

Mechanische und thermomechanische Charakterisierung unterschiedlich pigmentierter Coil-Coating-Lackfilme

Diplomarbeit

von

Andreas Frank

erstellt am

**Institut für Werkstoffkunde und Prüfung der Kunststoffe
an der Montanuniversität Leoben**



Betreuung: Ass.Prof. Dipl.-Ing. Dr. mont. Gernot Wallner

Begutachtung: o. Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. mont. Reinhold W. Lang

Leoben, November 2006

DANKSAGUNG

Die vorliegende Diplomarbeit wurde im Rahmen des K_{plus}-Projekts "Deformation Behaviour and Appearance after Forming of Polymer Coatings Applied on Multilayer Coil-Coated Steel Sheets" (Projekt Nr. 2.8) 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 BASF Coatings AG (Münster, D) und der voestalpine Stahl Linz (A) erstellt und mit Mitteln des Bundes und der Länder Steiermark und Oberösterreich gefördert.

Für die Ermöglichung und Begutachtung dieser Diplomarbeit möchte ich meinen ersten Dank an den Vorstand des Instituts für Werkstoffkunde und Prüfung der Kunststoffe der Montanuniversität Leoben Herrn o.Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.mont. Reinhold W. Lang richten.

Mein besonderer Dank gebührt meinem Betreuer Herrn Ass.Prof. Dipl.-Ing. Dr.mont. Gernot Wallner (IWPK), der mir jederzeit in freundschaftlicher Art zur Seite stand. Mit seiner umfangreichen Erfahrung wusste er stets die Planung, praktische Durchführung und Zusammenfassung dieses Projekts in die richtige Richtung zu leiten. Die kritische Durchsicht der vorliegenden Diplomarbeit und viele konstruktive Anregungen seien hierbei besonders erwähnt.

Weiterer Dank geht an Frau Dipl.-Ing. Susanne Kahlen und Herrn Dipl.-Ing. Michael Buder-Stroisznigg (PCCL) sowie meine Kollegen Robert Karpf, Harald Kicker und Herwig Thiel, die mir bei der Durchführung der Versuche und durch zahlreiche Gespräche mit Rat und Tat zur Seite standen.

Abschließend möchte ich mich von ganzem Herzen bei meinen Eltern Karin und Peter Frank, meinen Geschwistern Alexander, Angelika und Anna und ganz besonders bei meiner Freundin Barbara bedanken, die stets meinen eingeschlagenen Lebensweg unterstützten und mich mit Liebe, Geduld und Beistand während meiner Zeit in Leoben begleiteten.

KURZFASSUNG

Der Einsatz bereits fertig bandbeschichteter Karosseriebleche stellt eine interessante ökonomische Variante für die Automobil- und Zulieferindustrie dar. Die Applikation der Lacke auf das Blech erfolgt in diesem Fall bereits beim Stahlhersteller in einem kontinuierlichen Bandbeschichtungsverfahren (Coil-Coating). Bei Formgebungsprozessen der lackierten Bleche wie z.B. dem Tiefziehen werden äußert hohe Anforderungen an die applizierten Lackschichten gestellt, die neben funktionalen Aufgaben wie dem Schutz bei mechanischen Belastungen oder gegen Korrosion auch eine dekorative Aufgabe übernehmen. Zur Modellierung beschichteter Bleche sind umfassende Kenntnisse relevanter mechanischer und thermomechanischer Volumens- und Oberflächeneigenschaften einzelner Lackschichten von zentraler Bedeutung.

Ziel dieser Diplomarbeit war die (thermo)mechanische Charakterisierung von freistehenden vernetzten Lacksystemen für das Coil-Coating. Einerseits sollte der Einfluss unterschiedlicher Pigment- bzw. Füllstoffkonzentration am Beispiel eines thermisch vernetzten Polyester-Decklackes untersucht werden, andererseits sollte eine umfassende (thermo)mechanische Charakterisierung unterschiedlicher thermisch und UV-vernetzter Ein- und Zweischichtlacksysteme vorgenommen werden.

Für die (thermo)mechanische Charakterisierung wurden die dynamisch-mechanische Analyse (DMA), die thermomechanische Analyse (TMA) und der monotone Zugversuch bei Raumtemperatur eingesetzt. Für ausgewählte Proben wurden Spannungsrelaxationsversuche durchgeführt und die elastische Verzerrungsenergie (elastic strain energy, ESE) über einen Be- und Entlastungsversuch ermittelt.

