auf einer systematischen Variation der äußeren Klarlackschicht, die darunterliegenden Lackschichten wurden konstant gehalten. Bezüglich des mechanisch/technologischen Aspekts (1) wurden drei Einzelzielsetzungen verfolgt.

- (1a) Thermo-mechanische und mechanische Charakterisierung voroptimierter und mehrschichtiger Lackfilme,
- (1b) Erarbeitung von Struktur/Eigenschafts-Korrelationen der Klarlackvarianten,
- (1c) Korrelation der Eigenschaften von Lackfilm und bandbeschichtetem Blech.

Hinsichtlich des Aspekts (2) im Zusammenhang mit dem Erscheinungsbild wurden folgende Einzelzielsetzungen abgedeckt, wobei neben dem Schichtaufbau insbesondere der Deformationsgrad sowie das verwendete Stahlsubstrat variiert wurden.

- (2a) Charakterisierung deformationsbedingter Erscheinungsbildänderung bandbeschichteter Bleche,
- (2b) Charakterisierung deformationsbedingter Topographieänderung bandbeschichteter Bleche,
- (2c) Erarbeitung von Oberflächenstruktur/Abbildungseigenschafts-Korrelationen bandbeschichteter Bleche.

Die Untersuchungen voroptimierter und mehrschichtiger Lackfilme ergaben für MF-vernetzte polyesterbasierte Decklackfilme Glasübergangstemperaturen von 50 °C, duktiles Werkstoffverhalten ($\epsilon_B \sim 200\%$) und signifikante bleibende Dehnung nach Entlastung. HDI-vernetzte Acrylatklarlackfilme zeigten Glasübergangstemperaturen von 70 °C, sprödes Verhalten ($\epsilon_B \sim 2\%$) sowie eine geringe bleibende Dehnung. Im Zweischichtverbund war eine Stützwirkung ($\epsilon_B \sim 40\%$) für die spröden Lackfilme sowie ein ausgeprägtes Maximum bei der Streckgrenze beobachtbar. Glasübergang, Modul und ultimative Kennwerte von 2-Schichtfilmen wurden vorrangig von der steiferen Lackschicht bestimmt. Bei Deformation oberhalb T_G (100 °C) nahm die Verformbarkeit der bei Raumtemperatur spröden Lackfilme zu; für bei Raumtemperatur duktile Lackfilme sank die Bruchdehnung. Sowohl Deck- als auch Klarlack zeigten viskoelastisches Entlastungsverhalten mit geringer bleibender Dehnung.

Für die Vernetzungsdichte ausgewählter Polyesterklarlackfilme war ein Anstieg mit zunehmender Einbrenndauer bei 145 °C unabhängig vom Vernetzungsmittel beobachtbar. Die Glasübergangstemperaturen erreichten ein Plateau von etwa 58 °C nach 40 min bei HDI-Vernetzung bzw. etwa 75 °C nach 20 min bei IPDI-Vernetzung. Die Glasübergangstemperaturniveaus waren vergleichbar mit Werten aus der prozessnahen Hochtemperatureinbrennung. Zur Abschätzung der Glasübergangstemperaturen spröder Lackfilme und applizierter Beschichtungen wurde eine dynamisch-mechanische Analysemethode im Penetrationsmodus entwickelt, implementiert und angewendet. Bezüglich der mechanischen Eigenschaften zeigte sich für IPDI-vernetzte Polyesterklarlackfilme bereits ab einer Niedertemperatureinbrenndauer von 10 min ein sprödes Werkstoffverhalten mit höherem E-Modul, höherer Bruchspannung und niedrigerer Bruchdehnung. Für HDI-vernetzte Polyesterklarlackfilme war ein Duktil/Spröd-Übergang mit zunehmender Niedertemperatureinbrenndauer feststellbar. Acrylatbasierende Klarlackfilme zeigten höhere Glasübergangstemperaturen und Vernetzungsdichten als polyesterbasierende Filme. Für beide Bindemitteltypen waren materialspezifische, annähernd lineare Zusammenhänge zwischen Glasübergangstemperatur und Verhältnis aus Molmasse und OH-Zahl feststellbar. Auch die mechanischen Kennwerte Elastizitätsmodul und Zugfestigkeit korrelierten mit dem Verhältnis aus

Molmasse und OH-Zahl. Für die untersuchten Klarlackvariationen war kein eindeutiger Zusammenhang zwischen elastischer Verzerrungsenergie und werkstofflicher Struktur beobachtbar.

Die Korrelation der Eigenschaften von Lackfilm und bandbeschichtetem Blech ergab weder für die werkstoffliche Struktur noch für die Glasübergangstemperatur eindeutige Korrelationen mit Umformbarkeitskennwerten. Für die Polyesterbeschichtungen war eine tendenzielle Verbesserung der Umformbarkeit mit zunehmender Vernetzungsdichte der Klarlackschicht feststellbar. Hinsichtlich Korrelation der mechanischen Kennwerte mit Umformbarkeitskennwerten zeigten Acrylatbeschichtungen mit höheren Elastizitätsmodulwerten bessere Umformbarkeitskennwerte als die Polyesterbeschichtungen (niedrigerer Elastizitätsmodul). Für Acrylatbeschichtungen war eine Verbesserung mit zunehmender Bruchspannung feststellbar. Bei Polyesterbeschichtungen führten höhere Modul- bzw. Bruchspannungswerte zu einer verbesserten Umformbarkeit. Die T-Bend-Haftung der Acrylatbeschichtungen (höherer Modul) lag signifikant höher als für Polyesterbeschichtungen. Beschichtungen mit einer Glasübergangstemperatur größer 100°C zeigten auffallend schlechte Werte. Hinsichtlich Kratzhaftung ergab sich sowohl für Acrylat- als auch für Polyesterbeschichtungen eine Verbesserung mit zunehmender Glasübergangstemperatur bzw. Vernetzungsdichte. Die Zugversuchskennwerte korrelierten nicht mit der Kratzhaftung.

Die Erscheinungsbilduntersuchungen ergaben hohe Glanzgrade für volllackierte und decklack/klarlack-beschichteter Bleche; decklack-beschichtete Bleche zeigten signifikant geringeren Glanz. Während eine signifikante deformationsbedingte Verringerung des Glanzgrades beobachtbar war, ergab sich keine nachweisbare Auswirkung der Ausgangsrauhigkeit des unverstreckten Substrates auf den Glanz. Werte für Distinctness of Image (DOI) zeigte ein ähnliches Verhalten, wobei im Fall unverstreckter Bleche mit mindestens einer Klarlackschicht eine erhöhte Substratrauhigkeit zu geringfügig schlechterem Abbildungsvermögen führte. Im Fall unverstreckter Bleche beschränkte sich der Einfluss der äußeren Klarlackschicht auf geringfügig niedrigere DOI-Kennwerte für die harte Klarlackvariante. Für die Beschreibung des Einflusses von Substrat und Schichtaufbau auf deformationsbedingte Topographieveränderungen wurde die

Steilheit der Oberflächenstrukturen als geeignetes Charakteristikum identifiziert. Für alle betrachteten Bild- bzw. Strukturgrößen war eine deutliche Verringerung der Steigungskennwerte mit zunehmender Schichtanzahl beobachtbar. Die Strukturen auf der Substratoberfläche wurden bereits durch die Applikation der Primerschicht maßgeblich eingeebnet. Insbesondere auf Substratebene und Primerebene war eine signifikante deformationsbedingte Erhöhung der erscheinungsbildrelevanten Steigungskennwerte beobachtbar. Während im unverstreckten Zustand unterschiedliche Substratrauhigkeiten an der Oberfläche volllackierter nachweisbar waren, zeigte sich nach deformationsbedingter Aufrauung kein signifikanter Unterschied der äußersten Klarlackschicht. Die deformationsbedingte Aufrauung des metallischen Substrates wurde als maßgeblicher Einflussfaktor für die deformationsbedingte Veränderung der Oberflächen identifiziert. Im Rahmen der Erscheinungsbild/Topographie-Korrelationen wurden das Spiegelflächenmodell durch die Gegenüberstellung von Erscheinungsbildkennwerten und den Steigungskennwerten bestätigt. Während die Glanzwerte linear mit zunehmenden Steigungskennwerten abnahmen, ergab sich für die DOI-Werte eine annähernd bi-lineare negative Korrelation. Der maßgebliche Teil der DOI-Verschlechterung erfolgte bereits durch vergleichsweise geringe Erhöhung der Steigungskennwerte infolge einer Dehnung von bis zu 3 %. Das Abbildungsvermögen reagierte somit wesentlich sensitiver auf Veränderungen der Steigung als der Glanzgrad. Erscheinungsbildrelevante Strukturen wurden weder durch die Härte der Klarlackschicht noch durch die Deformationstemperatur signifikant beeinflusst. Zudem wurde eine Anisotropie der Topographie festgestellt die sich im Erscheinungsbild der Proben widerspiegelte.

Im Rahmen dieser Dissertation wurde am Polymer Competence Center Leoben und am Institut für Werkstoffkunde und Prüfung der Kunststoffe der Montanuniversität Leoben ein fundiertes methodisches Wissen zur polymerphysikalischen Charakterisierung freier Lackfilme und bandbeschichteter Bleche sowie zur Beurteilung und Quantifizierung relevanter Erscheinungsbild- und Topographie-kennwerte erarbeitet. Die erarbeiteten Methoden und Erkenntnisse werden in weiterführenden Projekten mit Fokus auf Bauanwendungen bandbeschichteter Bleche angewendet. Durch die Arbeit wurde nachgewiesen, dass der Einsatz volllackierter Bleche im Bereich der Automobilaußenhaut mit den derzeit eingesetzten

Lackwerkstoffen aufgrund einer deformationsbedingter Aufrauung des Stahlbleches nicht möglich ist. Künftige Untersuchungen sollen sich daher auf die Entwicklung neuartiger Lacksysteme bzw. alternativer Vernetzungsprozesse konzentrieren um die substratbedingten Oberflächenveränderungen durch maßgeschneidertes Werkstoffverhalten der Beschichtung zu kompensieren.

Literatur

Androsch, F. M., Kösters, K. und Stellnberger, K.-H. (2001). *Stahl und Eisen* **121**, 37.

Arora, K. S., Baah, F., Canard, G. M. und Setzke, D. E. (2001). *European coatings journal* **4**, 124.

Behrens, B.-A., Deiler, G. und Yun, J.-W. (2004). "Endlackiertes Feinblech qualitätsgerecht umformen", *Blech InForm* **2**, 27.

Bertrand-Lambotte, P., Loubet, J. L., Verpy, C. und Pavan, S. (2001). *Thin Solid Films* **398-399**, 306.

besser lackieren! (2001). "Im Gespräch: Dr. Michael Alsmann 'Coils sind ideal für neue Fertigungsverfahren'", *besser lackieren!* **13**, 6.

besser lackieren! (2002a). "Alu- und Stahlwerkstoffe in Wagenfarbe bandbeschichten", *besser lackieren!* **4**, 1.

besser lackieren! (2002b). "Automobilfarbtöne für Coils einsetzen", *besser lackieren!* **4**, 12.

Betz, P. und Bartelt, A. (1993). *Progress in Organic Coatings* **22**, 27.

Beuschel, G. (1996). "Lackharze - Chemie, Eigenschaften und Anwendungen", Hrsg.: Stoye, D. und Freitag, W., Carl Hanser, Wien (A).

Brandstätter, A. (2005). "Konfokalmikroskopische Charakterisierung von unterschiedlich deformierten bandbeschichteten Blechen", Studienarbeit, Institut für Werkstoffkunde und Prüfung der Kunststoffe, Montanuniversität, Leoben (A).

Brandstätter, A. (2006). "Mikroskopische Charakterisierung und Topographie/Erscheinungsbild-Korrelationen bandbeschichteter Bleche", Diplomarbeit, Institut für Werkstoffkunde und Prüfung der Kunststoffe, Montanuniversität, Leoben (A).

Buchmayr, B. (2005). "Umformtechnik im Automobilbau", Vorlesung, Lehrstuhl für Umformtechnik, Montanuniversität, Leoben (A).

Buder-Stroisznigg, M., Wallner, G. M. und Strauß, B. (2004). *BHM* **149**, 313.

Buder-Stroisz nigg, M., Wallner, G. M., Gruber, D. P., Strauß, B., Jandel, L. und Lang, R. W. (2005). *BHM* **150**, 293.

Buder-Stroisz nigg, M., Wallner, G. M., Strauß, B., Jandel, L. und Lang, R. W. (2008a). *Progress in Organic Coatings* (**in press**).

Buder-Stroisz nigg, M., Wallner, G. M., Strauß, B., Jandel, L. und Lang, R. W. (2008b). *Progress in Organic Coatings* (**accepted**).

BYK-Gardner (1999). "How to Quantify Orange Peel?" BYK-Gardner GmbH, Gertesried, Deutschland.

Das Österreichische Industriemagazin (2003). "Bunte Bleche von der Rolle", *Das Österreichische Industriemagazin* **7/8 2003**, 85.

DIN 4768, "Ermittlung der Rauheitskenngrößen R_a , R_z , R_{max} mit elektrischen Tastschnittgeräten; Begriffe, Meßbedingungen".

Duivenvoorde, F. L., Laven, J. und van der Linde, R. (2002). *Progress in Organic Coatings* **45**, 127.

Forschungsinstitut für Pigmente und Lacke e.V. (2003). "Zusammenhang zwischen viskoelastischen Eigenschaften und mechanischer Oberflächenbeständigkeit von Beschichtungen", Forschungsinstitut für Pigmente und Lacke e.V..

Frank, A. (2006). "Mechanische und thermo-mechanische Charakterisierung unterschiedlich pigmentierter Coil-Coating-Lackfilme für Automobilanwendungen", Diplomarbeit, Institut für Werkstoffkunde und Prüfung der Kunststoffe, Montanuniversität, Leoben (A).

Goldschmidt, A. und Streitberger, H.-J. (2003). *BASF Handbook on Basics of Coil Coating Technology*. Vinzentz.

Gruber, D. P. (2004). "Methoden zur Analyse des Erscheinungsbildes strukturierter Oberflächen", Polymer Competence Center Leoben GmbH (PCCL), Leoben (A).

Gruber, D. P., Buder-Stroisz nigg, M., Wallner, G. M., Strauß, B., Jandel, L. und Lang, R. W. (2006). *BHM* **151**, 313.

Gruber, D. P., Buder-Stroisz nigg, M., Wallner, G. M., Strauß, B., Jandel, L. und Lang, R. W. (2008). *Progress in Organic Coatings* (**in press**).

Gruber, D. P., Wallner, G. M. und Buder-Stroisz nigg, M. (2005). "Verfahren zur Analyse der Oberflächeneigenschaften eines Materials", Patent, A1036, Österreich (A).

Guhr, U., Grefenstein, A., Hauck, C. und Reinelt, D. (2000). "Einsatz von Kunststoffen in der Automobilproduktion", *ATZ Automobiltechnische Zeitschrift* **5**, 346.

Haas, A. (1999). "Quantitative Charakterisierung rauher Oberflächen mittels Rasterkraftmikroskopie", Diplomarbeit, Institut für Physik, Montanuniversität, Leoben (A).

ISO 527-1, "Plastics - Determination of tensile properties - Part 1: General principles", 1993.

ISO 527-3, "Plastics - Determination of tensile properties - Part 3: Test conditions for free films and sheets", 1995.

ISO 6721-1, "Plastics - Determination of dynamic mechanical properties - Part 1: General principles", 2001.

ISO 6721-4, "Plastics - Determination of dynamic mechanical properties - Part 4: Tensile vibration - non-resonance method", 1994.

Jandel, A.-S. und Meuthen, B. (2005). *coil coating*. Vieweg & Sohn, Wiesbaden (D).

Journal für Oberflächentechnik (2000). "Die Herausforderung - vorbeschichtete Bleche in Decklackqualität", *Journal für Oberflächentechnik* **9**, 72.

Kicker, H. (2008). "Automatisierbare Mess- und Auswertemethoden zur Charakterisierung der Topographie bandbeschichteter Bleche", Studienarbeit, Institut für Werkstoffkunde und Prüfung der Kunststoffe, Montanuniversität, Leoben (A).

Klinke, E. und Eisenbach, C. D. (2001). "Scratch resistance of organic coatings as evaluated by a single scratch test and relation to bulk mechanical properties", Forschungsinstitut Stuttgart (D).

Lang, R. W. (1999). "Werkstoffprüfung der Kunststoffe", Vorlesung, Montanuniversität Leoben, A, Institut für Werkstoffkunde und Prüfung der Kunststoffe.

Lang, R. W. (2000). "Physik und Werkstoffkunde der Kunststoffe", Vorlesung, Montanuniversität Leoben, A, Institut für Werkstoffkunde und Prüfung der Kunststoffe.

Lex, K. (1992). "Die erweiterte Glanzmessung und die Messung von Oberflächenstrukturen", In *Qualität produzieren, nicht korrigieren. Fachbuchreihe Lackiertechnik*, Ausg. Band 2, Hrsg.: Lackierbetrieb', Z. I., Curt R. Vincentz Verlag, Hannover (D).

Lex, K. und Hentschel, G. (2000). *Technisches Messen* **67**, 546.

- Lorenz, H. (2003). "Visionäre Konzepte in der Fahrzeugfertigung unter maximaler Verwendung von Kunststoffteilen und modularen Konzepten", 1. Nds. Forum Kunststofftechnik, Wolfsburg (D).
- Mayr, G. (2003). "Autos aus farbigem Blech gepresst" in "Modern Times". Österreich: science.orf.at, p. 19. Juni 2003.
- McKnight, M. E., Marx, E., Nadal, M. E., Vorburger, T. V., Barnes, P. Y. und Galler, M. (2001). *Applied Optics* **40**, 2159.
- Mettler Toledo GmbH (2002). "DMA 861e - Benutzerhandbuch", Mettler Toledo GmbH, Schwerzenbach (CH).
- Nadal, M. E. und Thompson, E. A. (2001). "NIST Reference Goniophotometer for Specular Gloss Measurements", National Institute of Standards and Technology,
- Narayan, R. und Raju, K. V. S. N. (2002). *Progress in Organic Coatings* **45**, 59–67.
- Osterhold, M. und Glockner, P. (2001). *Progress in Organic Coatings* **41**, 177.
- Oswald, G. (1997). "Charakterisierung des mechanischen Kurz- und Langzeitverhaltens von Kunststofffolien für die transparente Wärmedämmung", Diplomarbeit, Institut für Werkstoffkunde und Prüfung der Kunststoffe, Montanuniversität, Leoben (A).
- Paar, W. (2004). "Lacktechnologie", Vorlesung, Institut für Chemie der Kunststoffe, Montanuniversität, Leoben.
- Raabe, D., Sachtleber, M., Weiland, H., Scheele, G. und Zhao, Z. (2003). *Acta Materialia* **51**, 1539–1560.
- Rogner, I. und Strauß, B. (2004). "Pre-Primed and Pre-Filled: Coil Coated Steel Panels Re-place Cathodic ED and Filler Coatings on Car Body Modules", 4th International Strategy Conference on Car Painting, Berlin, 1 - 2 Juli 2004.
- Schene, H. (1989). "Untersuchung über den optisch-physiologischen Eindruck der Oberflächenstruktur von Lackfimen", Dissertation, Konstruktions- und Fertigungstechnik, Universität Stuttgart, Stuttgart (D).
- Schwalm, R., Häußling, L., Reich, W., Beck, E., Enenkel, P. und Menzel, K. (1997). *Progress in Organic Coatings* **32**, 191.
- Schwarzl, F. R. (1990). *Polymermechanik - Struktur und mechanisches Verhalten von Polymeren*. Springer Verlag, Berlin (D).
- Simpson, L. A. (1978). *Progress in Organic Coatings* **6**, 1.
- Strauß, B. (2002). *persönliche Auskunft*.
- Strauß, B. (2003). *persönliche Auskunft*.

Strauß, B. (2004). *persönliche Auskunft*.

Strauß, B. (2006). *persönliche Auskunft*.

Sung, L.-P., Nadal, E. M., McKnight, M. E. und Nguyen, J. V. (2001). "Investigation of the relationship between microstructure and appearance properties of coating materials", ICE 2000, Chicago.

Svoboda, M. A. (1999). "zug-makro v1.3.xls", Microsoft Excel-Visual Basic for Applications (vba), Institut für Werkstoffkunde und Prüfung der Kunststoffe, Montanuniversität, Leoben (A).

Tahmassebi, N. und Moradian, S. (2004). *Polymer Degradation and Stability* **83**, 405.

Teichert, C., Haas, A., Wallner, G. M. und Lang, R. W. (2002). *Macromolecular Symposia* **191**, 457.

Temtchenko, T., Turri, S., Novelli, S. und Delucchi, M. (2001). *Progress in Organic Coatings* **43**, 75.

Ueda, K., Kanai, H. und Amari, T. (2002a). *Progress in Organic Coatings* **45**, 15.

Ueda, K., Kanai, H. und Amari, T. (2002b). *Progress in Organic Coatings* **45**, 276.

Ueda, K., Kanai, H., Suzuki, T. und Amari, T. (2001). *Progress in Organic Coatings* **43**, 233.

Wichern, C. M., De Cooman, B. C. und Van Tyne, C. J. (2004). *Acta Materialia* **52**, 1211.

Wohlscheiber, F. (2007). "Temperierte Zugversuche zur Bestimmung mechanischer Kennwerte und des Erscheinungsbildes von Lackfilmen und bandbeschichteten Blechen", Diplomarbeit, Institut für Werkstoffkunde und Prüfung der Kunststoffe, Montanuniversität, Leoben (A).

Yang, H.-N., Wang, G.-C. und Lu, T.-M. (1993). *Diffraction from Rough Surfaces and Dynamic Growth Fronts*. World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd.,

Anhang

A1: Buder-Stroisznigg, M., Wallner, G. M. und Strauß, B. (2004). <i>BHM</i> 149 , 313.....	96
A2: Buder-Stroisznigg, M., Wallner, G. M., Gruber, D. P., Strauß, B., Jandel, L. und Lang, R. W. (2005). <i>BHM</i> 150 , 293.....	101
A3 Buder-Stroisznigg, M., Wallner, G. M., Strauß, B., Jandel, L. und Lang, R. W. (2008a). <i>Progress in Organic Coatings (in press)</i>	109
A4 Buder-Stroisznigg, M., Wallner, G. M., Strauß, B., Jandel, L. und Lang, R. W. (2008a). <i>Progress in Organic Coatings (accepted)</i>	121

Deformationsverhalten und Erscheinungsbild von bandbeschichteten Stahlblechen für Automobilanwendungen

M. Buder-Stroisznigg, G. M. Wallner und B. Strauß

Am Polymer Competence Center Leoben (PCCL, Leoben, Österreich) werden in Kooperation mit der Voestalpine Stahl GmbH (Linz, Österreich) und dem Institut für Werkstoffkunde und Prüfung der Kunststoffe der Montanuniversität Leoben die werkstofftechnischen Grundlagen für die Entwicklung von bandbeschichteten Stahlblechen für Automobilanwendungen erarbeitet. Hauptziel ist die Entwicklung eines vertieften Verständnisses zwischen der Umformbarkeit bandbeschichteter Bleche und den Werkstoffeigenschaften der eingesetzten Polymer-Beschichtungen (Lacke). Es werden relevante Eigenschaften von Lackfilmen und die Ursachen für deformationsbedingte Veränderungen des Erscheinungsbildes bandbeschichteter Stahlbleche beschrieben und diskutiert.

Deformation Behaviour and Appearance of Polymer Coatings Applied on Multilayer Coil-Coated Steel Sheets for Automotive Applications. At the Polymer Competence Center Leoben (PCCL, Leoben, Austria) a research project to develop coil coated steel sheets for automotive applications is carried out in close cooperation with the Voestalpine Stahl GmbH (Linz, Austria) and the Institute of Materials Science and Testing of Plastics at the University of Leoben. The objective of the project is to establish a fundamental understanding of the physical relationships between the molecular structure of the coating polymer and the deformation behaviour and appearance of coil coated steel sheets. First results as to relevant properties of polymer coatings and the reasons of the deformation induced changes of the appearance of coil coated steel sheets are described and discussed.

1. Einleitung

„Coil Coating“ ist ein kontinuierliches Beschichtungsverfahren zur Herstellung lackierter Metallbänder, bei dem thermisch vernetzende Lacke auf Stahl- oder Aluminiumbänder aufgewalzt und in Durchlauföfen eingebrannt werden^{1,2}. Bei der Voestalpine Stahl GmbH (Linz, Österreich) wird das Coil-Coating-Verfahren derzeit vornehmlich zur Herstellung bandbeschichteter Bleche für Anwendungen im Bauwesen sowie in der Hausgeräte- und Automobilindustrie eingesetzt. Aktuelle Forschungsarbeiten zielen auf die Entwicklung von vorlackierten Metallbändern für die Automobilkarosserie ab^{3,5}. Während die technische Entwicklung von vorgefüllten Stahlbändern (2-Schicht-Lackierung) zur Substitution der Elektrotauchlackierung sowie der nachfolgenden Füllerlackierung schon weitgehend abgeschlossen ist, soll es in Zukunft auch möglich werden, durch die Verwendung von decklackierten Stahlbändern (4-Schicht-Lackierung) die komplexe und kostenintensive Spritzlackierung zur Gänze zu ersetzen. Anwendungsmöglichkeiten werden vor allem im Zusammenhang mit einer modular ausgerichteten Automobilfertigung gesehen⁶. Die Hauptanforderung für vorlackierte Bleche im Automobilbau stellen die mechanischen Belastungen bei den Umform- und Pressvorgängen dar. Rissfreiheit und ausgezeichnete Haftung der Beschichtung sind für beide Varianten eine Grundvoraussetzung. Bei den decklackierten Blechen kommen noch besondere Anforderungen bezüglich des optischen Erscheinungsbildes nach der Umformung hinzu⁷.

Im Rahmen des K_{plus}-Forschungsprogramms werden derzeit am Polymer Competence Center Leoben (PCCL,

Leoben, Österreich) in Kooperation mit der Voestalpine Stahl GmbH (Linz, Österreich) die werkstofftechnischen Grundlagen für die weitere Entwicklung von bandbeschichteten Stahlblechen für Automobilanwendungen erarbeitet. Hauptziel dieser Forschungsarbeit ist die Entwicklung eines vertieften Verständnisses zwischen der Umformbarkeit bandbeschichteter Bleche und den relevanten Eigenschaften der eingesetzten Polymere (Lackfilme). Im vorliegenden Artikel werden die Ergebnisse des ersten Projektabschnittes – die Ursachen für deformationsbedingte Veränderungen des Erscheinungsbildes bandbeschichteter Stahlbleche – beschrieben und diskutiert. Zudem werden die Vorgehensweise sowie erste Ergebnisse zur Ermittlung von (Werkstoff) Struktur-(Bauteil)Eigenschafts-Korrelationen dargestellt.

2. Experimentelles

Abbildung 1 zeigt einen typischen Schichtaufbau von bandbeschichteten, decklackierten Blechen sowie den methodischen Ansatz zur Aufklärung von Struktur-Eigenschafts-Korrelationen. Auf ein vorbehandeltes, gepulvertes Blech aus Weichstahl (DC06) wird die farbgebende Decklackierung aufgebracht, die zusätzlich mit einer oder mehreren Klarlackschichten überzogen wird.

Alle Untersuchungen wurden mit Coil-Coating-Lacken der Fa. BASF Coatings AG (Münster, Deutschland)

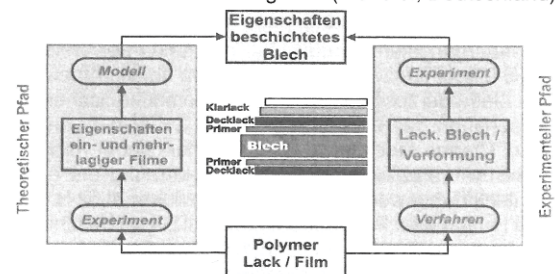


Abb. 1. Methodischer Ansatz zur Aufklärung von (Werkstoff) Struktur-(Bauteil)Eigenschafts-Korrelationen

Dipl.-Ing. Michael Buder-Stroisznigg, Polymer Competence Center Leoben GmbH (PCCL), Parkstraße 11, 8700 Leoben/Österreich; Dipl.-Ing. Dr. mont. Gernot M. Wallner, Institut für Werkstoffkunde und Prüfung der Kunststoffe, Montanuniversität Leoben, Franz-Josef-Straße 18, 8700 Leoben/Österreich; Dipl.-Ing. Dr. Bernhard Strauß, Voestalpine – Division Stahl, Voestalpine-Straße 3, Postfach 3, 4031 Linz/Österreich.

durchgeführt. Die verwendeten Klarlacke basieren auf Hydroxy-funktionellen Polyestern und Acrylaten, die mit blockierten Isocyanaten vernetzt werden. Als Primer und Decklack kamen handelsübliche melaminvernetzende und mit blockierten Isocyanaten formulierte Lacksysteme auf Polyesterbasis zum Einsatz. In Tabelle 1 findet sich eine Aufstellung der verwendeten Lacke und der daraus erzeugten Bleche. Die Dicke der einzelnen Lack-schichten liegt bei etwa 15–20 µm.

Tabelle 1. Lacke und Aufbau der untersuchten beschichteten Bleche

Lacke			
Probe	Funktion	Bindemittel	Vernetzer
A	Primer	hydroxyfunktioneller Polyester	Melamin
B	Decklack (schwarz)	hydroxyfunktioneller Polyester	Melamin
C	Klarlack	hydroxyfunktionelles Acrylat	blockiertes Isocyanat
D	Klarlack	hydroxyfunktioneller Polyester	blockiertes Isocyanat
E	Klarlack	hydroxyfunktioneller Polyester	blockiertes Isocyanat

Schichtaufbauten	
S2	15 µm A + 15 µm B
S3	15 µm A + 15 µm B + 20 µm C
S4	15 µm A + 15 µm B + 2 x 20 µm C

Die beschichteten Modellbleche wurden im einachsigen Zugversuch bis zu 12 % Dehnung gestreckt. Sowohl die ungestreckten als auch die gestreckten Bleche wurden mit mikroskopischen (Konfokalmikroskopie) und optischen Methoden (VideoeXTensiometer, Fotografie) vermessen. Da die Untersuchung ausschließlich beschichteter Bleche keine umfassende und rationelle Vorgehensweise zur Erarbeitung von Struktur-Eigenschafts-Korrelationen ermöglicht, wurde zusätzlich ein theoretisch orientierter Weg beschritten, der die Charakterisierung relevanter Eigenschaften vernetzter Lackfilme und die Korrelation der Filmeigenschaften mit den Eigenschaften des lackierten Bleches zum Ziel hatte. Dafür wurden aus den Lacken ein- und mehrschichtige, freistehende Lackfilme hergestellt. Die flüssigen Lacke wurden auf ein Substrat aus Polypropylen aufgerakelt und bei einer Temperatur von 145 °C in einem Laborofen vernetzt. Die Einbrenndauer wurde zwischen 10 und 90 Minuten variiert. Nach der Einbrennung wurden die Filme vom Substrat abgezogen und mit thermomechanischen, mechanischen und mikroskopischen Methoden charakterisiert.

Zur Bestimmung der mechanischen und thermomechanischen Eigenschaften der freistehenden Lackfilme wurden ein- und mehrachsige Zugversuche und dynamisch-mechanische Analysen (DMA) bzw. thermomechanische Analysen (DLTMA) vorgenommen. Bei der DMA wird der Lackfilm (6 mm x 20 mm) in einer Temperierkammer unter leichter Vorspannung mit einer oszillierenden Kraft beaufschlagt und die sich daraus ergebende Längenänderung gemessen (ISO 6721-4). Diese Anordnung erlaubt es, den Real- und Imaginärteil des Elastizitätsmoduls und den Verlustfaktor als Funktion der Temperatur zu bestimmen. Daraus lässt sich die Glasübergangstemperatur (T_g) ermitteln, bei welcher der E-Modul um zwei bis drei Dekaden abfällt. Eine weitere Methode zur Bestimmung thermomechanischer Eigenschaften der Lackfilme stellt die DLTMA (Dynamic Load Thermo Mechanical Analysis) dar. Dabei wird die Probe während einer definierten Erwärmung mit einer rechteckförmig wechselnden Kraft zwischen 0,02 N und 0,04 N bei einer Periodendauer von 12 s beaufschlagt. Der Verlauf der sich daraus ergebenden „Eindringtiefe-amplitude“ erlaubt die Charakterisierung sowohl freier Filme als auch bereits am Blech applizierter Beschichtungen. Die einachsigen Zugversuche an den Lack-

filmen und den lackierten Blechen wurden in Anlehnung an ISO 527-3 bei Normklima durchgeführt.

Da sich die Oberfläche freier Lackfilme bei einachsiger Verstreckung infolge einer starken Verwellung des Films kaum beurteilen lässt, wurde eigens ein biaxialer Zugtisch konstruiert. Damit konnte die Oberflächentopografie freier Lackfilme mittels Konfokalmikroskop (KM) während deren Verstreckung ermittelt werden. Das KM verwendet einen chromatisch kodierten Höhensensor, bei dem die chromatische Aberration eines Linsensystems ausgenutzt wird. Über die Wellenlänge des reflektierten Lichts kann dadurch die Höhe der zu vermessenden Stelle ermittelt werden.

Im Rahmen des Projekts wurde eine In-situ-Methode zur Charakterisierung des Erscheinungsbildes (Appearance) während der Verstreckung beschichteter Bleche entwickelt und bisher an mit Primer beschichteten Blechen angewendet. Dabei wird das in einer Universalprüfmaschine eingespannte Blech punktförmig beleuchtet. Während der Verstreckung des Bleches wird die Veränderung der an der Blechoberfläche auftretenden Abbildung des Lichtpunkts mit der Kamera eines VideoeXTensiometersystems dokumentiert. Weiters wurde ein Messaufbau zur fotografischen Vermessung des Erscheinungsbildes der Blechoberflächen entwickelt. In einer eigens konstruierten Vorrichtung wird die Probe dabei im rechten Winkel zu einem definierten Testmuster positioniert. Die Reflexion des definiert beleuchteten Testmusters in der Probenoberfläche wird mit einer Digitalkamera fotografiert. Mit größer werdendem Abstand zwischen Probenoberfläche und Testmuster können, in Abhängigkeit der Abbildungsschärfe des Bleches, die einzelnen Linien des Musters immer schlechter unterschieden werden. Die Abbildungseigenschaften des Bleches lassen sich somit durch einfaches Abzählen der noch unterscheidbaren Striche quantifizieren. Unterschiedliche Messbereiche können in diesem Aufbau durch die Wahl verschieden großer Strichteilungen verknüpft werden.

Die Topographie der Bleche wurde mittels Konfokalmikroskopie charakterisiert. Dabei wurden an den einzelnen Blechen quadratische Flächen mit Seitenlängen von jeweils 0,1 mm bis 10 mm und einer Größe von 100 x 100 bzw. 300 x 300 Punkten vermessen.

3. Ergebnisse und Diskussion

3.1 Eigenschaften freistehender Lackfilme

Einachsige Zugversuche bei Raumtemperatur zeigten für die vollständig ausgehärteten Klarlackfilme ein sprödes Werkstoffverhalten. Die Bruchdehnung lag bei Werten kleiner 3 %. Decklackfilme hingegen zeigten ein ausgeprägt zähes Deformationsverhalten mit Bruchdehnungen über 100 %. DMA-Analysen an Klarlackfilmen ergaben, dass bei Einbrennzeiten von etwa 30 Minuten bei 145 °C eine vollständige Aushärtung der untersuchten Klarlackfilme vorliegt. Zudem wurde an den Klarlackfilmen mittels DMA nachgewiesen, dass eine Niedertemperatureinbrennung (zumindest 30 Minuten bei 145 °C) zu vergleichbaren thermomechanischen Kennwerten führt wie die Einbrennung bei Anlagenbedingungen (30 Sekunden bei 240 °C maximaler Blechoberflächentemperatur).

In den im Folgenden gezeigten Abbildungen werden aus Gründen der Übersichtlichkeit für die vollaushärteten Proben exemplarisch die für 45 Minuten einge-

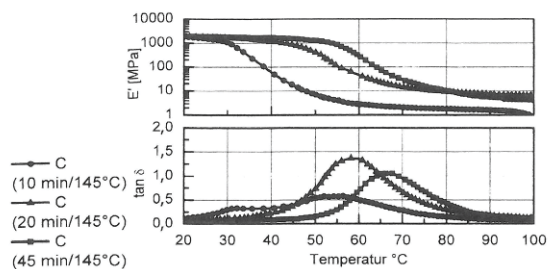


Abb. 2. Dynamisch-mechanische Analyse an unterschiedlich lang eingebrannten Acrylat-Klarlackfilmen (Probe C)

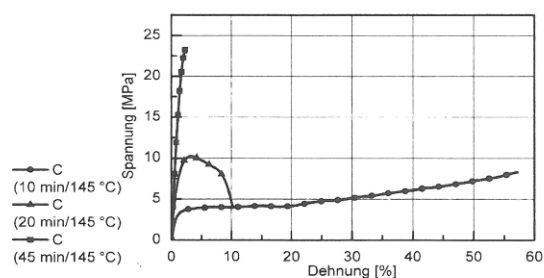


Abb. 5. Spannungs-Dehnungs-Diagramme unterschiedlich lang eingebrannter Acrylat-Klarlackfilme (Probe C)

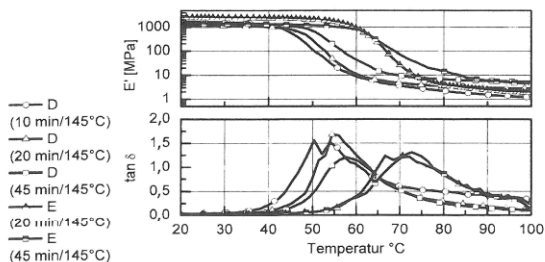


Abb. 3. Dynamisch-mechanische Analyse an unterschiedlich lang eingebrannten Polyester-Klarlackfilmen (Proben D und E)

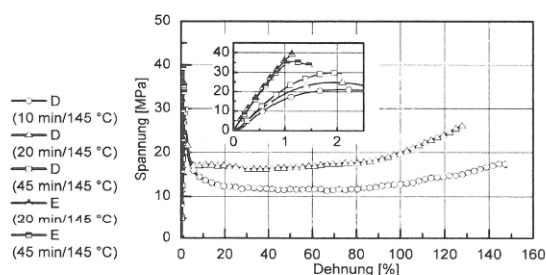


Abb. 6. Spannungs-Dehnungs-Diagramme unterschiedlich lang eingebrannter Polyester-Klarlackfilme (Proben D und E); das innere Diagramm zeigt den Ausschnitt bis 2,5 % Dehnung

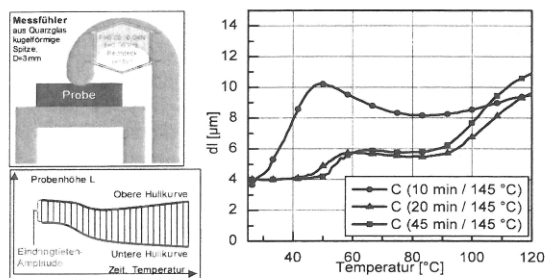


Abb. 4. DMTLA-Messaufbau, Messverlauf und Eindringtiefeamplitude als Funktion der Temperatur für unterschiedlich lang eingebrannte Acrylat-Klarlackfilme (Probe C)

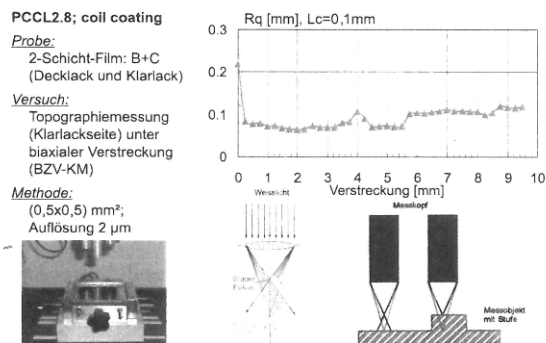


Abb. 7. Biaxialer Zugversuch, konfokalmikroskopischer Messaufbau und verstreckungsabhängiger Verlauf des quadratischen Mittenrauheitswertes für Strukturen kleiner 0,1 mm für einen 2-schichtigen Decklack-Klarlack-Film (B + C; Probenausgangsformat = 80 x 80 mm)

brannten Filme dargestellt. In Abb. 2 sind die Ergebnisse der DMA-Analyse an unterschiedlich lang eingebrannten Klarlackfilmen (Probe C) zu sehen. Die Glasübergangstemperatur (T_g) steigt mit zunehmender Einbrenndauer von 40°C auf 65°C an. Der 10 Minuten eingebrannte Lackfilm weist im gummielastischen Bereich oberhalb der Glasübergangstemperatur einen mit etwa 200 MPa deutlich kleineren Elastizitätsmodul auf als die länger eingebrannten Filme (E-Modul-Werte zwischen 700 MPa und 900 MPa). Abbildung 3 zeigt die DMA-Ergebnisse für die Polyester-basierenden Varianten (Proben D, E). Auch mit diesen Klarlacken wird nach 45 Minuten bei 145°C eine vollständige Vernetzung erreicht, die T_g -Werte der Probe E liegen etwa 20°C über der Probe D.