Im ersten Teil dieser Arbeit wurde für einen mit Hexamethoxymethylmelamin (HMMM) thermisch vernetzten und mit Titandioxid pigmentierten Decklack herausgearbeitet, dass das eingesetzte Pigment keinerlei Einfluss auf die Vernetzungsreaktion des Lacks beim Einbrennen nimmt. Allerdings wurden der E-Modul und die Zähigkeit des Lacks vom Pigmentgehalt bestimmt, wobei eine zunehmende Versprödung des ursprünglich duktilen Lacks erfolgte. Beim Ersatz eines Anteils des Pigments durch die gleiche Menge eines Füllstoffs zeigte sich, dass die Glas-

übergangstemperatur und die Dämpfung erhöht, die Sprödigkeit des Materials jedoch nicht beeinflusst wird.

Im Mittelpunkt des zweiten Teils dieser Arbeit stand die umfassende (thermo)mechanischen Kennwertermittlung an Ein- und Zweischichtlacksystemen. Die freistehenden Lackfilme basierten einerseits auf thermisch mit HMMM vernetztem Polyesterlack (Primer, Topcoat), andererseits aus UV-vernetztem Bisphenolacrylatharz (Midcoat-hard, Midcoat-flexible). Zur Erhöhung des Detaillierungsgrades wurde bei den transparenten Einschichtlacken eine interferometrische Schichtdickenmessung implementiert, mit deren Hilfe die Dicke der Probekörper als 3D-Dickenprofil mit einer lateralen Auflösung von 50 μm dargestellt wurde. Die Glasübergangstemperaturen der duktileren Materialien Topcoat und Midcoat-flexible wurden aus der DMA ermittelt und lagen zwischen 50 und 60 $^{\circ}\text{C}$. Die Glasübergangstemperaturen der relativ spröden Primer und Midcoat-hard konnte nur über die TMA bestimmt werden und ergab Werte um 50 $^{\circ}\text{C}$.

Für die Zugversuche wurden unterschiedliche Wegmessmethoden gegenübergestellt, wobei sich eine Dehnungsmessung über ein Videoextensiometer als zielführend herausstellte. Aus den bei unterschiedlichen Belastungsgeschwindigkeiten ermittelten Spannungs-Dehnungs-Diagrammen wurden Kennwerte wie der E-Modul, die Fließgrenze, die Bruchdehnung und die Bruchspannung bestimmt.

Die Untersuchung von drei unterschiedlich vernetzten Midcoat-flexible ergab sowohl aus der DMA als auch aus den Zugversuchen vergleichbare Kennwerte, was auf eine vollständige Vernetzung aller Typen hinweist. Das Ergebnis der ESE ist mit früheren Untersuchungen an polyesterbasierenden Lacken vergleichbar. Die Spannungsrelaxationsversuche zeigten, dass sich die Lacke bei Raumtemperatur bereits nach einer Belastungszeit von wenigen Sekunden im gummielastischen Bereich befanden.

Anschließend wurden die Ergebnisse der Einzelschichten mit jenen der Zweischichtvariationen des Primers mit Midcoat-hard und Midcoat-flexible bzw. die Kombinationen des Topcoats mit Midcoat-hard und Midcoat-flexible gegenübergestellt. Dabei zeigte sich, dass sich die Eigenschaften der Einzellacke in unterschiedlicher Art ergänzten und vor allem bei den Zweischichtkombinationen mit Midcoat-flexible eine bessere Umformbarkeit zu erwarten ist.

ABSTRACT

Within this work a (thermo)mechanical characterization of paint films for coil-coated steel sheets was carried out. Single- and two-layer paint films were examined by dynamic mechanical analysis (DMA), thermomechanical analysis (TMA) and tensile test. On the one hand, for a standard base coat film the effect of titanium dioxide pigment and filler concentration on the (thermo)mechanical properties was investigated. On the other hand, for primer, mid coat and top coat films a comprehensive characterization of the (thermo)mechanical properties was done, including the implementation and application of methods to determine specimen thickness profiles and local strain values.

For the investigated base coat films it was shown, that the amount of pigment has no effect on the glass transition temperature (T_g) of the coating. However, the substitution of a fraction of pigment by a filler resulted in an increase of T_g . Regarding the mechanical properties, a significant embrittlement with increasing pigment and filler content and a linear correlation between the amount of pigment and the elastic modulus values was ascertained.