Die in Abb. 4 dargestellten Ergebnisse der DMTLA an unterschiedlich lange vernetzten Klarlackfilmen (Probe C) zeigen eine gute Übereinstimmung mit den mittels DMA ermittelten Glasübergangstemperaturen (Abb. 2). Damit wurde nachgewiesen, dass sich diese Methode zur thermomechanischen Charakterisierung eignet. Derzeit werden weiterführende Untersuchungen an lackierten Blechen durchgeführt.

Die im uniaxialen Zugversuch (UZV) ermittelten Spannungs-Dehnungs-Diagramme der freien Klarlackfilme sind in Abb. 5 und 6 dargestellt. Deutlich ersichtlich ist an der Probe C die Abnahme der Bruchdehnung von etwa 50% nach 10 Minuten Einbrennzeit auf etwa 2% nach 45 Minuten als Folge einer zunehmenden Vernetzung (Abb. 5). Die Varianten D und E in Abb. 6 zeigen einen ähnlichen Trend, im vollständig vernetzten Zustand liegen die Bruchdehnungen dieser Klarlacke im Bereich von 1–2%.

Die konfokalmikroskopisch ermittelten quadratischen Mittenrauheitswerte für biaxial verstreckte 2-lagige Decklack-Klarlack-Filme (Lackkombination B-C, Ausgangsformat = 80 x 80 mm; s. Abb. 7) zeigen eine geringe Abhängigkeit vom Verstreckungsgrad. Bei geringen Verstreckungsgraden kommt es zur Abnahme der Rauheitswerte für Strukturen kleiner 0,1 mm. Durch die

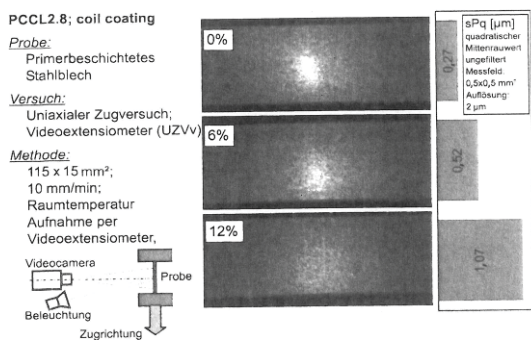


Abb. 8. Videoextensometer-Messanordnung, Erscheinungsbild und quadratische Mittenrauheitswerte unterschiedlich verstreckter primerbeschichteter Bleche

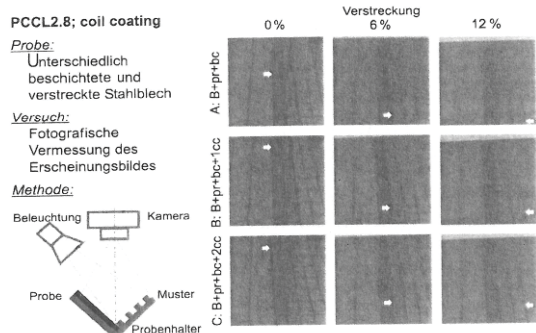


Abb. 9. Messaufbau und Bilder der fotografischen Vermessung des Erscheinungsbildes unterschiedlich beschichteter verstreckter Bleche; die Pfeile markieren den „Beobachtungsabstand“, ab welchem das jeweilige Muster nicht mehr aufgelöst werden kann

Verstreckung erhöhen sich die Rauheitswerte nur geringfügig; demzufolge kommt es an den freistehenden 2-schichtigen Decklackfilmen zu keiner signifikanten Aufrauung infolge Verstreckung.

3.2 Eigenschaften beschichteter Bleche

Zur Beurteilung des Erscheinungsbildes während der Verstreckung der Bleche wurde am Polymer Competence Center Leoben eine Apparatur entwickelt, deren Prinzip in Abb. 8 gezeigt wird. Zudem zeigt diese Abbildung die Reflexion einer Lichtquelle auf einem Primerbeschichteten Blech bei unterschiedlichen Reckgraden. Alle untersuchten Proben waren frei von Rissen. Mit zunehmender Verstreckung geht der anfangs recht deutlich erkennbare Lichtpunkt in eine diffus erhellte Fläche über. Das nebenstehende Balkendiagramm zeigt den quadratischen Mittenrauheitswert (sPq) der verstreckten Bleche, ermittelt anhand von $0,5 \times 0,5 \text{ mm}^2$ großen konfokalmikroskopisch ermittelten Topografie-Bildern. Der sPq-Wert verdoppelt sich in etwa von 0 % auf 6 % Dehnung und verdoppelt sich ein weiteres Mal von 6 % auf 12 % Dehnung.

In Abb. 9 ist der Einfluss des Schichtaufbaus und der Verstreckung auf das Erscheinungsbild beschichteter Bleche gezeigt. Die untersuchten Bleche wurden mit einer Decklackschicht (S2), mit einer Decklack- und einer Klarlackschicht (S3) sowie einer Decklack- und zwei Klarlackschichten (S4) versehen. In Abhängigkeit des

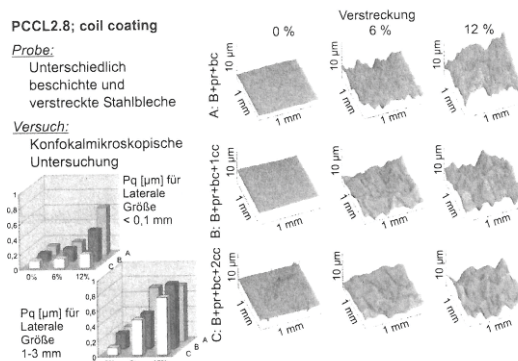


Abb. 10. Konfokalmikroskopisch ermittelte 3D-Topografie und Rauheits- bzw. Welligkeitswerte unterschiedlich beschichteter verstreckter Bleche

Abbildungsvermögens der Bleche können die einzelnen Linien des Testmusters ab einem gewissen „Beobachtungsabstand“ (horizontaler Abstand zwischen Muster und Probe) nicht mehr aufgelöst werden. Bei den unverstreckten Proben (linke Spalte) bewirkt die Aufbringung einer zweiten Klarlackschicht keine Verbesserung. Klarlackbeschichtete Bleche zeigen jedoch ein deutlich verbessertes Erscheinungsbild als lediglich decklackierte Bleche. Bei den verstreckten Blechen kommt es zu einem signifikanten Abfall des Erscheinungsbildes sowohl bei deck- als auch bei klarlackierten Blechen. Die Klarlack-schicht bewirkt bei den verstreckten Blechen keine signifikante Verbesserung des Erscheinungsbildes.

In Abb. 10 sind konfokalmikroskopisch ermittelte 3D-Topografiebilder der unterschiedlich beschichteten Blechproben dargestellt. Die Säulendiagramme im linken Teil der Abbildung zeigen sPq-Werte dieser Proben für unterschiedliche laterale Größenordnungen. Für Strukturen kleiner $100 \mu\text{m}$ ergeben sich beim doppelt klarlackbeschichteten Blech keine nennenswerten verstreckungsbedingten Aufrauungen. Dies wurde durch rasterkraftmikroskopische Untersuchungen bestätigt. Beim lediglich decklackbeschichteten Blech kommt es jedoch infolge Verstreckung zu einem starken Anstieg des Mittenrauheitswertes. Im Bereich lateraler Strukturgrößen zwischen 1 mm und 3 mm zeigte sich eine deutliche Erhöhung der Welligkeit unabhängig vom Schichtaufbau. Die Ausbildung der Welligkeit dürfte demzufolge vornehmlich auf das Substrat zurückzuführen sein.

4. Zusammenfassung

Zur Aufklärung von deformationsbedingten Änderungen des Erscheinungsbildes an bandlackierten Blechen wurden ein- und zweischichtige Lackfilme sowie ein- und mehrlagig beschichtetes Stahlband untersucht.

Alle untersuchten Klarlackfilme zeigen mit zunehmendem Vernetzungsgrad einen Tg-Anstieg sowie sinkende Bruchdehnungen; im vollständig vernetzten Zustand liegt sprödes Werkstoffverhalten mit Bruchdehnungen $< 3 \%$ vor.

In mittels DMA und DLTA durchgeführten thermo-mechanischen Untersuchungen konnten übereinstimmende Ergebnisse erhalten werden. Die DLTA besitzt besonders hohes Potenzial für die Charakterisierung von beschichteten Blechen. Wird der Klarlack auf einen duktilen Basislack aufgebracht, so steigt die Bruchdeh-

nung des Verbundes deutlich an. Bei biaxialer Dehnung kommt es an den freistehenden 2-schichtigen Decklackfilmen zu keinem signifikanten Rauheitsanstieg.

Zur Bewertung des Erscheinungsbildes auf bandbeschichtetem Stahlblech wurden zwei optische Projektionsverfahren entwickelt. Bereits beim geringsten Verstreckungsgrad von 6 % war bei allen Schichtaufbauten ein deutlicher Verlust der Abbildungsschärfe zu beobachten. Durch topographische Untersuchungen konnte ein Zusammenhang mit einem starken Anstieg der Welligkeit (Strukturgrößenbereich 1–3 mm) gezeigt werden. Die Ausbildung dieser Welligkeit dürfte vornehmlich auf Deformationsvorgänge im Stahlsubstrat zurückzuführen sein.

Literaturverzeichnis

- ¹ www.eccacoil.com – ² Goldschmidt, A., und H.-J. Streitberger: BASF Handbook on Basics of Coating Technology. Vincentz, 2003. – ³ „Die Herausforderung – vorbeschichtete Bleche in Decklackqualität“, JOT 9 / 2002, 72–73. – ⁴ „Alu- und Stahlwerkstoffe in Wagenfarbe bandbeschichten“, Besser Lackieren Nr. 4, 1. März 2002. – ⁵ „Bunte Bleche von der Rolle“, Das Österreichische Industriemagazin, Nr. 7/8 – Juli/August 2003, 85–87. – ⁶ Rogner, I., and B. Strauß: Pre-primed and pre-filled: Coil coated steel panels replace cathodic ED and filler coatings on car body modules. 4th International Strategy Conference on Car Painting, 1–2 July, 2004, Berlin/Germany. – ⁷ Behrens, B.-A., G. Deiler und J.-W. Yun: Endlackiertes Feinblech qualitätsgerecht umformen, Blech InForm 2/2004, 27–29.

Kunststofftechnische Aspekte bei der Entwicklung organisch bandbeschichteter Stahlbleche für Automobilanwendungen

M. Buder-Stroisznigg, G. Wallner, D. Gruber, B. Strauß, L. Jandel und R. W. Lang

Am Polymer Competence Center Leoben (PCCL, Leoben, Österreich) wird in Kooperation mit der Voestalpine Stahl GmbH (Linz, Österreich), der BASF Coatings AG (Münster, Deutschland) und dem Institut für Werkstoffkunde und Prüfung der Kunststoffe der Montanuniversität (Leoben, Österreich) an der Entwicklung von bandbeschichteten Stahlblechen für Automobilanwendungen gearbeitet. Hauptziel ist die Erarbeitung eines vertieften Verständnisses zwischen der Verformung bandbeschichteter Bleche, relevanten Eigenschaften der eingesetzten Polymere und dem optischen Erscheinungsbild der daraus hergestellten Komponenten. Dazu wird eine umfassende Charakterisierung sowohl ein- bzw. mehrschichtiger freier Lackfilme als auch mit unterschiedlichen Lackaufbauten beschichteter Bleche durchgeführt. In der vorliegenden Arbeit liegt der Schwerpunkt auf der Beschreibung des Einflusses des Klarlacks auf die Umformbarkeit der Lackierung sowie des Einflusses unterschiedlicher Stahlsubstrate auf die Topographie und das Erscheinungsbild unverstreckter und verstreckter bandbeschichteter Bleche.

Polymeric Aspects on the Development of Multilayer Coil-Coated Steel Sheets for Automotive Applications. At the Polymer Competence Center Leoben (PCCL, Leoben, Austria) a research project for the development of coil coated steel sheets for automotive applications is carried out in close cooperation with Voestalpine Stahl GmbH (Linz, Austria), BASF Coatings AG (Münster, Deutschland) and the Institute of Materials Science and Testing of Plastics at the University of Leoben. The overall objective of this paper is to establish a fundamental understanding of the relationships between the molecular structure of the polymeric coating and the deformation behaviour and the optical appearance of deformed coil coated steel sheet components. The focus of this paper is the description of the influence of the clear coat on the deformation behaviour of the coating and the effect of the steel sheet surface roughness on the topography and appearance of undeformed and deformed coil coated steel sheets.

1. Einleitung

Die Spritzlackierung von Automobilaußenhautteilen ist derzeit Stand der Technik. Durch die Verwendung fertig vorlackierter Stahlbleche für die Fertigung von Karosserieteilen könnte ein sehr kosten- und umweltrelevanter Schritt in der Fertigungskette von Automobilen substituiert werden. Ein Verfahren zur Herstellung vorlackierter Stahlbleche, das beispielsweise für Haushaltsgeräte und im Baubereich bereits seit langem eingesetzt wird, ist die Bandbeschichtung (coil coating). Dabei werden Speziallacke auf verzinktes Stahlband aufgewalzt und in Durchlauföfen eingebrannt. Die ausgezeichnete Flexibilität dieser Beschichtungen ermöglicht eine Weiterverarbeitung durch Tiefziehen der Bleche im fertig lackierten Zustand.

Im Rahmen des K_{plus} -Forschungsprogramms werden derzeit am Polymer Competence Center Leoben (PCCL,

Leoben, Österreich) in Kooperation mit dem Institut für Werkstoffkunde und Prüfung der Kunststoffe der Montanuniversität (Leoben, Österreich), der Voestalpine Stahl GmbH (Linz, Österreich) und der BASF Coatings AG (Münster-Hiltrup, Deutschland) die werkstofftechnischen Grundlagen für die weitere Entwicklung von bandbeschichteten Stahlblechen für Automobilanwendungen erarbeitet. Hauptziel dieser Forschungsarbeit ist die Entwicklung eines vertieften Verständnisses zwischen der Umformbarkeit bandbeschichteter Bleche und den relevanten Eigenschaften der eingesetzten Polymere (Lackfilme). Im vorliegenden Artikel liegt der Schwerpunkt einerseits bei der Bestimmung des werkstofflichen Einflusses der äußeren Klarlackschicht auf die Umformbarkeit und das Erscheinungsbild bandbeschichteter Bleche. Andererseits sollen die Effekte des Substrates auf die Topographie und das Erscheinungsbild der bandbeschichteten Bleche untersucht und herausgearbeitet werden.

2. Grundlagen

Abbildung 1 veranschaulicht die Vorgehensweise zur Erarbeitung von Struktur-Eigenschaftsbeziehungen. Im Zentrum dieser Abbildung findet sich die schematische Darstellung eines typischen Schichtaufbaus von bandbeschichteten Blechen mit hohen Anforderungen. Sie tragen im Allgemeinen einen Aufbau aus einer Primer-schicht, einer farbgebenden Decklackschicht und ein bis

Dipl.-Ing. Michael Buder-Stroisznigg, Dipl.-Ing. Dr. Dieter P. Gruber, beide: Polymer Competence Center Leoben GmbH (PCCL), Parkstraße 11, 8700 Leoben/Österreich; Dipl.-Ing. Dr. Bernhard Strauß, Voestalpine Division Stahl, Voest-Alpine-Straße 3, Postfach 3, 4031 Linz/Österreich; Dr.-Ing. Lothar Jandel, BASF Coatings AG, Glasuritstraße, 48136 Münster-Hiltrup/Deutschland; Dipl.-Ing. Dr. mont. Gernot M. Wallner, O. Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. mont. Reinhold. W. Lang, beide: Institut für Werkstoffkunde und Prüfung der Kunststoffe, Montanuniversität Leoben, Franz-Josef-Straße 18, 8700 Leoben/Österreich.

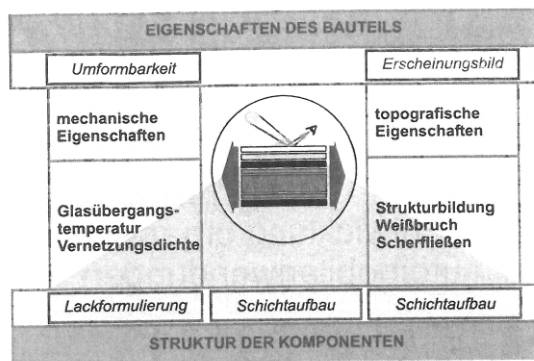


Abb. 1. Zusammenhangsschema zwischen der Struktur der Komponenten und den Eigenschaften des Bauteils

zwei Klarlackschichten. Die Schlüsseleigenschaften bandbeschichteter Bleche stellen eine rissfreie Umformbarkeit und das Erscheinungsbild nach der Verstreckung dar. Die Umformbarkeit der Beschichtung steht mit den mechanischen Eigenschaften wie beispielsweise Elastizitätsmodul, Fließ- und Deformationsverhalten der für die organische Beschichtung eingesetzten Polymere in Zusammenhang. Die mechanischen Eigenschaften werden unter anderem durch die Glasübergangstemperatur und die Vernetzungsdichte der Beschichtung beeinflusst. Diese Kennwerte lassen sich durch geeignete Kombination von Basispolymer, Vernetzungsmittel und Einbrennbedingungen in einem gewissen Maß einstellen. Die rissfreie Umformbarkeit der applizierten Beschichtung hängt zudem von Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Schichten und dem Substrat ab.

Das Erscheinungsbild der Bauteile wird, neben den Reflexionseigenschaften der Beschichtung selbst, durch die Topographie der Lackoberfläche bestimmt. Welligkeiten in der Oberfläche äußern sich durch periodische Verzerrungen der Reflexionen in der Lackoberfläche, den so genannten „Orangenhaut-Effekt“. Die durch Imperfektionen hervorgerufenen Hell/Dunkelmuster im Spiegelbild werden vom menschlichen Auge als Höhenunterschiede interpretiert^{1,2}. Orangenhautstrukturen entstehen vorwiegend durch den Verlauf des Lacks während der Beschichtung. Hingegen werden kurzweilige Strukturen (< 1 mm) auch wesentlich durch die Rauigkeit des Stahlsubstrates mitbestimmt. Bei der Umformung bandbeschichteter Bleche kommt es zu einem Zusammenspiel von Rauigkeits- und Welligkeitsänderungen am Substrat, den viskoelastischen Eigenschaften der Beschichtungen und Grenzschichteffekten zwischen den einzelnen Schichten bzw. dem Substrat. Dadurch ändern sich die Topographie der äußeren Klarlackschicht und das Lackerscheinungsbild.

Die in der Praxis auftretenden Umformgrade sind lokal unterschiedlich und hängen stark von der Bauteilgeometrie ab. Auf überwiegend ebenen Flächen werden maximale Dehnggrade von wenigen Prozenten gemessen, während an stark tiefgezogenen Stellen (Ecken, Zargen) Dehnungen von bis zu 40 % möglich sind.