Mapping of the specimen thickness of highly transparent top coat films by an interferometric method yielded a maximum deviation of 10 %. The T_g values of the investigated primer mid coat and top coat films were ranging from 50 to 60 °C. For mid coat films with varying UV-curing times no effect on T_g was found. The evaluation of various displacement measurement techniques exhibited that the applied videoextensometer allows for the required accuracy und reliability. As to the stress-strain behaviour of the primer, top coat and mid coat films well-known relationships between characteristic mechanical values and the deformation rate were established. By investigation of single- and two-layer paint films it was ascertained, that the brittle layer has a significant effect on the stress-strain-behaviour. The best formability was obtained for a two-layer film consisting of a flexible midcoat and the topcoat.

INHALTSVERZEICHNIS

DANKSAGUNG	II
KURZFASSUNG.....	III
Abstract.....	V
INHALTSVERZEICHNIS.....	VI
1 EINLEITUNG	1
2 GRUNDLAGEN.....	4
2.1 Lacksysteme.....	4
2.1.1 Basispolymer.....	4
2.1.2 Vernetzer und Vernetzung	6
2.1.3 Pigmente und Füllstoffe.....	9
2.1.4 Mattierungsmittel	10
2.2 Deformationsverhalten von beschichteten Blechen	11
2.3 Mechanische Eigenschaften von Kunststoffen	14
2.3.1 Temperaturabhängigkeit der mechanischen Eigenschaften.....	15
2.3.2 Mechanische Kurz- und Langzeiteigenschaften.....	20
3 EXPERIMENTELLES.....	24
3.1 Werkstoffe	24
3.2 Probenvorbereitung	27
3.3 Untersuchungsmethoden.....	27
3.3.1 Interferometrische Schichtdickenmessung.....	29
3.3.2 Dynamisch-mechanische Analyse	33
3.3.3 Thermomechanische Analyse	35
3.3.4 Zugversuch	36

4	ERGEBNISSE UND DISKUSSION	41
4.1	Einfluss der Pigmentierung auf die Eigenschaften eines Decklackes (Prüfprogramm A).....	41
4.1.1	Pigmenteinfluss auf thermomechanische Eigenschaften	41
4.1.2	Pigmenteinfluss auf mechanische Eigenschaften	45
4.2	(Thermo)mechanische Eigenschaften thermisch- und UV-vernetzter Einschicht- und Zweischichtlackfilme (Prüfprogramm B).....	49
4.2.1	Gegenüberstellung unterschiedlicher Wegmessmethoden	50
4.2.2	Schichtdickenprofile der Probekörper.....	52
4.2.3	Thermomechanische Eigenschaften	57
4.2.4	Mechanische Kurzzeiteigenschaften	65
4.2.5	Mechanische Langzeiteigenschaften	80
5	ZUSAMMENFASSUNG	83
6	LITERATUR	88
Anhang A	90

1 EINLEITUNG

Moderne polymerbasierende Blechbeschichtungen bestehen aus einem hochwertigen Mehrschichtverbund, in dem jede einzelne Schicht für sich auf die Erfüllung spezifischer Aufgaben hin optimiert ist. Je nach Anforderung besteht ein solcher Verbund aus mehreren aufeinander abgestimmten Lackschichten. Der Schutz gegen Korrosion wird dabei von der dem Blech als erste applizierte Schicht gewährleistet und wird als Grundierung oder Primer bezeichnet. Die anschließend aufgebraachte Füllerschicht übernimmt neben einem zusätzlichen Korrosionsschutz die Aufgaben, Unebenheiten des Blechs auszugleichen und für eine gute Steinschlagfestigkeit zu sorgen. Zudem dient die Füllerschicht als Haftgrund für die nachfolgenden Lackschichten. Als farb- und effektgebende Schicht wird der Basislack aufgetragen. Der dem Beschichtungssystem als äußerste Schicht aufgetragene Klarlack, ist einerseits für den optischen Gesamteindruck der Lackierung verantwortlich, andererseits zeichnet er sich durch eine hervorragende Kratz- und Chemikalienbeständigkeit aus.

Die Applikation der verschiedenen Lacke erfolgt heute über unterschiedliche Technologien wie z.B. der kathodischen Tauchlackierung (TKL) oder der Spritzlackierung fertiger Bauteile. Der Einsatz bereits fertig bandbeschichteter Bleche stellt einen attraktiven Ansatz zur Verkürzung der Prozesskette, Schonung der Umwelt und Reduzierung der Kosten dar. Die Applikation der Beschichtung erfolgt in diesem Fall bereits beim Stahlhersteller im sog. Coil-Coating-Verfahren.