3. Experimentelles

Ein typischer Schichtaufbau von Bandbeschichtungen mit hohen Anforderungen ist in Abb. 2 dargestellt. Auf vorbehandelte Substrate (A) wurden, teilweise an einer Bandbeschichtungsanlage (Voestalpine Stahl GmbH,

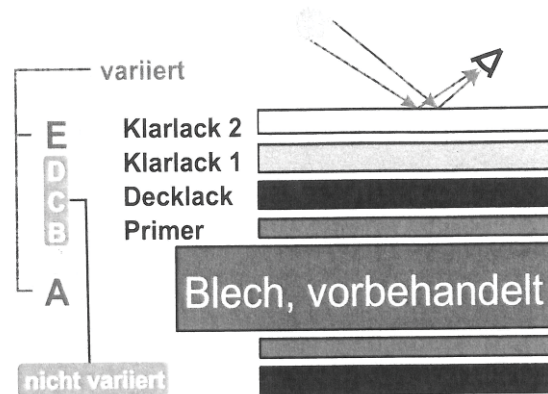


Abb. 2. Schichtaufbau eines bandbeschichteten Bleches für Automobilaußenhautanwendungen. Das Substrat (A) und die äußere Klarlackschicht (E) wurden im Rahmen dieser Arbeit variiert; Primer (B), Decklack (C) und Klarlack 1 (D) wurden nicht variiert

Linz, Österreich), teilweise im Labor, bis zu 4 Lack-schichten appliziert. Detaillierte Angaben zu den verwendeten Komponenten sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Auf zwei unterschiedliche Stahlsubstrate A1 oder A4 wurden im Labor folgende Lackierungsvarianten aufgebracht (die Bezeichnung entspricht jeweils der Bezeichnung der äußersten Schicht): Primer (B), Primer/Decklack (C), Primer/Decklack/Klarlack (D) und Primer/Decklack/Klarlack/Klarlack (E). Für die äußere Klarlackschicht wurden vier Formulierungsvarianten (E1a, E1b, E1c, E1d) verwendet. Zudem wurden an der Anlage Bleche beschichtet, deren äußere Klarlackschicht einerseits aus einer weicherer Formulierung (E1) und andererseits aus einer härteren Formulierung (E2) bestand.

Die lackierten Bleche wurden einachsiger bis zu 12 % verstreckt. An den unverstreckten und verstreckten Blechen wurde die Topographie mittels Konfokalmikroskopie (Fries Research and Technology, FRT, Bergisch-Gladbach, Deutschland) bestimmt. Als Erscheinungsbildparameter wurden einerseits der Glanz (Byk-Gardner, Geretsried, Deutschland) und andererseits der WaveScan®-Kennwert „Distinctness of Image (DOI)“ (Byk-Gardner) ermittelt. In Abb. 3 sind das Prinzip und die Auswertemethodik der Erscheinungsbildcharakterisierung angeführt. Ein System aus Laser-Quelle und Detektor wird über die Oberfläche bewegt. Die entlang einer Strecke von 10 cm aufgenommene Intensität wird spektral analysiert. Aus den Intensitäten der Wellenlängenbereiche < 0,1 mm (Dullness, du), 0,1 mm bis 0,3 mm (Wa) und 0,3 mm bis 1 mm (Wb) wird der Kennwert „Distinctness of Image (DOI)“ berechnet. Der untere

Tabelle 1. Funktion, Bezeichnung und Zusammensetzung der verwendeten Proben

Bleche			
Funktion	Bezeichnung	Werkstoff	Oberfläche
Substrat	A1	Weichstahl	glatt
	A4	Hochfester Stahl	rau

Lacke			
Funktion	Bezeichnung	Bindemittel	Vernetzer
Primer	B	hydroxyfunktionelle Polyester	Melamin
Decklack	C		
Klarlack 1	D	hydroxyfunktionelles Acrylat	blockiertes Isocyanat
Klarlack 2	E1, E2		
	E1a, E1b E1c, E1d		

Teil der Abbildung zeigt fotografische Aufnahmen von Lichtreflexionen in der Oberfläche zweier lackierter Bleche. Die linke Abbildung wirkt diffuser; das entsprechende WaveScan®-Spektrum zeigt erhöhte Werte in

den Bereichen 0,1 mm bis 0,3 mm (Wa) und 0,3 mm bis 1 mm (Wb). Die rechte Fotografie zeigt hingegen ein besseres Erscheinungsbild und einen gleichmäßigen Verlauf des Spektrums.

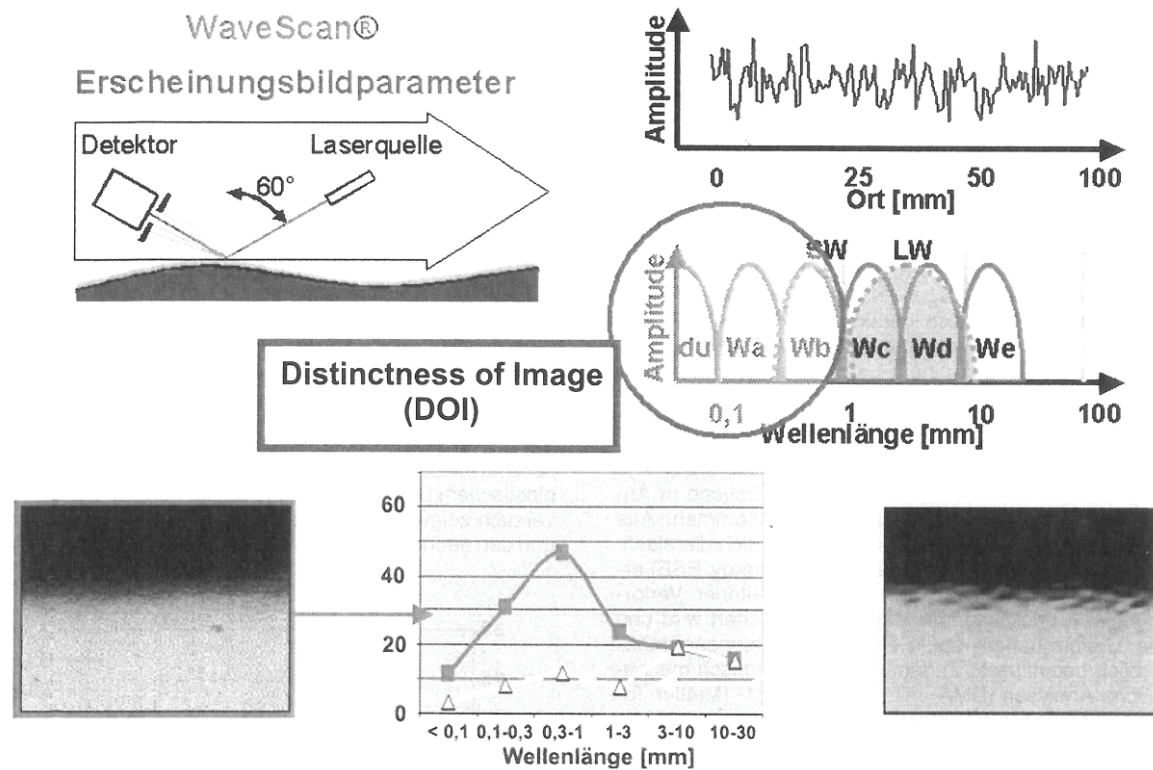


Abb. 3. Prinzip und Auswertemethodik der Erscheinungsbildcharakterisierung mittels WaveScan®-Gerät der Fa. BYK-Gardner

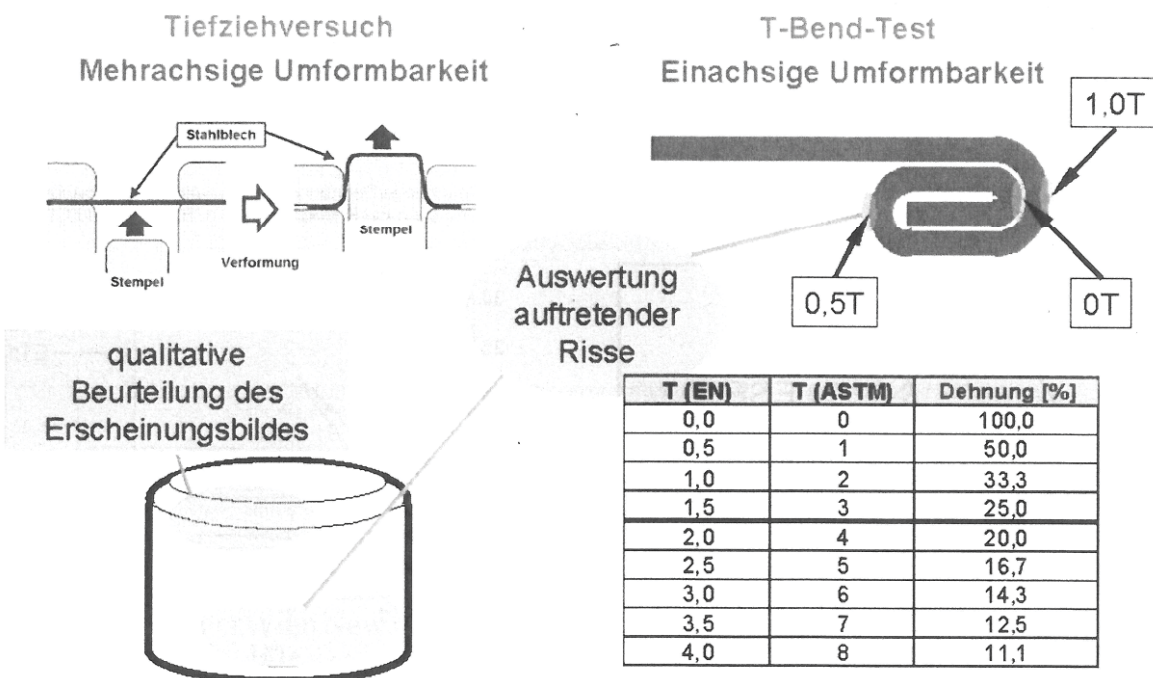


Abb. 4. Tiefziehversuch und T-Bend-Test zur Charakterisierung der Umformbarkeit bandbeschichteter Bleche; die Tabelle zeigt die T-Werte entsprechend DIN EN 13523-7 bzw. ASTM D4145 und die entsprechenden Dehnungswerte auf der Außenseite des Biegeradius

Die Beurteilung der Umformbarkeit der lackierten Stahlbleche erfolgte durch Tiefziehversuche und T-Bend-Tests (s. Abb. 4). Die im Tiefziehversuch mit einer Stempelgeschwindigkeit von 10 mm/min erzeugten Rundnöpfe wurden einer Wärmebehandlung (15 min bei 120 °C) unterzogen. Als Kennwert wurde die Höhe ausgewertet, bis zu der nach der Wärmebehandlung Risse an der beschichteten Flanke der Rundnöpfe erkennbar waren. Das Ergebnis des T-Bend-Tests ist die Anzahl von Faltungen, bei der erstmals keine Risse in der Beschichtung erkennbar sind. Diese Werte lassen sich entsprechend der in Abb. 4 gezeigten Tabelle in die an der Biegekante auftretenden Dehnungen umrechnen.

Zur Charakterisierung der eingesetzten Polymere wurden aus den Klarlacken auf Acrylat- (E1a, E1b) oder Polyesterbasis (E1c, E1d) freie Lackfilme hergestellt. Dazu wurden die flüssigen Lacke auf ein mit Teflonfolie überzogenes Stahlblech gerakelt. Die thermische Vernetzung der Lacke erfolgte durch eine 30 Sekunden lange Vernetzung in einem Laborofen bei einer maximalen Metalltemperatur (peak metal temperature, PMT) von 240 °C. Die Schichtdicken der Lackfilme lagen bei etwa 20 µm. Zur Bestimmung der mechanischen und thermomechanischen Eigenschaften wurden einachsige Zugversuche und Be- und Entlastungsversuche in Anlehnung an³ bei Raumtemperatur vorgenommen. Aus den Be- und Entlastungsversuchen lässt sich die elastische Verzerrungsenergie (elastic strain energy, ESE) ermitteln (s. Abb. 5), die bei aufrechterhaltener Verformung von Lackfilmen im Material gespeichert wird und die Umformbarkeit applizierter Beschichtungen maßgeblich beeinflusst³. Zudem wurden dynamisch-mechanische Analysen (DMA) mit einer DMA861* (Mettler-Toledo, Greifensee, Schweiz) zur Bestimmung der Glasübergangstemperatur T_g durchgeführt.

4. Ergebnisse und Diskussion

4.1 Einfluss des Klarlacks auf die mechanischen Eigenschaften und das Erscheinungsbild

Die Spannungs/Dehnungs-Diagramme der freien Klarlackfilme E1a, E1b, E1c und E1d sind in Abb. 6 gezeigt. Während sich für die Lacktypen E1a, E1b und E1d ein sprödes Werkstoffverhalten mit Bruchdehnungen < 3 % und Bruchspannungen zwischen 15 MPa und 25 MPa ergab, zeigte der Klarlackfilm E1c ausgeprägte Plasti-

zität mit einer Bruchdehnung über 100 % und einer Bruchspannung von etwa 11 MPa. Ein vergleichbares Verformungsverhalten mit ausgeprägter Plastizität wurde für den verwendeten Decklackfilm ermittelt. Für die deformationskontrollierten Be- und Entlastungsversuche wurde die maximal angefahrte Dehnung nach Möglichkeit über der Streckgrenze, höchstens jedoch bei etwa 80 % der im Zugversuch ermittelten Bruchdehnung angesetzt. In Abb. 7 sind die Be- und Entlastungs-Spannungs/Dehnungs-Diagramme zur Bestimmung der elastischen Verzerrungsenergie (ESE) zusammengestellt. Bei den spröden Varianten E1a und E1d war die Entlastungskurve nahezu deckungsgleich mit der Belastungskurve. Im Gegensatz dazu war für den ebenfalls spröden Lackfilm E1b eine ausgeprägtere Hysterese feststellbar. Der verformbare Klarlackfilm E1c zeigte bei der Entlastung einen elastischen Dehnungsanteil von etwa 2,5 %.

Die dynamisch-mechanische Analyse ergab für die untersuchten Klarlackfilme Glasübergangstemperaturen im Bereich von 55 bis 110 °C (s. Abb. 8). Im Bereich des Glasüberganges wurde eine Abnahme des E-Moduls von etwa 2000 MPa im energieelastischen Bereich auf 50 MPa (E1c) bis 200 MPa (E1a) im gummielastischen Bereich ermittelt. Der Klarlackfilm E1c mit ausgeprägtem plastischem Deformationsverhalten im einachsigen Zugversuch zeigte die niedrigste Glasübergangstemperatur und den geringsten Modul im gummielastischen Bereich.

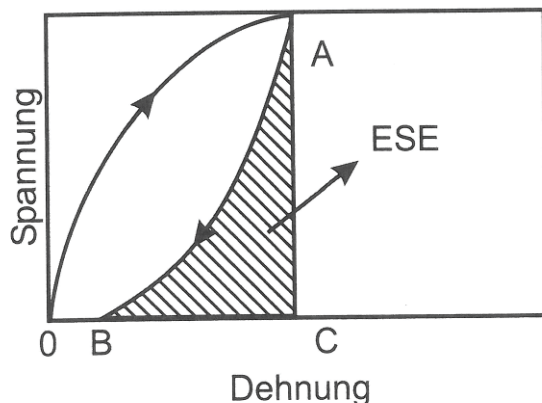


Abb. 5. Spannungs/Dehnungs-Kurve bei Be- und Entlastung mit schraffiert eingezeichneter Fläche ABC, die der elastischen Verzerrungsenergie (ESE) entspricht³

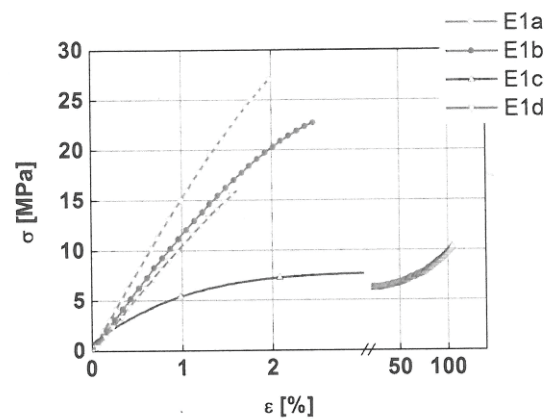


Abb. 6. Spannungs/Dehnungs-Diagramme aus einachsigen Zugversuchen der Klarlackfilme E1a, E1b, E1c und E1d

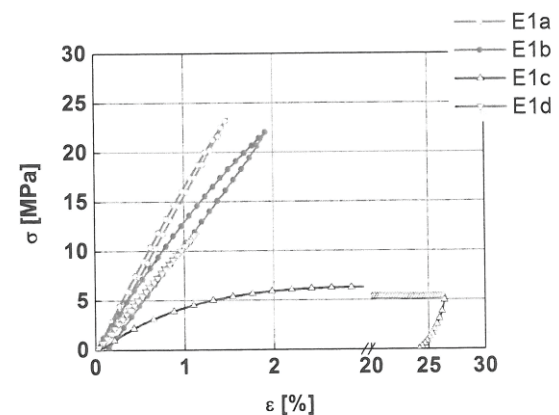


Abb. 7. Spannungs/Dehnungs-Diagramme aus einachsigen Be- und Entlastungsversuchen der Klarlackfilme E1a, E1b, E1c und E1d

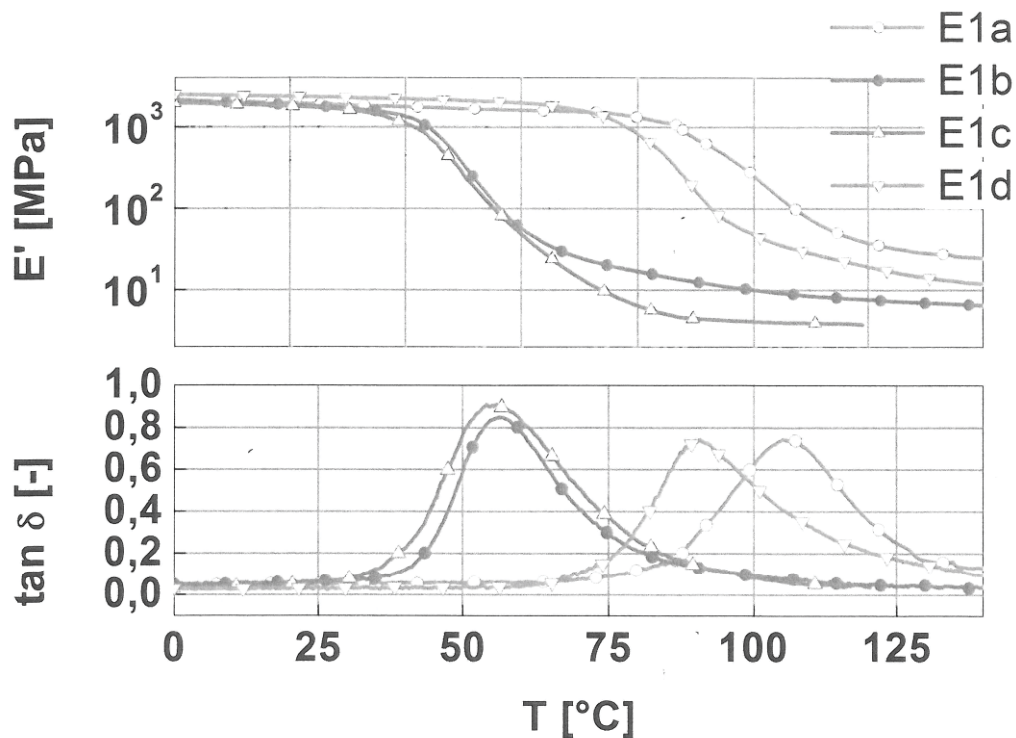


Abb. 8. Speichermodul (E')/Verlustfaktor ($\tan \delta$)/Temperatur-Diagramme aus DMA-Untersuchungen der Klarlackfilme E1a, E1b, E1c und E1d

In Abb. 9 sind fotografische Aufnahmen von Rundnöpfchen vor und nach der Wärmebehandlung für die Bleche mit den Klarlacken E1b und E1c gezeigt. Während für beide Proben (E1b und E1c) vor der Wärmebehandlung keine Risse feststellbar waren, ergaben sich nach der Wärmebehandlung signifikant unterschiedliche Riss- bzw. Delaminationsbilder.

In Abb. 10 ist die Gegenüberstellung charakteristischer ultimativer Deformationskennwerte an Blechen im Tiefziehversuch und der Glasübergangstemperatur sowie der elastischen Verzerrungsenergie gezeigt. Die Gegenüberstellung der Glasübergangstemperatur der Klarlackfilme mit der maximalen Delaminationshöhe an tiefgezogenen Rundnöpfchen nach Wärmebehandlung ergab, dass mit steigender Glasübergangstemperatur

die Umformbarkeit der beschichteten Bleche tendenziell abnimmt. Hervorzuheben ist, dass sich für die beiden Klarlacke E1b und E1c mit vergleichbarer Glasübergangstemperatur, jedoch signifikant unterschiedlichem Deformationsverhalten im einachsigen Zugversuch, ähnliche Delaminationshöhen nach dem Tiefziehen und der Wärmebehandlung ergaben. Die im T-Bend-Test ermittelte Umformbarkeit der Lackierung verbesserte sich mit sinkender elastischer Verzerrungsenergie (ESE) der freien Klarlackfilme (vgl. Abb. 10). Die beste Umformbarkeit im T-Bend-Test ergab sich für den Klarlack E1d, der sprödes Werkstoffverhalten mit geringen Bruchspannungen und kleiner Bruchdehnung zeigte.

Abbildung 11 zeigt Topographiebilder von 12 % verestreckten anlagenbeschichteten Blechen mit unterschiedlich harten äußeren Klarlacken (E1 und E2). Obwohl sich im umgeformten Zustand keine signifikanten

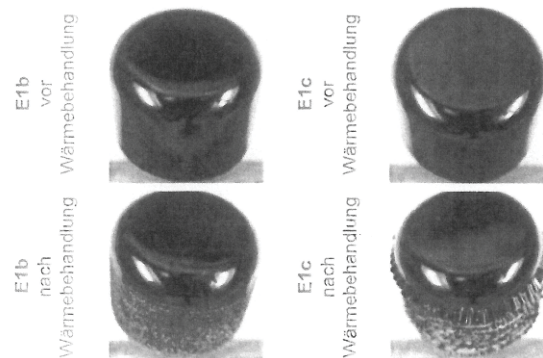


Abb. 9. Fotografien von Rundnöpfchen mit unterschiedlichen äußeren Klarlackschichten vor und nach einer Wärmebehandlung (15 min bei 120 °C)

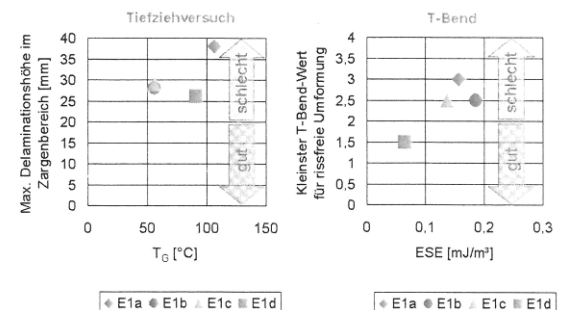


Abb. 10 Verformbarkeit beschichteter Bleche in Abhängigkeit von der Glasübergangstemperatur T_G und der elastischen Verzerrungsenergie (ESE) der äußersten Klarlackschichten

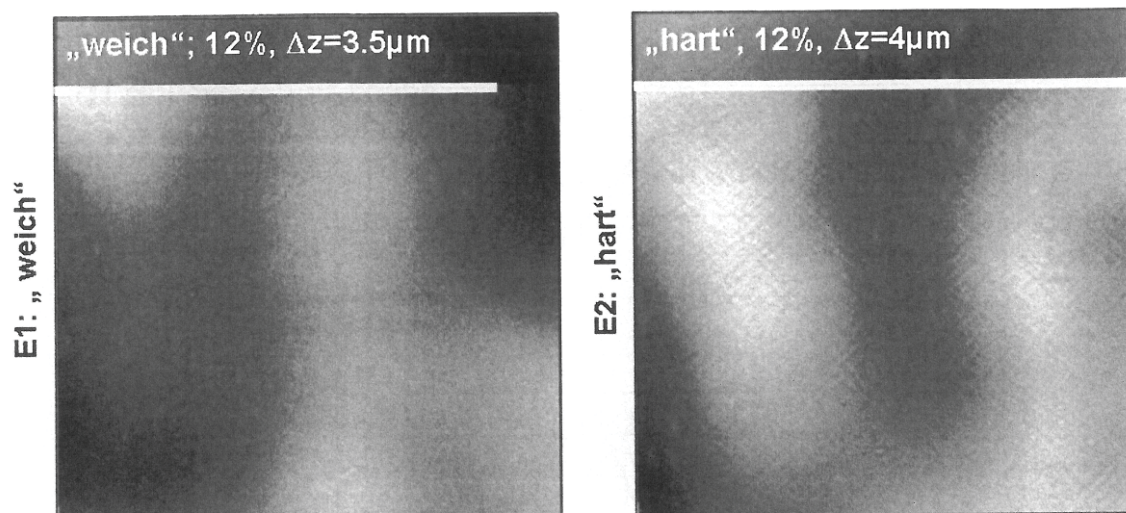


Abb. 11. $(300\ \mu\text{m})^2$ -Höhenbilder beschichteter Bleche mit unterschiedlichen äußeren Klarlackschichten. Am Blech mit der härteren Klarlackschicht (E2) bilden sich Scherbänder mit einer Breite von etwa $5\ \mu\text{m}$ aus

Unterschiede im optischen Erscheinungsbild (DOI- und Glanzwerte) ergaben, zeigten die Topographiemessungen deutlich unterschiedliche plastische Deformationsmechanismen. Während sich für den Aufbau mit einer härteren äußeren Klarlackschicht (E1) ab einer Dehnung von 6 % Scherbänder im μm -Größenordnungsbereich ausbildeten (maximaler Höhenunterschied $\Delta z = 4\ \mu\text{m}$), waren für den Standardaufbau mit weicherer Klarlackschicht (E2) keine Scherbänder, jedoch auch kein Weißbruch (Crazing) beobachtbar (ma-

ximaler Höhenunterschied $\Delta z = 3,5\ \mu\text{m}$). Auch Zugversuche an gekerbten ein- und mehrschichtigen Lackfilmen zeigten, dass es bei den untersuchten Lackfilmen zu keiner Weißbruchbildung kommt.

4.2 Einfluss des Substrates auf die Topographie und das optische Erscheinungsbild

In Abb. 12 sind die Topographiebilder $(300\ \mu\text{m})^2$ und Δz -Werte von glatten (Weichstahl, A1) und rauhen Sub-

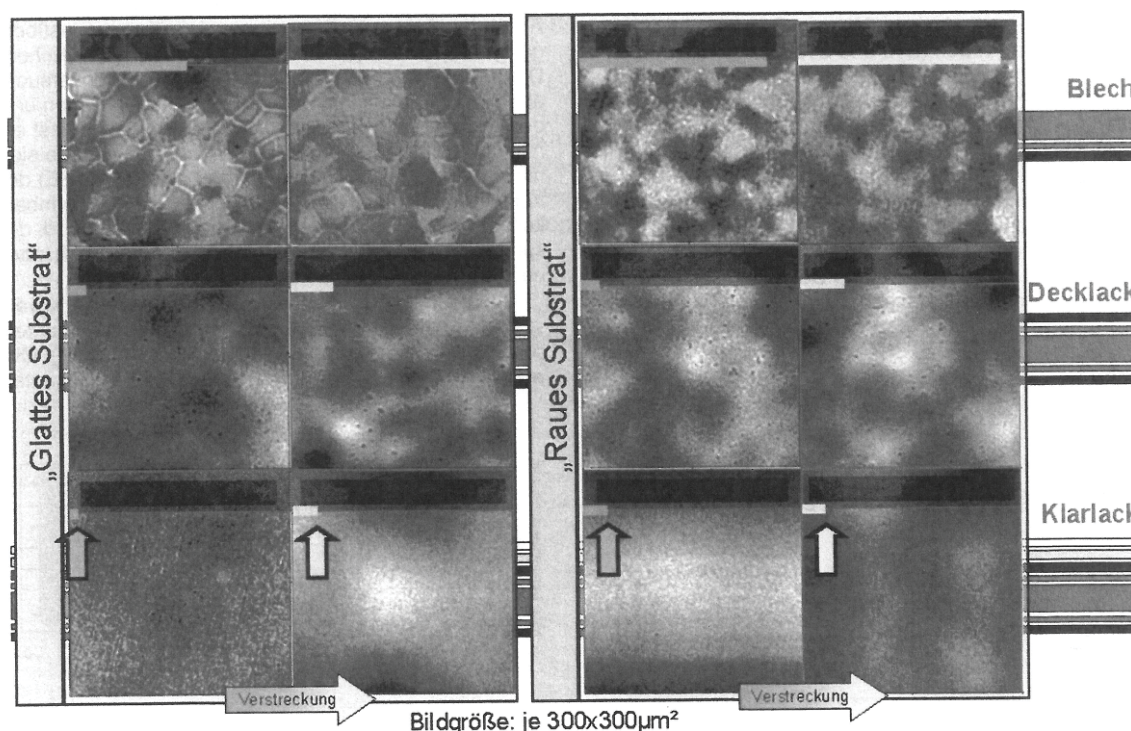


Abb. 12. $(300\ \mu\text{m})^2$ -Höhenbilder von Blechen mit unterschiedlicher Ausgangsrauigkeit: glattes Substrat (Spalten 1, 2), rauhes Substrat (Spalten 3, 4), unverstreckt (Spalten 1, 3) und 12 % verstreckt (Spalte 2, 4), ohne Beschichtung (Zeile 1), mit Primer und Decklack beschichtet (Zeile 2) und mit Vollaufbau (Zeile 3)

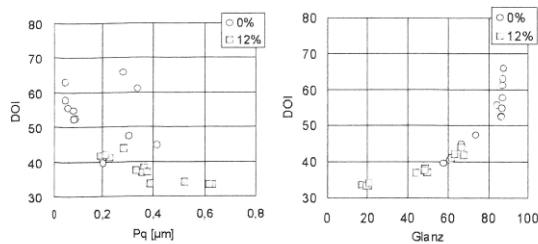


Abb. 13. Zusammenhang zwischen dem Erscheinungsbildparameter DOI und der Rauigkeit bzw. zwischen DOI und Glanz

straten (hochfester Stahl, A4) mit verschiedenen Schichtaufbauten (unbeschichtet (A), Primer/Decklack (C), Primer/Decklack/Klarlack/Klarlack (E)) dargestellt. Die unbeschichteten Bleche zeigen im undeformierten Zustand maximale Höhenunterschiede (Δz) von 7,6 μm für das glatte (A1) und 12 μm für das raue Substrat (A4). Durch die Ver Streckung steigt Δz der unbeschichteten Substrate auf 14 μm (A1) bzw. 13 μm (A4). Mit zunehmendem Schichtaufbau sinken die maximalen Höhenunterschiede der unverstreckten Bleche auf 0,6 μm für das glatte und 1,6 μm für das raue Substrat. Während bei den unverstreckten Blechen die Ausgangsrauigkeit des unverstreckten Substrates die Topographie der Volllackierung (E) signifikant beeinflusste, waren derartige Unterschiede an den ver Streckten Proben nicht mehr feststellbar. Die Höhenunterschiede für die volllackierten ver Streckten Bleche unterscheiden sich mit 1,6 μm (A1) beziehungsweise 1,5 μm (A4) nicht. Frühere Arbeiten⁴ haben gezeigt, dass ver Streckungsbedingte Rauigkeiten für Strukturen < 100 μm durch Volllackierung besser ausgeglichen werden können als Welligkeiten mit lateraler Größe von 1 bis 3 mm.

Abbildung 13 zeigt für unverstreckte und 12 % ver Streckte bandbeschichtete Bleche (Aufbau C, D und E) die Abhängigkeit der „distinctness of image“ (DOI) von der quadratischen Mittelrauheit (P_q) der Bleche und den Zusammenhang zwischen den Erscheinungsbildparametern DOI und Glanz. Die quadratische Mittelrauheit P_q wurde aus $(300 \mu\text{m})^2$ ermittelt, wobei keine Filterung zwischen Welligkeit und Rauigkeit vorgenommen wurde. Es zeigte sich, dass der Erscheinungsbildkennwert DOI mit steigender Rauigkeit der Lackoberfläche abfällt (s. Abb. 15, links). Werden DOI und Glanz gegenübergestellt (Abb. 15, rechts) ist für DOI-Werte über 50 eine Sättigung der Glanz-Werte bei etwa 85 Einheiten ersichtlich. Die „distinctness of image“ reagiert empfindlich

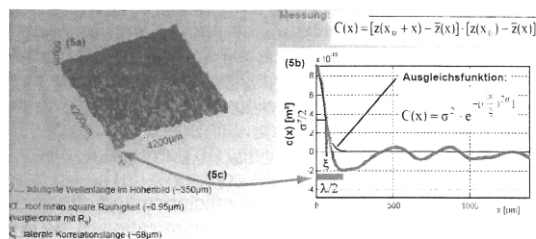


Abb. 14. $(4200 \mu\text{m})^2$ -Höhenbild eines 12 % ver Streckten Bleches mit Vollaufbau (5a), entsprechende Höhen-Höhen-Korrelationsfunktion aus gemessenen Daten und Ausgleichsfunktion (5b); das erste lokale Minimum der Höhen-Höhen-Korrelationsfunktion liegt bei der halben Wellenlänge der am häufigsten im Höhenbild vorkommenden Strukturen (5c)

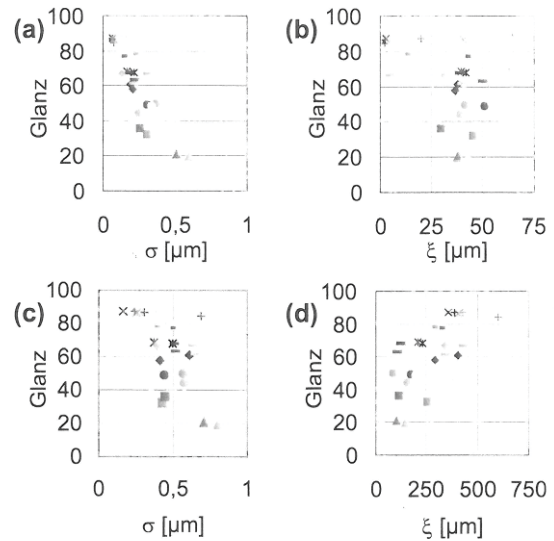


Abb. 15. Korrelation zwischen Glanz und Topographieparametern (σ und ξ) beschichteter Bleche, ermittelt aus unterschiedlichen Bildgrößen: $(300 \mu\text{m})^2$ siehe (a) und (b), $(3000 \mu\text{m})^2$ siehe (c) und (d)

cher auf die ver Streckungsbedingte Rauigkeitsänderungen als der Glanz.

Abbildung 14 zeigt exemplarisch ein $(4200 \mu\text{m})^2$ -Höhenbild eines 12 % ver Streckten Bleches mit Vollaufbau und die Auswertung über Höhen-Höhen-Korrelationsfunktionen⁵. Während σ (als Parameter für vertikale Strukturgrößen) im Wesentlichen der quadratischen Mittelrauigkeit R_q nach Norm entspricht, stellt die laterale Korrelationslänge ξ (Strecke, entlang der sich die Höhe nicht signifikant ändert) ein Maß für die horizontale Ausdehnung der Strukturen dar. Zudem gibt das erste auftretende Minimum in der Korrelationsfunktion die halbe Wellenlänge der durchschnittlich an der Oberfläche vorkommenden Strukturen an.

In Abb. 15 sind die aus den Bildgrößen $(300 \mu\text{m})^2$ und $(3000 \mu\text{m})^2$ ermittelten Topographieparameter σ und ξ den Glanzwerten beschichteter, ver Streckter Bleche gegenübergestellt. Untersucht wurden dabei vier Substrate mit den Schichtaufbauten C, D und E, jeweils 0 % bzw. 12 % ver Streckt. Sowohl bei $(300 \mu\text{m})^2$ als auch bei $(3000 \mu\text{m})^2$ Bildgröße sinkt der Glanz mit steigender Rauigkeit σ . Während der Glanz mit steigender lateraler Korrelationslänge ξ bei $(300 \mu\text{m})^2$ Bildgröße tendenziell abnimmt, zeigt sich bei $(3000 \mu\text{m})^2$ -Bildern ein Anstieg des Glanzes mit zunehmender Korrelationslänge ξ .

5. Zusammenfassung

Die Untersuchungen hatten vornehmlich die Entwicklung von geeigneten Prüfmethoden und die Erarbeitung eines vertieften Verständnisses zwischen der ver Streckungsbedingten Veränderung des Erscheinungsbildes und dem Lackaufbau zum Ziel. Der Schwerpunkt lag bei der Bestimmung des Einflusses unterschiedlicher Klarlackformulierungen und Substrate auf das Umformverhalten und das Erscheinungsbild. Dabei konnten keine eindeutigen Trends zwischen der Umformbarkeit der beschichteten Bleche und den thermomechanischen Eigenschaften der äußeren Klarlackfilme gefunden

werden. Tendenziell ist allerdings feststellbar, dass eine bessere Umformbarkeit mit Lackfilmen mit niedrigerer elastischer Verzerrungsenergie (ESE) und niedrigerer Glasübergangstemperatur (T_G) erzielbar ist. Die Ausgangsrauigkeit des Substrates wirkt sich lediglich im undeformierten Zustand auf die Topographie der volllackierten Bleche aus; bei verstreckten Blechen zeigt sich hingegen kein signifikanter Einfluss.

Auf Basis der erarbeiteten Zusammenhänge sollen in der Folge optimierte Metall-Lack-Verbunde entwickelt werden, die in eingeschränkten Arbeitsbereichen eine Umformung unter Beibehaltung des gewünschten Lackerscheinungsbildes erlauben. Weitere Untersuchungen werden sich auf die Auswirkung der Primer- und Deck-

lackschichten und deren Pigmentierung auf das Umformverhalten und das Erscheinungsbild konzentrieren.

Literaturverzeichnis

- ¹ *Byk-Gardner: Byk-Gardner GmbH, Geretsried/Deutschland: Firmenschrift (1999), How to Quantify Orange Peel?* – ² *Schene, H.: Untersuchung über den optisch-physiologischen Eindruck der Oberflächenstruktur von Lackfilmen. Dissertation, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York, 1990.* – ³ *Ueda, K., H. Kanai, T. Suzuki and T. Amari: Progress in Organic Coatings, 43, 4 (2001), 233–242.* – ⁴ *Buder-Stroisznigg, M., G. M. Wallner und B. Strauß: BHM 149 (2004), 313–316.* – ⁵ *Haas, A.: Quantitative Charakterisierung rauer Oberflächen mittels Rasterkraftmikroskopie, Diplomarbeit, Institut für Physik, Montanuniversität Leoben (1999).*

Flexible clear coats – Effect of curing conditions

Buder-Stroisznigg, M.¹⁾, Wallner, G.M.²⁾, Strauß, B.³⁾, Jandel, L.⁴⁾, Lang, R.W.²⁾

- 1) Polymer Competence Center Leoben GmbH, Leoben, Austria
- 2) Institute of Materials Science and Testing of Plastics, University of Leoben, Austria
- 3) voestalpine Stahl Linz GmbH, Linz, Austria
- 4) BASF Coatings AG, Münster, Germany

Keywords: pre-painted steel sheet (PCM); formability; paint film; mechanical property; crosslinking density, curing conditions, coil coating

Abstract

The effect of curing at different conditions was investigated for flexible model clear coat films for coil coating applications. Based on a commercial polyester binder, two formulations with isocyanate based crosslinking agents (hexamethylene diisocyanate (HDI), isophorone diisocyanate (IPDI)) were prepared. The clear coats were baked at laboratory (145 °C) and industrial processing (300 °C) conditions. While for high temperature curing the baking time was kept constant at 30 s, the curing time at 145 °C, which is above the deblocking temperature of the crosslinking agents, was varied from 10 to 90 min. The clear coat films were characterized as to their thermo-mechanical and mechanical properties by dynamic mechanical analysis (DMA) and by tensile testings, respectively. Regarding DMA, loading in a tensile and a penetration mode was performed.