Coil-Coating ist ein kontinuierliches Bandbeschichtungsverfahren zur Herstellung lackierter Metallbänder, bei dem thermisch vernetzende Lacke auf Stahl- oder Aluminiumbänder aufgewalzt und in Durchlauföfen eingebrannt werden. Mit diesem Verfahren gefertigte Bleche finden vornehmlich im Bauwesen sowie in der Hausgeräte- und Automobilindustrie ihren Einsatz. Während die technische Entwicklung von vorgefüllerten Stahlbändern (2-Schicht-Lackierungen) 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 (Buder-Stroisznigg et al., 2004).

Die größten Beanspruchungen im Zuge der Bauteilfertigung erfahren die bandbeschichteten Bleche in Formgebungsprozessen wie z.B. dem Tiefziehen, wo starke mechanische Verformungen nicht nur von den Blechen, sondern auch von den applizierten Lackfilmen übernommen werden müssen. Zur Modellierung des Deformationsverhaltens lackierter Bleche sind Kenntnisse relevanter mechanischer Volumens- und Oberflächeneigenschaften einzelner Lackschichten von zentraler Bedeutung.

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 Weiterentwicklung von bandbeschichteten Stahlblechen erarbeitet. Hauptziel dieser Forschungsarbeit ist die Entwicklung eines vertieften Verständnisses zwischen der Umformbarkeit bandbeschichteter Bleche und den relevanten Eigenschaften der eingesetzten Polymere (Buder-Stroisznigg et al. 2005).

Ein Schwerpunkt der Projektarbeiten liegt bei der Bestimmung relevanter (thermo)mechanischer Eigenschaften von ein- und mehrlagigen Lackfilmen (Sinic, 2004; Frank, 2006). Im Rahmen dieser Diplomarbeit, die sich in die zwei Prüfprogramme A und B unterteilt, sollen (thermo)mechanische Kennwerte unterschiedlich pigmentierter Lackfilme ermittelt werden. Im Prüfprogramm A steht die Analyse des Einflusses der Pigmentierung auf die (thermo)mechanischen Eigenschaften eines ausgewählten Lacksystems im Mittelpunkt. Zur Korrelation des Pigmentgehaltes auf die untersuchten Eigenschaften sollen die dynamisch-mechanische Analyse (DMA), die thermomechanische Analyse (TMA) und der Standard-Zugversuch herangezogen werden. Prüfprogramm B befasst sich mit einer umfangreicheren Untersuchung der (thermo)mechanischen Eigenschaften thermisch vernetzter und UV-vernetzter Lackfilme. Einerseits sollen (thermo)mechanische Kennwert der Einzelschichten ermittelt werden, andererseits

sollen die Variationen unterschiedlich kombinierter Zweischichtsysteme untersucht werden. Da die ermittelten Daten des Prüfprogramms B in weiterer Folge als Basis für die Modellierung des Deformationsverhaltens bandbeschichteter Bleche herangezogen werden, soll zusätzlich zur DMA und TMA eine umfassendere mechanische Charakterisierung mit interferometrischer Schichtdickenmessung, Zugversuch bei unterschiedlichen Belastungsgeschwindigkeiten inkl. Videoextensiometer, Ermittlung der elastischen Verzerrungsenergie und Bestimmung der Zeitabhängigkeit mittels Spannungsrelaxationsversuch erfolgen.

2 GRUNDLAGEN

In den folgenden Abschnitten werden die für die vorliegende Arbeit relevanten Lacksysteme mit ihren Basispolymeren, Vernetzern, Pigmenten und Füllstoffen beschrieben. Anschließend wird das viskoelastische Deformationsverhalten von Polymerwerkstoffen erläutert und Grundlagen der angewandten Charakterisierungsmethoden beschrieben.

2.1 Lacksysteme

Lacke haben einerseits die Funktion, das Substrat vor mechanischen Belastungen und atmosphärischen Störungen wie UV-Strahlung, Wasser, Salze, Austrocknung, Lösungsmittel oder Detergenzien zu schützen. Andererseits bestimmen sie das optische Erscheinungsbild eines Bleches. Ein Lacksystem besteht aus einem Basispolymer, einem Vernetzer und Zusatzstoffen wie Lösemittel, Additive, Pigmente, Füllstoffe, Mattierungsmittel usw. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Polyester- und Acrylat-Harze als Basispolymer verwendet. Die Lacktrocknung bzw. Vernetzung erfolgte einerseits thermisch über Vernetzungsmittel andererseits wurde unter Einwirkung von UV-Strahlung vernetzt. In den nachfolgenden Abschnitten werden die für diese Arbeit relevanten Grundlagen der Basispolymere, Vernetzer, Pigmente und Füllstoffe erläutert.