By baking at 300 °C for 30 s and at 145 °C for at least 20 to 45 min, similar thermo-mechanical and mechanical properties were obtained. Thus, it was shown that it is possible to prepare specimens at a moderate curing temperature under laboratory conditions, which are comparable to clear coat films baked at processing conditions. While HDI-cured films exhibited lower glass transition

temperatures and a ductile to brittle transition depending on the curing time at 145 °C, for the investigated IPDI crosslinked films about 20 °C higher glass transition temperatures and a brittle deformation behavior independent of curing time were obtained. Both clear coat formulations baked at 145 °C to free films exhibited a similar relationship between crosslinking density and curing time. In DMA experiments in a tensile and penetration mode, good agreement of the determined glass transition temperatures as a function of curing time was established. Whereas DMA in a tensile mode was not applicable for rather brittle films, DMA in a penetration mode proved to be a more appropriate testing method for the determination of glass transition temperatures of coat films or even coatings applied to a substrate.

1. Introduction

Coil coating is a high performance technique for continuous application of organic coatings on a metal strip [1,2]. According to the principle “finish first – fabricate later”, usually one or two layers of advanced thermoset coating systems with a high degree of flexibility are applied on a metallic substrate before the material gets its final shape in fabrication processes like rollforming, bending or deep drawing. For applications with high aesthetic and functional requirements an additional clear coat layer can be applied on the coil coating line.

While pre-painted steel sheets are used with success for several decades in the construction industry and more recently in the appliance industry, automotive applications are restricted at the moment to one- or two-layered semi-finished products [3-5]. Beyond others, the development of fully finished (i.e., colored) pre-painted steel sheets for the automotive industry suffers from the lack of suitable clear coats [6,7].

Previous research work on coil coatings dealt mainly with different aspects of the formability and characterization of pigmented coating systems based on varying polyester binders and melamine curing agents [8-12]. So far, no systematic attention has been given to clear coat systems, which are a prerequisite for applications with a high gloss surface. Furthermore, the degree of

cure that can have a significant influence on the performance of coil-coated products has not yet been considered and studied.

Hence, the focus of this paper is to investigate flexible model clear coats based on polyurethane (PUR) crosslinking chemistry suitable for automotive applications. While in the literature [13] dicyclohexylmethane diisocyanate (H12MDI) was used as curing agent, in this study hexamethylene diisocyanate (HDI) and isophorone diisocyanate (IPDI) were considered. To analyze the effect of curing conditions, both low and processing relevant high temperature curing were performed. The application orientated characterization of clear coat films was done by dynamic mechanical analysis (DMA) and tensile testing. While the DMA data were evaluated as to the glass transition temperature and the crosslinking density, from tensile testing ultimate properties, such as strain-at-break and tensile strength, and the elastic modulus were derived.

2. Experimental

2.1. CLEAR COAT SYSTEMS AND FREE COAT FILMS

To investigate the effect off different curing stages, a low-branched OH-functional polyester was used. The binder (Desmophen T XP 2326, BAYER AG, Leverkusen, Germany, $M_W=4259$ g/mol, $T_{G, binder}=21.5$ °C) was cured using HDI or IPDI as crosslinker. The blocking agents used are confidential. The additives used in those two formulations were limited to degassing and leveling controlling additives.

The free coat films were prepared by voestalpine Stahl Linz (Austria) by applying the clear coat systems on a polytetrafluorethylene (PTFE)-film coated steel sheet with a doctor blade and by baking in an oven. To realize different curing stages two polyester based formulations with HDI or IPDI crosslinker were baked at an 145 °C (oven temperature) for 10, 20, 30, 45, 60 and 90 minutes. For comparison reasons coat films were also baked for 30 s at 300 °C which leads to an industrially relevant peak metal temperature (PMT) of 240 °C.

The thickness of the baked clear coat films, peeled-off from the PTFE-substrate ranged from 18 to 25 μm . For film testing rectangular specimens were prepared by cutting the films across the manufacturing direction. The width and the length of the specimens were 5 and 30 mm for DMA and 15 and 120 mm for tensile testing, respectively.

2.2. FILM TESTING

To characterize the thermomechanical properties two methods were used. On the one hand, DMA in tensile mode (DMA_T) was carried out using a DMA 861e device (Mettler Toledo; Schwerzenbach, CH). On the other hand, DMA was performed in penetration mode (DMA_P) using a DMA/SDTA 840 device (Mettler Toledo; Schwerzenbach, CH). The latter mode allows for the measurement of the glass transition of clear coat films, which are too brittle for testing in tensile mode.

In DMA_T a sinusoidal load was applied on free clear coat films with a strain amplitude of 30 μm , an offset of 120 % and a frequency of 1 Hz. The gauge length was 19.5 mm. The scans were run in a temperature range from -30 to 200 $^\circ\text{C}$ at a heating rate of 3 K/min. DMA_P was performed from 23 to 150 $^\circ\text{C}$ at a heating rate of 3 K/min. The load applied to the film surface by a ball-shaped indenter with a diameter of 3 mm was alternated in rectangular mode between 20 and 40 mN with a period of 12 s. The length of the square sample was 5 mm.

Tensile tests were carried out on a universal testing machine of the type INSTRON 4505 (Instron Ltd; High Wycombe, UK) at 23 $^\circ\text{C}$ and a testing rate of 100 mm/min. The gauge length was 75 mm. Displacement values were derived from crosshead position.

2.3. DATA EVALUATION

From DMA_T storage modulus (E'), loss modulus (E'') and loss factor ($\tan\delta$) curves were generated as a function of film temperature. The glass transition temperature (T_G) was evaluated by methods, commonly used in the literature [9,10,14]. Besides evaluation of the maximum of the loss factor curve, T_G was also determined from the maximum of the loss modulus curve. For the investigated

clear coat films the crosslink density (v_c) was derived by evaluation of the minimum of the storage modulus curve in the rubbery region. Applying rubber elasticity theory [15] v_c was obtained by the following equation:

$$v_c = \frac{E'_{\min}}{3RT_{E'_{\min}}}$$

Applying DMA_P, penetration amplitude (Δp) curves were generated as a function of film temperature. The glass transition temperature was determined from the maximum of the first derivative of the penetration amplitude curve.

From tensile testing stress-strain curves were obtained and evaluated as to Young's modulus (E) and the ultimate properties (tensile strength (σ_B) and strain-at-break (ε_B)). Because the majority of the investigated clear coat films showed a brittle deformation behavior, the elastic strain energy (ESE), which is a relevant material parameter correlating with formability [8,9], was not determined.

3. Results and Discussion

In Fig. 1 the storage modulus and loss factor curves are shown for the polyester clear coat films with varying curing agent (HDI vs. IPDI) and curing stages. For clarity of the charts only 10, 45 and 90 min at 145 °C are compared with PMT-cured films. The HDI crosslinked films exhibit glass transitions at lower temperatures and a significant dependency on curing time (i.e., curing stages). A similar impact of different curing stages (realized by variation of the curing temperature at constant curing times) to the T_G of OH-functional polyacrylate coatings cured by blocked polyisocyanates was reported by Frey et al. [16]. For the IPDI crosslinked films the glass transition temperatures are about 20 °C higher. Because the glass transition temperature of the binder is 25 °C, it can be concluded that the glass transition of the crosslinked clear coat film is significantly affected by the crosslinking agent. The higher glass transition temperatures of the IPDI films compared to the HDI films are related to the more complex chemical structure of IPDI and the reduced mobility of the associated macromolecular network.

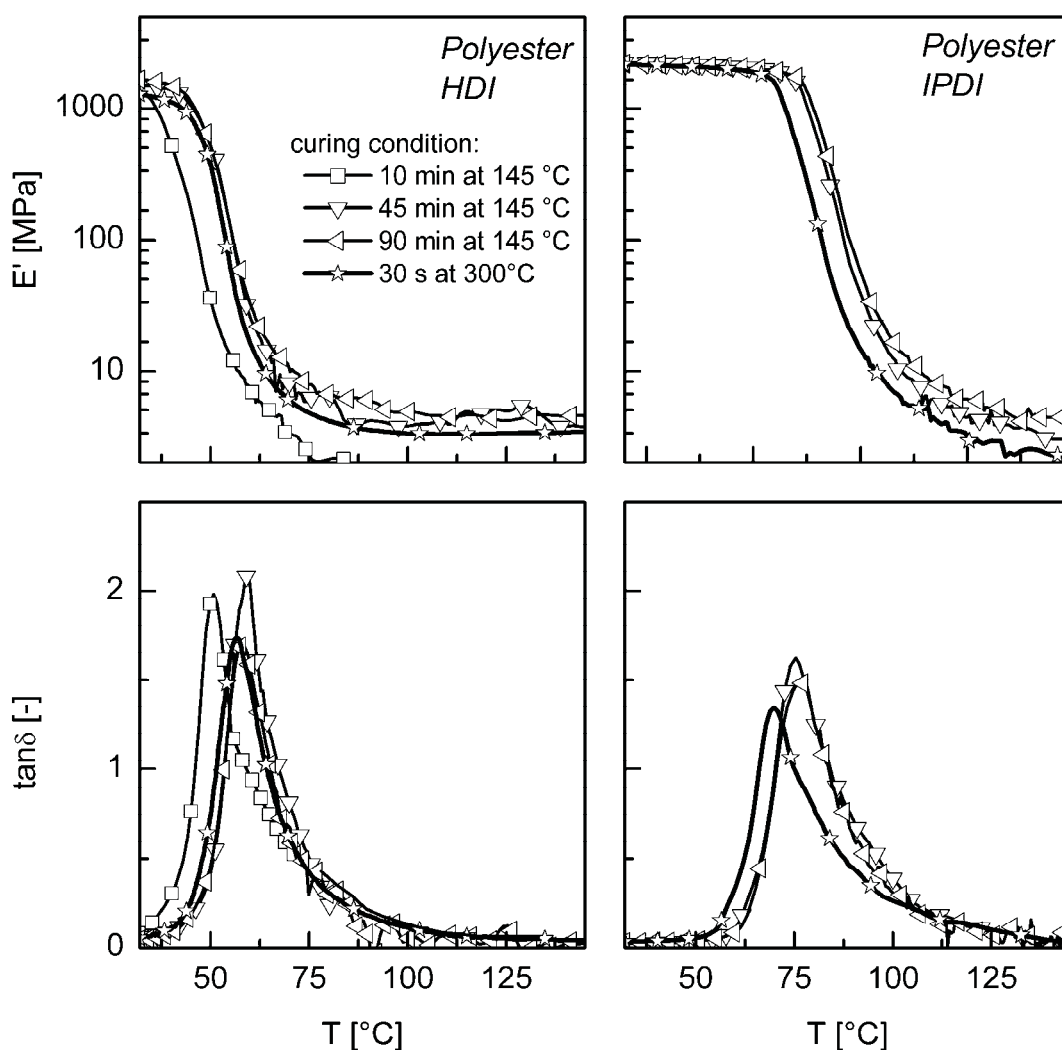


Fig. 1: DMA curves (storage modulus (E') and loss factor ($\tan\delta$)) of polyester based coat films baked at 145 °C for 10, 45 and 90 min and at 300 °C for 30 s. (curing agent: HDI (left), IPDI (right)).

The IPDI film baked for 10 minutes was rather brittle, and thus it was not possible to carry out dynamic mechanical analysis in tensile mode (DMA_T). As to the storage modulus in the rubbery region for both curing agents used, a significant effect of curing time on the modulus is observable. In general, a good agreement of the thermomechanical properties of HDI and IPDI crosslinked films cured at 145 °C for at least 45 min (HDI) and 20 min (IPDI) and investigated films cured at processing condition (300 °C for 30 s) was obtained. Thus, it can be concluded that baking at temperatures above the blocking temperature of the used crosslinkers allows for the preparation of free coat films with similar properties as

clear coat films baked at PMT. Of course, the baking time has to be increased. Because only two baking temperatures were considered, no Arrhenius relationships were derived.

To determine the glass temperature for brittle films DMA_P was done. The penetration amplitude as a function of film temperature is exhibited in Fig. 2 (top) for HDI and IPDI crosslinked films. While the penetration amplitude is low at temperatures below T_G, significant higher values are observable above T_G. Furthermore, the penetration amplitude above T_G was found to be slightly dependent on the curing time, thus indicating different curing states. To determine the glass transition from DMA_P, the maximum of the first derivative of the penetration amplitude curve was evaluated (see Fig. 2 (bottom)).

This procedure appeared to be the most sensitive method to reveal the differences in T_G ascertained by DMA_T. In Fig. 3 (left) the glass transition temperatures obtained by DMA_T and DMA_P are compared. It should be emphasized, that the T_G values obtained in penetration mode are about 15 °C lower. With both measurement techniques a curing time dependent increase in T_G was found for HDI and IPDI polyester films. Based on the T_G trends obtained by DMA_P the missing data point for the 10 min baked IPDI film was determined to about 66 °C. While for HDI crosslinked films the increase of T_G levels off after 45 min of curing, IPDI films appear to be fully crosslinked after 20-30 min. The T_G values determined from the maximum of the loss modulus curve (E''_{max}) obtained by DMA_T were found to be similar with the T_G-values evaluated from the first derivative of the penetration amplitude curve obtained by DMA_P. The T_G-values of PMT-cured films are slightly below the plateau of the films cured at 145 °C for longer times. Thus, it can be concluded that the films prepared at processing condition (300 °C for 30 s) are not fully cured.

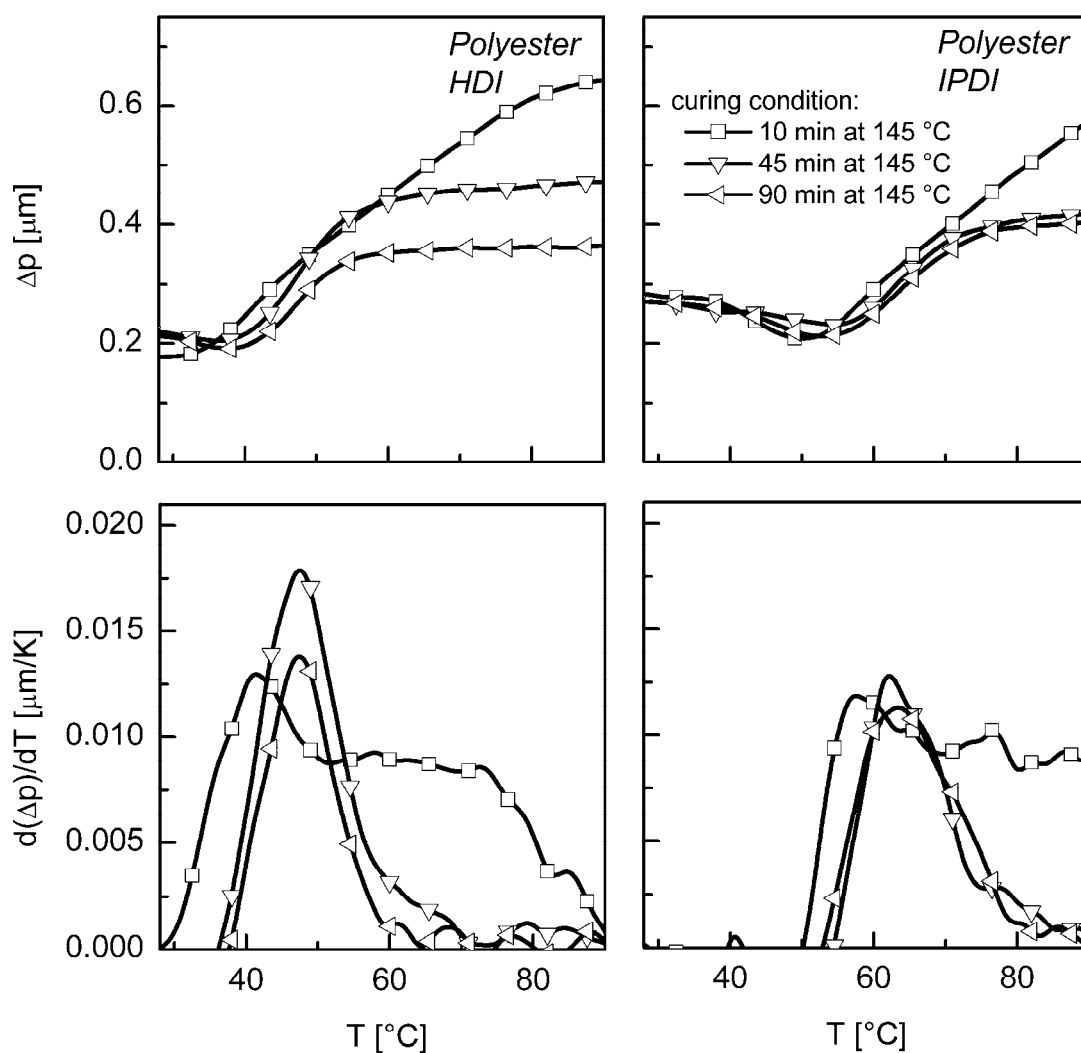


Fig. 2: Penetration-depth-amplitude (Δp , top) and first derivative of the penetration-depth-amplitude ($d(\Delta p)/dT$, bottom) curves of polyester based clear coat films baked at 145°C for 10, 45 and 90 min. (curing agent: HDI (left), IPDI (right)).

The crosslinking density, determined from the minimum of the rubbery modulus, is plotted as a function of curing time in Fig. 3 (right). For both formulations a continuous increase in crosslinking density was obtained. This trend is different to the relationships obtained from the glass transition data. While the curing dependent glass transition temperatures are leveling off at high degree of curing, the crosslinking densities are still increasing. Independent from the crosslinker comparable crosslinking densities were found which are presumably attributed to the relevance of the functionality of the polyester binder. The

crosslinking densities of PMT-cured films are comparable with films cured for about 40 min at 145 °C.

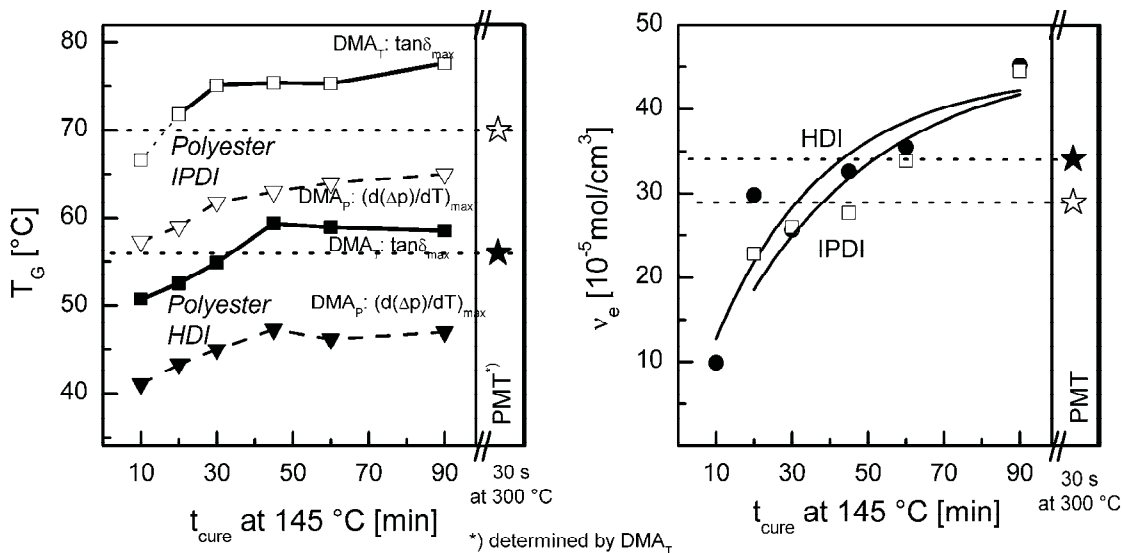


Fig. 3: Effect of curing time on the glass transition temperature (T_G , left) and the crosslinking density (v_c , right) for HDI and IPDI crosslinked polyester clear coat films; T_G values were determined by DMA in tensile and penetration mode (DMA_T and DMA_P).

In Fig. 4 the stress-strain curves of the investigated HDI and IPDI crosslinked polyester films baked at 145 °C for different curing times are exhibited. While for HDI a significant effect of curing time on the deformation behavior was ascertained, the IPDI films exhibit a brittle behavior, which is not dependent on curing time. For the HDI films a ductile to brittle transition was found with significant embrittlement after 60 min curing time (see Fig. 5). Thus, the HDI films reveal a significant decrease in strain-at-break from initially about 150 % (10 min) to about 2 % (60 min) and an increase in tensile strength from about 15 to 20 MPa (10, 15, 30 and 45 min) to 35 MPa (60 and 90 min). For the IPDI films no effect of curing time on the ultimate mechanical properties was found (see Fig. 5). Comparing the results with mechanical data obtained for HDI and IPDI crosslinked films baked at PMT, similar mechanical behavior was found for HDI and IPDI films with curing times of at least 45 and 20 min, respectively.

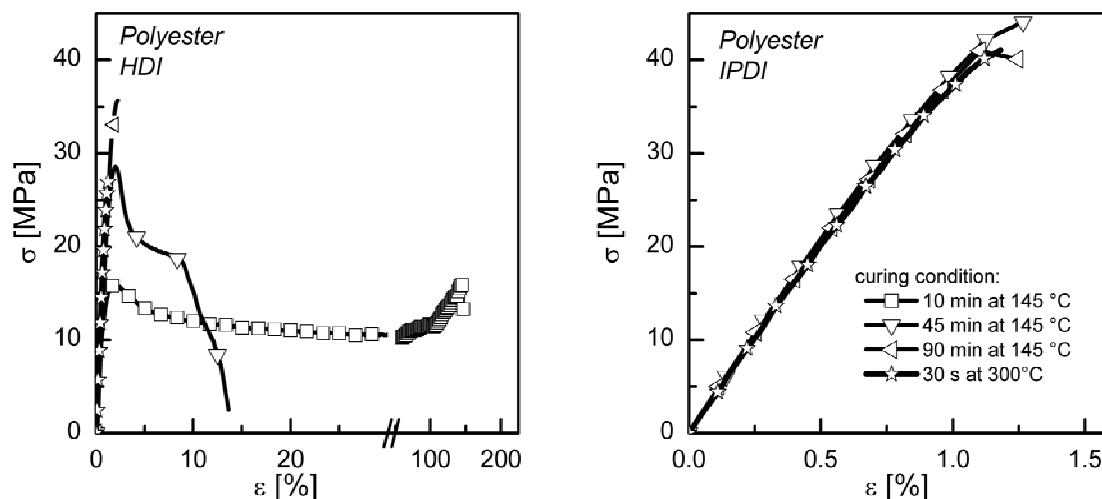


Fig. 4: Stress/strain-curves of polyester based clear coat films baked at 145 °C for 10, 45 and 90 min and at 300 °C for 30 s. (curing agent: HDI (left), IPDI (right)).

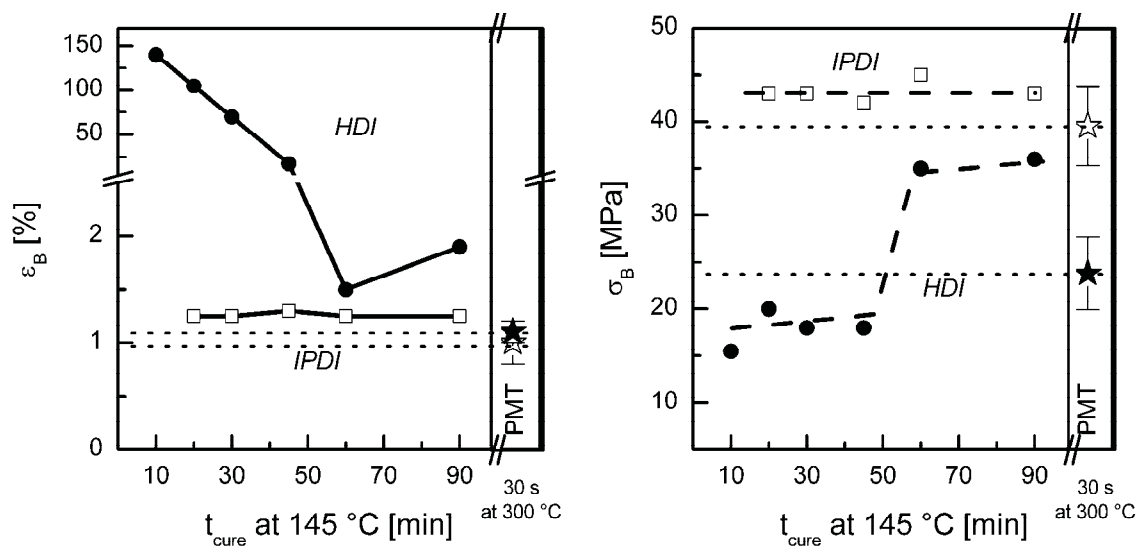


Fig. 5: Ultimate mechanical properties strain-at-break (ϵ_B , left) and tensile strength (σ_B , right) for HDI and IPDI crosslinked polyester clear coat films baked at 145 °C for 10, 45 and 90 min and at 300 °C for 30 s.

4. Summary and Conclusions

The effect of curing temperature and time on the thermomechanical and mechanical properties was investigated for polyester based films using HDI and IPDI as curing agent. It was found, that baking at temperatures below the peak metal temperature (PMT) but above the de-blocking temperature of the curing agents yields similar thermo-mechanical and mechanical properties compared to films baked at processing condition. At 300 °C the curing time is 30 seconds. In contrast, at 145 °C a curing time of at least 20 and 45 minutes is required for IPDI and HDI crosslinked films, respectively. While the glass transition temperature and the mechanical properties (modulus and tensile strength) at ambient temperature are leveling off after 20 and 45 minutes baking time at 145 °C, a further increase in stiffness in the rubbery region and thus higher crosslinking densities were obtained for longer curing times up to 90 minutes. The HDI crosslinked films exhibited a ductile to brittle transition as a function of curing time at 145 °C. In contrast, for the IPDI crosslinked films a brittle deformation behavior was obtained independent of curing time. Regarding DMA, a good agreement of the glass transition values determined in tensile and penetration mode was achieved. Thus, penetration mode DMA is an appropriate thermo-mechanical testing method for the analysis of rather brittle free films or coating layers applied to a steel sheet.

References

- [1] A.-S. Jandel, B. Meuthen, Coil Coating; Vieweg & Sohn: Wiesbaden. 2005.
- [2] www.eccacoil.com; European Coil Coating Association, 2006.
- [3] F. M. Androsch, K. Kösters, K.-H. Stellnberger, Stahl und Eisen, 121 (2001) 37.
- [4] B. Strauß, I. Rogner, In: Proceedings of Steel in Cars and Trucks, 2005, 432
- [5] I. Rogner, B. Strauß, In: Proceedings of 4th International Strategy Conference on Car Painting, Berlin, July 2004, 2004.
- [6] M. Buder-Stroiszniigg, G. M. Wallner, B. Strauß, BHM, 149 (2004) 313.
- [7] M. Buder-Stroiszniigg, G. M. Wallner, D. P. Gruber, B. Strauß, L. Jandel, R. W. Lang, BHM, 150 (2005) 293.
- [8] K. Ueda, H. Kanai, T. Suzuki, T. Amari, Prog. Org. Coat., 43 (2001) 233.

- [9] K. Ueda, H. Kanai, T. Amari, Prog. Org. Coat., 45 (2002) 15.
- [10] K. Ueda, H. Kanai, T. Amari, Prog. Org. Coat., 45 (2002) 276.
- [11] M. Korhonen, P. Starck, B. Löfgren, J. Appl. Pol. Sci., 87 (2003) 2016.
- [12] W. Schlesing, M. Buhk, M. Osterhold, Prog. Org. Coat., 49 (2004) 197.
- [13] R. S. Dearth, H. Mertes, P. J. Jacobs, Prog. Org. Coat., 29 (1996) 73.
- [14] L. W. Hill, S.-B. Lee, J. Coat. Technol., 71 (1999) 127.
- [15] L. W. Hill, Prog. Org. Coat., 31 (1997) 235.
- [16] T. Frey, K.-H. Große-Brinkhaus, U. Rockrath, Prog. Org. Coat., 27 (1996) 59.

Acknowledgement

The research work of this article was performed at the Polymer Competence Center Leoben GmbH (PCCL, Austria) within the framework of the Kplus-program of the Austrian Ministry of Traffic, Innovation and Technology with contributions by the Institute of Materials Science and Testing of Plastics (University of Leoben, Austria), voestalpine Stahl Linz GmbH (Linz, Austria) BASF Coatings AG (Münster, Germany). The PCCL is funded by the Austrian Government and the State Governments of Styria and Upper Austria. Arbeit 2

Structure-property correlations of flexible clear coats

Buder-Stroisznigg, M.¹⁾, Wallner, G.M.²⁾, Strauß, B.³⁾, Jandel, L.⁴⁾, Lang, R.W.²⁾

- 1) Polymer Competence Center Leoben GmbH (Leoben, Austria)
- 2) Institute of Materials Science and Testing of Plastics (University of Leoben, Austria)
- 3) voestalpine Stahl Linz GmbH (Linz, Austria)
- 4) BASF Coatings AG (Münster, Germany)

Keywords: pre-painted steel sheet (PCM); formability; paint film; mechanical property; crosslinking density, clear coat, coil coating

Abstract

In this paper thermomechanical and mechanical properties of various free clear coat films for coil-coated steel sheets were determined by dynamic mechanical analysis and tensile testing. To establish structure-property correlations, polyacrylate and polyester binder resins with varying molar mass and functionality were investigated. The clear coat films based on polyacrylate binders exhibited higher values of glass transition temperature, crosslinking density, elastic modulus and tensile strength. For both resin types, a relationship of the properties glass transition temperature, crosslinking density, stiffness and tensile strength and the functionality considering the molar mass and the hydroxyl value of the resins were obtained. The elastic strain energy of the investigated brittle clear coat films depended mainly on elastic modulus.

1. Introduction

Pre-painted or coil-coated steel sheets are currently mainly used as semi-finished products in the construction and appliances industry. Based on the principle “finish first – fabricate later”, coils of flat steel sheets are decoiled, cleaned, pre-treated, coated, cured and coiled in a continuous process [1, 2]. Usually one or more layers of advanced thermoset coating systems are applied

with a high degree of flexibility [1-3]. Recent developments focus on coil-coated steel sheets for the automotive industry [4-7]. In contrast to spray coating, coil coating offers significant advantages such as improved productivity or reduced ecological impact. While coil-coated steel sheets with a single, weldable primer layer with enhanced flange corrosion protection have already been introduced into the automotive market, the development of fully finished (colored) steel sheets for the automotive industry (i.e., coil-coating of all layers) is a long-term target [8].

The prime requirements for fully finished steel sheets are excellent formability and good visual appearance after forming. Additional requirements are for example long-term properties, such as weathering resistance, scratch-resistance or corrosion protection. Previous research work on coil-coated steel sheets dealt mainly with the characterization of the formability of coil-coated steel sheets for the construction and appliances industry and the relationships with relevant mechanical properties of free coating films [3, 9, 10]. While for selected base coat films correlations between the formability and the chemical structure of the resins have been established [9], no attention has been given to clear coat systems, which are a prerequisite for fully finished automotive components.

Hence, this paper focuses on a systematic investigation of the mechanical and thermomechanical properties of clear coat films, which determine the deformation and failure behaviour and the appearance after forming of coil coatings. While in an other paper [11] the effect of curing conditions and curing agents on the mechanical and thermomechanical properties of free coat films was described, it is the main objective of this paper to establish material structure/property-correlations. For this purpose, clear coat films based on polyacrylate and polyester binder resins with varying molar mass and functionality were formulated and baked at processing relevant conditions. Relevant mechanical and thermomechanical properties were characterized and correlated with primary structure parameters of the binder resins.

2. Experimental

2.1. MATERIALS

The chemical basis of the investigated clear coat systems is shown in Tables 1. To study the effect of structural parameters, 6 clear coat formulations (CQ32-763D to CQ32-773D) were prepared by BASF Coatings AG (Münster, Germany) based on OH-functional polyacrylate and polyester binders with varying molar mass (M_{mol}), functionality (hydroxyl value, n_{OH}) and glass transition temperature of the binder (T_{G}^{b}). Hexamethylene diisocyanate (HDI) was used as cross-linking agent.

Table 1: Structural properties of the binders (T_{G}^{b} ...glass transition of the binder, M_{mol} ...molar mass, n_{OH} ...hydroxyl number).

Binder	Formulation	T_{G}^{b} [°C]	M_{mol} [g/mol]	n_{OH} [mg KOH/mol]	$M_{\text{mol}} / n_{\text{OH}}$ [g/mg KOH]
Polyacrylate	CQ32-763D	48	2 000	164	12.2
	CQ32-765D	2	3 300	81	40.7
	CQ32-767D	35	3 500	180	19.4
Polyester	CQ32-769D	44	2 260	79	28.6
	CQ32-771D	44	1 700	115	14.8
	CQ32-773D	44	1 130	137	8.2

Clear coat films were prepared by voestalpine Stahl GmbH (Linz, A) by applying the clear coat systems on a polytetrafluorethylene (PTFE)-film coated steel sheet with a doctor blade and by baking in an oven. Baking was done at 300 °C for 30 s, which is related to the industrially relevant peak metal temperature (PMT) of 240 °C. The thickness of the baked clear coat films, peeled-off from the PTFE-substrate ranged from 18 to 25 μm . For film testing, rectangular specimens were prepared by cutting the films across the manufacturing direction. The width and the length of the specimens were 5 and 30 mm for dynamic mechanical analysis (DMA) and 15 and 120 mm for tensile testing, respectively.

2.2. TESTING AND EVALUATION

To characterize the thermomechanical properties, DMA tests were carried out in a tensile mode (DMA_T) by using a DMA 861e device (Mettler Toledo, Schwerzenbach, CH). In DMA_T a sinusoidal load was applied on free clear coat films with a strain-amplitude of 30 μm, an offset of 110% and a frequency of 1 Hz. The gauge length was 19.5 mm. The scans were run in a temperature range from –30 to 200 °C at a heating rate of 3 K/min. Storage modulus (E') and loss factor (tanδ) curves were generated as a function of film temperature. According to the literature [9, 10, 12], the glass transition temperature (T_G) was evaluated at the maximum of the loss factor curve. The crosslink density (ν_c) was derived by evaluation of the minimum of the storage modulus (E'_{min}, T_{E'_{min}}) curve in the rubbery region. By means of rubbery theory [13] ν_c was obtained by the following equation:

$$\nu_c = \frac{E'_{\min}}{3 \cdot R \cdot T_{E'_{\min}}}$$

Tensile tests were carried out on a universal testing machine of the type INSTRON 4505 (Instron Ltd.; High Wycombe, UK) at 23°C and a testing rate of 100 mm/min. The gauge length was 75 mm. Displacement values were derived from crosshead position. To determine the elastic strain energy (ESE) load/unload-tests were performed. Specimens were loaded up to about 80 % of their strain-at-break-values and then unloaded with a testing rate of 100 mm/min. From tensile testing stress-strain curves were obtained and evaluated as to Young's modulus (E) and the ultimate properties (tensile strength (σ_B) and strain-at-break (ε_B)). Because the majority of the investigated clear coat films showed brittle deformation behaviour, ESE was determined at very low strain-values of about 1 %. According to Ueda et al. [3, 9, 10], ESE was derived from the area under the unloading-segment of the stress/strain-curve.

3. Results and Discussion

In Fig. 1 the storage modulus and loss factor curves of the investigated clear coat films with polyacrylate (Fig. 1, left) and polyester (Fig. 1, right) binders are shown. For the binders with varying molar mass and hydroxyl number, the ratio between molar mass and hydroxyl number ($M_{\text{mol}}/n_{\text{OH}}$) is indicated as representative value. The polyester based films exhibited slightly higher storage modulus values in the glassy region than the polyacrylate based coating films. Furthermore, a more pronounced glass transition associated by narrower and higher loss factor peaks was found for the polyester based films. This is presumably related to the higher uniformity of the polyester-network [14]. For clear coat films with polyacrylate binders higher glass transition temperatures as well as higher storage modulus values in the rubbery region were obtained. Interestingly, the glass transition is shifted to higher temperatures with decreasing $M_{\text{mol}}/n_{\text{OH}}$ ratio.

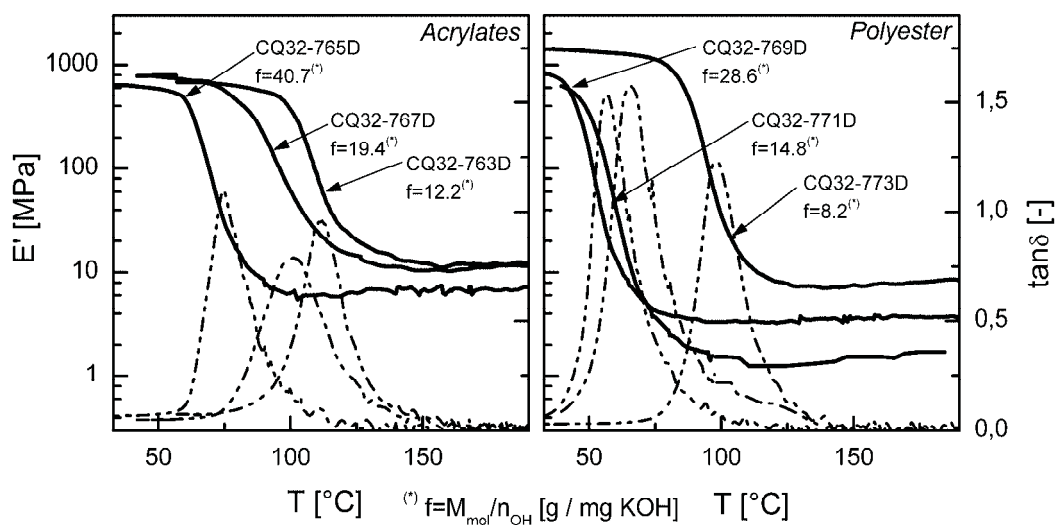


Fig. 1: DMA curves (storage modulus (E') and loss factor ($\tan\delta$)) of polyacrylate (left) and polyester (right) based free clear coat films with different ratios of molar mass (M_{mol}) to hydroxyl number (n_{OH}) of the binder. (functionality $M_{\text{mol}}/m_{\text{OH}}$ in [g/mg KOH] of the clear coats: CQ32-763D: 12.2, CQ32-765D: 40.7, CQ32-767D: 19.4, CQ32-769D: 28.6, CQ32-771D: 14.8, CQ32-773D: 8.2)

According to Schlesing et al. [15], the minimum of the storage modulus in the rubbery state E'_{\min} is plotted as a function of the glass transition temperature T_G in Fig. 2. Independent of binder type a trend for a positive linear correlation between the minimum of the storage modulus and the glass transition temperature was obtained. Comparing the values determined in this study with values published in the literature [15] a good agreement with solvent borne 2-component clear coatings was achieved. Both, the minimal storage modulus at about 10 MPa as well as the glass transition temperature at about 60 to 100 °C are in a comparable range.

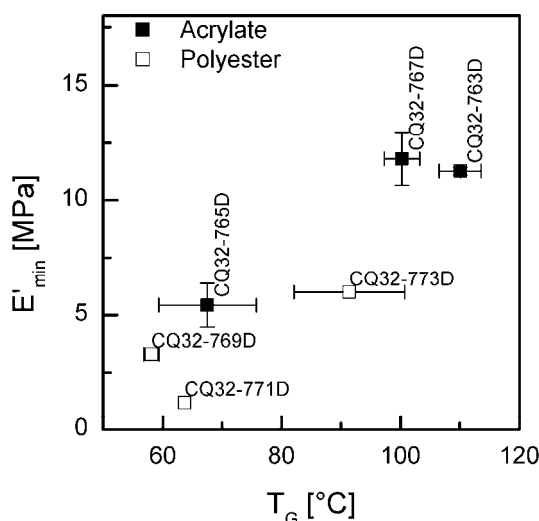


Fig. 2: Minimum of the storage modulus in the rubbery state E'_{\min} as a function of the glass transition temperature T_G of the investigated polyester and polyacrylate based clear coat films (functionality $M_{\text{mol}}/m_{\text{OH}}$ in [g/mg KOH] of the clear coats: CQ32-763D: 12.2, CQ32-765D: 40.7, CQ32-767D: 19.4, CQ32-769D: 28.6, CQ32-771D: 14.8, CQ32-773D: 8.2).

In Fig. 3 the glass transition temperature and the crosslink density values are shown as a function of the $M_{\text{mol}}/n_{\text{OH}}$ ratio. Higher glass transition temperature values and crosslink densities were obtained for the polyacrylate based films. This is in good agreement with data reported by Hill et al. [16]. Especially for the investigated polyacrylate based clear coat films negative linear correlations between the glass transition temperature or crosslink density and the $M_{\text{mol}}/n_{\text{OH}}$ ratio was found. The varying glass transition temperatures of the polyacrylate

binders did not show any influence. In comparison the polyester based clear coat films with a constant glass transition temperature of the binder revealed less significant correlations. While the different polyacrylate based coat films are made from a homologous series of monomers, the polyester based coatings are prepared from slightly branched polyester chains with a varying amount of functional groups. A higher $M_{\text{mol}}/n_{\text{OH}}$ ratio is associated by longer polymer segments between crosslink points and thus, higher mobility of the segments. The shorter the chain segments between OH-groups, the more restricted is the network strand and the higher is the T_G value. The identified relationships are in agreement with other studies and basic principles of polymer science [14, 17-19]. A general overview on dependencies between the glass transition temperature of various polymers and the crosslink density is given by Stutz et al. [19].

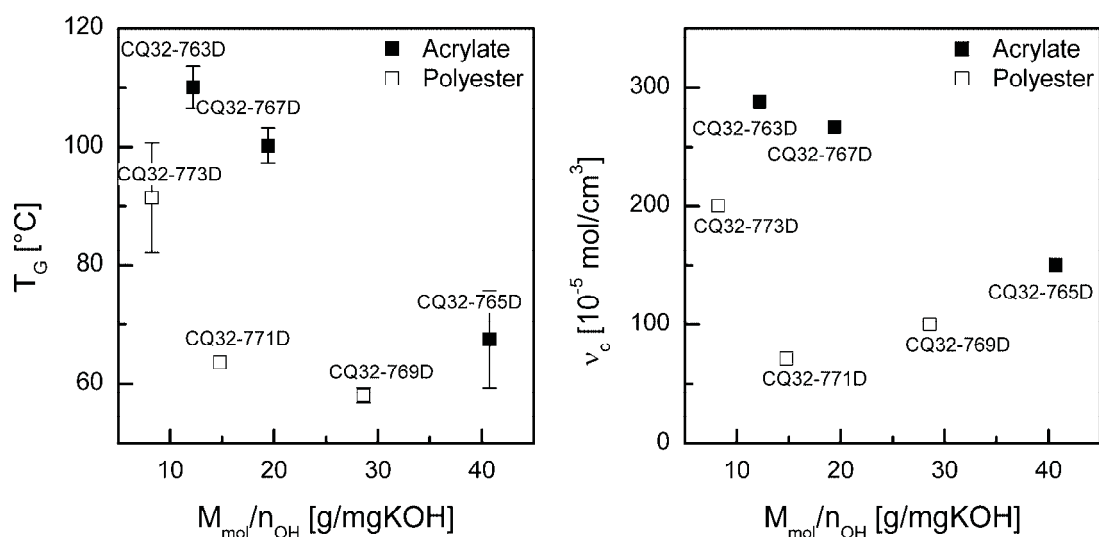


Fig. 3: Glass transition temperature (T_G , left) and the crosslink density (v_c , right) as a function of the structural parameter ($M_{\text{mol}}/n_{\text{OH}}$) of the investigated polyester and polyacrylate based clear coat films.

With exception of the polyester based film with the highest $M_{\text{mol}}/n_{\text{OH}}$ ratio, brittle deformation behaviour with strain-at-break values ranging from 1.0 to 2.2 % was obtained for the investigated clear coat films. The elastic modulus and the ultimate strength values were significantly higher for the polyacrylate films. Only the polyester film type with the highest $M_{\text{mol}}/n_{\text{OH}}$ ratio exhibited a ductile behaviour with strain-at-break values up to 100 %. In Fig. 4 the relationship between glass transition temperature and strain-at-break is shown. Beside the properties of the

clear coat films investigated in this paper, the data of comparable polyester clear coat films described in an associated paper [11] are plotted. From Fig. 4 a ductile-to-brittle-transition at T_G -values of about 60 °C which is about 40 °C above testing temperature can be derived. In contrast, by Erichsen testing of coated steel sheets a ductile-to-brittle-transition at T_G -values at about ambient temperature was reported by Schwalm et al. [20]. Hence it can be concluded, that mechanical tests on film level at a testing rate of 100 mm/min are more sensitive to local defects compared to testing on component (coated steel sheet) level.

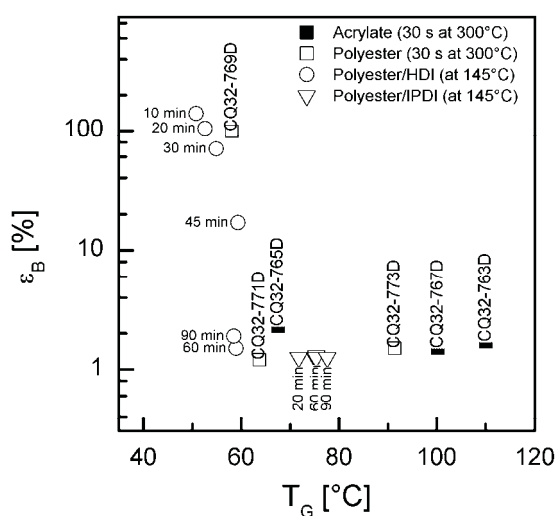


Fig. 4: Strain-at-break (ϵ_B) as a function of the glass transition temperature (T_G) of polyester and polyacrylate based clear coat films (data for polyester based films cured at 145 °C are derived from ref. [11]).

In Fig. 5 the mechanical properties elastic modulus and tensile strength at 23 °C are plotted as a function of M_{mol}/n_{OH} ratio for the polyacrylate and polyester based films. Both, elastic modulus and tensile strength are higher for the clear coat films with polyacrylate binder. This is related to the higher glass transition temperatures and crosslink densities described in Fig. 3. Regarding the relationship between mechanical properties (elastic modulus and tensile strength) and M_{mol}/n_{OH} ratio a less significant correlation was obtained. For both, polyacrylate and polyester films, the highest elastic modulus and tensile strength values were found for the materials with the lowest M_{mol}/n_{OH} ratio. This can be explained by the higher glass transition temperatures and crosslink densities of the films. Most likely the less significant correlations between mechanical properties

and $M_{\text{mol}}/n_{\text{OH}}$ ratio are related to the fact, that especially ultimate mechanical properties are sensitive to local defects (e.g., voids, inclusions, thickness variations).

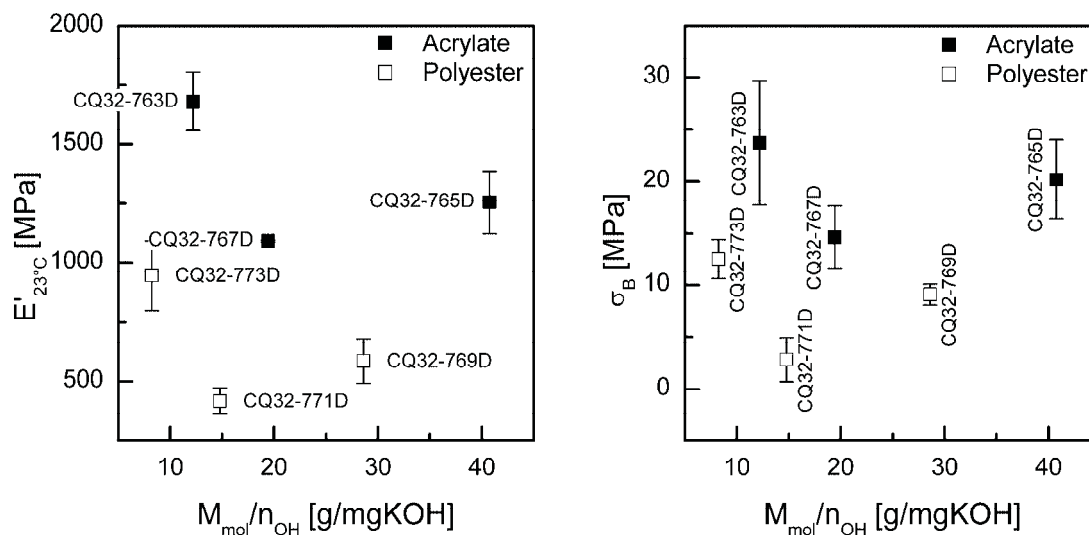


Fig. 5: Elastic modulus ($E'_{23^\circ\text{C}}$, left) and the tensile strength (σ_B , right) at ambient temperature as a function of the structural parameter ($M_{\text{mol}}/n_{\text{OH}}$) of the investigated polyester and polyacrylate based clear coat films.

In Fig. 6 the mechanical properties (elastic modulus and tensile strength) are correlated with the crosslink densities. While for the polyester based films an increase of elastic modulus and tensile strength with increasing crosslink density is observable, the polyacrylate based exhibit no significant correlation. However, considering the films independent of binder resin an increase of both, elastic modulus and tensile strength with increasing crosslink density is discernible. This trend fits to the relationship described by Schwalm et al. [20], whereby the elastic properties of crosslinked coatings are mainly determined by the elastically effective chain length between crosslinks, which is reciprocal to the crosslink density used in the presented paper. As described by Ueda et al. [3, 9], the elastic strain energy (ESE) of free paint films is a relevant material parameter for prediction of formability of coated steel sheets.

Ueda et al. [3, 9] determined ESE values at strain-levels of 40 %. However, the films investigated in this study were mainly brittle with strain-at-break values of about 2 %. Hence, the ESE values were determined at low strain values of about

1 %. In Fig. 7 ESE values are plotted as a function of crosslink density. In general, considering the films independent of binder resin, an increase of elastic strain energy with increasing crosslink density was found. Due to their higher elastic modulus values (s. Figs. 4 and 6) polyacrylate based clear coats revealed significant higher elastic strain energy values. Finally it should be mentioned, that the ESE values obtained in this study are significantly lower compared to the data described by Ueda et al. [3, 9]. This is related to the different deformation behaviour of the investigated films and the fact, that the ESE values were determined from strain values below the yield point.

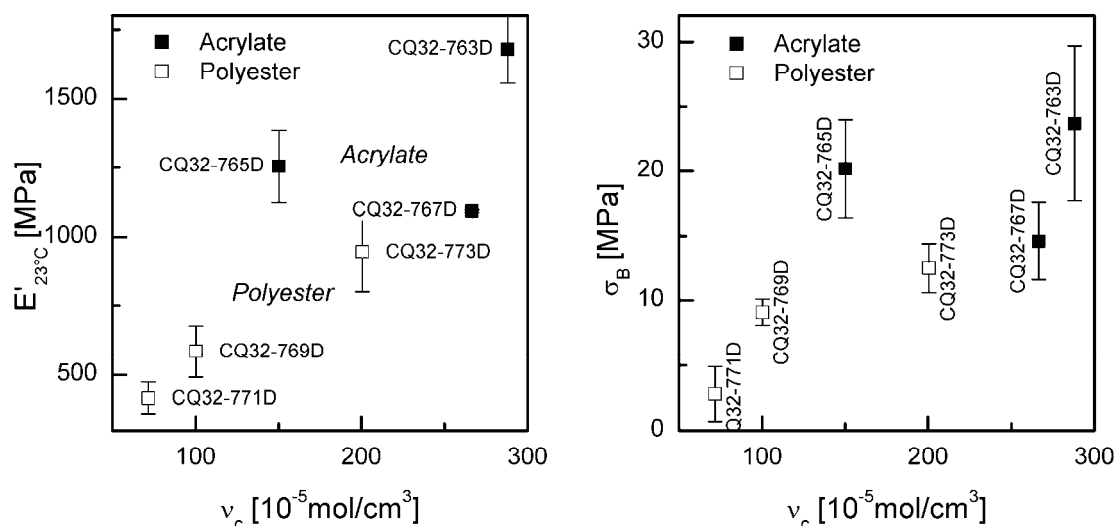


Fig. 6: Elastic modulus ($E'_{23^\circ\text{C}}$, left) and tensile strength (σ_B , right) at ambient temperature as a function of crosslink density ν_c of the investigated polyester and polyacrylate based clear coat films.

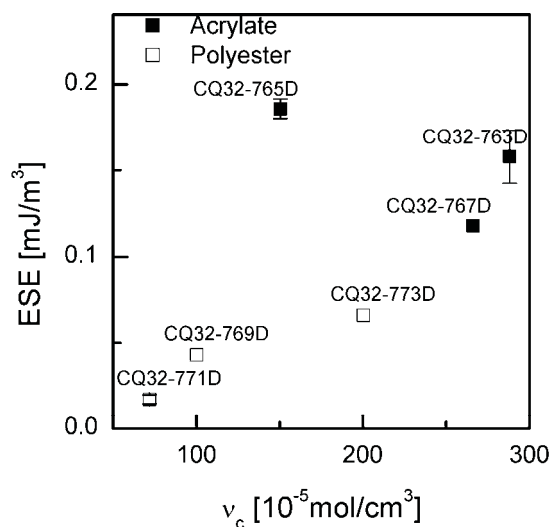


Fig. 7: Elastic strain energy (ESE) as a function of the crosslink density v_c of the investigated polyester and polyacrylate based clear coat films.

4. Summary and Conclusions

In this paper free clear coat films for coil coating applications were investigated as to their thermo-mechanical and mechanical properties. The type (acrylate and polyester), molar mass and functionality of the binder resin were varied, allowing for the establishment of structure-property-correlations.

Regarding the thermo-mechanical properties it was shown that the investigated polyacrylate based clear coat films exhibited higher values of glass transition temperature, crosslink density, elastic modulus and tensile strength compared to polyester based films. Better correlations with the structural parameter molar mass to functionality (M_{mol}/n_{OH}) were obtained for parameters derived from thermo-mechanical measurements (i.e., glass transition temperature and crosslink density). Regarding the mechanical properties (elastic modulus and tensile strength) less significant correlations with the molar mass to functionality ratio were derived, which is most likely related to the fact, that mechanical properties are more sensitive to local defects.

The elastic strain energy (ESE) values of the investigated brittle clear coat films, are determined by the elastic modulus of the films. Considering the data independent of binder resin, an increase of elastic strain energy values with

increasing crosslink density was obtained. As the ESE values were determined from strain values below the yield point, significant lower values were found compared to data reported in literature.

References

- [1] A.-S. Jandel and B. Meuthen, *coil coating*. Wiesbaden: Vieweg & Sohn, 2005.
- [2] www.eccacoil.com: European Coil Coating Association, 2006.
- [3] K. Ueda, H. Kanai, T. Suzuki, and T. Amari, "Effects of mechanical properties of paint film on the forming of pre-painted steel sheets," *Progress in Organic Coatings*, vol. 43, pp. 233-242, 2001.
- [4] I. Rogner and B. Strauß, "Pre-Primed and Pre-Filled: Coil Coated Steel Panels Re-place Cathodic ED and Filler Coatings on Car Body Modules," presented at 4th International Strategy Conference on Car Painting, Berlin, 1 - 2 Juli 2004, 2004.
- [5] B. Strauß and I. Rogner, "Pre-painted Steel Sheet - A qualified material for Automotive Series Production?," presented at Steel in Cars and Trucks, 2005.
- [6] M. Buder-Stroisz nigg, G. M. Wallner, and B. Strauß, "Deformationsverhalten und Erscheinungsbild von bandbeschichteten Stahlblechen für Automobilanwendungen," *BHM*, vol. 149, pp. 313-317, 2004.
- [7] M. Buder-Stroisz nigg, G. M. Wallner, D. P. Gruber, B. Strauß, L. Jandel, and R. W. Lang, "Kunststofftechnische Aspekte bei der Entwicklung organisch bandbeschichteter Bleche für Automobilanwendungen," *BHM*, vol. 150, pp. 293-300, 2005.
- [8] F. M. Androsch, K. Kösters, and K.-H. Stellnberger, *Stahl und Eisen*, vol. 121, pp. 37, 2001.
- [9] K. Ueda, H. Kanai, and T. Amari, "Formability of polyester/melamine pre-painted steel sheets from theological aspect," *Progress in Organic Coatings*, vol. 45, pp. 276-272, 2002.
- [10] K. Ueda, H. Kanai, and T. Amari, "Viscoelastic properties of paint films and formability in deep drawing of pre-painted steel sheets," *Progress in Organic Coatings*, vol. 45, pp. 15-21, 2002.
- [11] M. Buder-Stroisz nigg, G. M. Wallner, B. Strauß, L. Jandel, and R. W. Lang, "Flexible clear coats - Effect of curing conditions," *Progress in Organic Coatings*, pp. to be published (submitted), 2008.
- [12] L. W. Hill and S.-B. Lee, "Effect of Melamine-Fomaldehyde Structure on Cure Response of Thermoset Coatings," *Journal of Coatings Technology*, vol. 71, pp. 127-133, 1999.

- [13] L. W. Hill, "Calculation of crosslink density in short chain networks," *Progress in Organic Coatings*, vol. 31, pp. 235-243, 1997.
- [14] F. R. Schwarzl, *Polymermechanik - Struktur und mechanisches Verhalten von Polymeren*. Berlin: Springer Verlag, 1990.
- [15] W. Schlesing, M. Buhk, and M. Osterhold, "Dynamic mechanical analysis in coatings industry," *Progress in Organic Coatings*, vol. 49, pp. 197-208, 2004.
- [16] L. W. Hill, H. M. Korzeniowski, M. Ojunga-Andrew, and R. C. Wilson, "Accelerated clearcoat weathering studied by dynamic mechanical analysis," *Progress in Organic Coatings*, vol. 24, pp. 147-173, 1994.
- [17] G. W. Ehrenstein and E. Bittmann, *Duroplaste Aushärtung - Prüfung - Eigenschaften*. München, Wien: Hanser, 1997.
- [18] Harry Øysæd, "Dynamic mechanical properties of multiphase acrylic systems," *Journal of Biomedical Materials Research*, vol. 24, pp. 1037-1048, 1990.
- [19] H. Stutz, K.-H. Illers, and H. Mertes, "A Generalized Theory for the Glass Transition Temperature of Crosslinked and Uncrosslinked Polymers," *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, vol. 28, pp. 1483-1498, 1990.
- [20] R. Schwalm, L. Häußling, W. Reich, E. Beck, P. Enenkel, and K. Menzel, "Tuning the mechanical properties of UV coatings towards hard and flexible systems," *Progress in Organic Coatings*, vol. 32, pp. 191-196, 1997.

Acknowledgement

The research work of this article was performed at the Polymer Competence Center Leoben GmbH (PCCL, Austria) within the framework of the Kplus-program of the Austrian Ministry of Traffic, Innovation and Technology with contributions by the Institute of Materials Science and Testing of Plastics (University of Leoben, Austria), voestalpine Stahl Linz GmbH (Linz, Austria) BASF Coatings AG (Münster, Germany). The PCCL is funded by the Austrian Government and the State Governments of Styria and Upper Austria.