2.1.1 Basispolymer

Polyesterharze

Nach DIN 55958 sind gesättigte Polyesterharze, die als Beschichtungsstoffe eingesetzt werden, definiert als „Polyesterharze, bei denen die Komponenten – mehrbasige Carbonsäure und mehrwertige Alkohole – keine polymerisierbaren Doppelbindungen enthalten“ (Beuschel et al., 1996). Sie entstehen durch Polyveresterung bi- oder höherfunktioneller Alkohole mit mehrfunktionellen (überwiegend bifunktionellen) gesättigt-aliphatischen bzw. –cycloaliphatischen oder aromatischen Carbonsäuren bzw. ihren Anhydriden (Brock et al., 1998).

In der Automobilerstlackierung werden fast ausschließlich gesättigte Polyester als Hauptbindemittelkomponente eingesetzt. Sie werden für Lackanwendungen in der Regel mit dem Vernetzungspartner kombiniert als 1- oder 2-Komponentenlacke

verarbeitet. Nach Applikation wird bei Raumtemperatur, bei erhöhter Temperatur (ca. 60 bis 90 °C) oder unter Einbrennbedingungen bei Temperaturen zwischen 120 bis 400 °C vernetzt (s. Abb. 2.1). Als Vernetzungspartner dienen Aminoharze, Phenolharze, Polyisocyanate und Epoxidharze.

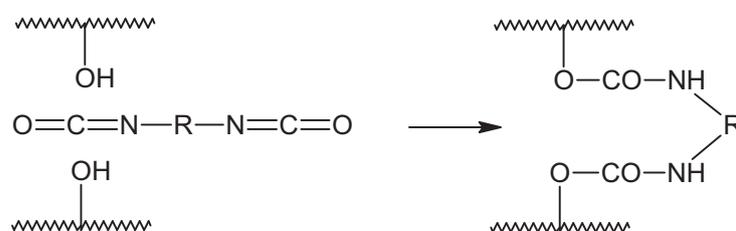


Abb. 2.1: Schematische Darstellung der Vernetzung von Hydroxylgruppen mit einem Isocyanat.

Die Glasübergangstemperatur der Beschichtung wird zusätzlich durch den Vernetzungspartner und die Vernetzungsdichte bestimmt. Während aromatische Strukturen im Polyester die Glasübergangstemperatur (T_G) erhöhen, bewirken vor allem längerkettige aliphatische Strukturen eine signifikante Erniedrigung der T_G -Werte.

Die Vernetzungsdichte ist abhängig von der Funktionalität des Polyesters sowie von der Art, Funktionalität und Menge des zugesetzten Vernetzungspartners. Die Art und Menge dieser funktionellen Gruppen wird durch die eingesetzten Monomeren, das Einsatzverhältnis von Hydroxyl- zu Carboxylgruppen und die Molmasse der Polyester bestimmt. Je niedriger die Molmasse, desto höher ist in der Regel die Polyesterfunktionalität. Eine hohe Vernetzungsdichte bewirkt einerseits eine gute Chemikalien-, Lösungsmittel- und Korrosionsbeständigkeit sowie hohe Härte und Kratzfestigkeit, andererseits sind jedoch meist die Flexibilität und die Haftfestigkeit beeinträchtigt (Beuschel et al., 1996).

Acrylatharze

Acrylatharze (Polyacrylate, Acryl-Harze, Polyacrylat-Harze) sind meist durch radikalische Lösungspolymerisation, aber auch durch Substanz- oder Perlpolymerisation von Acrylmonomeren gewonnene Polymerisat-Lösungen bzw. Festharze. Die Acrylmonomere sind sowohl einfache, nicht besonders funktionalisierte

Ester der Acryl- oder Methacrylsäure als auch Derivate der (Meth-)Acrylsäure mit spezifischer Reaktivität (Brock et al., 1998).

Zwischen den Eigenschaften der Polyacrylate besteht der Unterschied, dass Acrylester weichere Polymerisate ergeben als die entsprechenden Methacrylate. Dies beruht auf der größeren Beweglichkeit der Molekülketten der Polyacrylate. Im Falle der Methacrylate ist diese Beweglichkeit durch sterische Effekte, hervorgerufen durch die Methylengruppen (s. Abb. 2.2), eingeschränkt. Entscheidenden Einfluss auf die Härte bzw. Löslichkeit und Verträglichkeit des Polymerisates haben außerdem die Länge und die Verzweigung des Alkoholrestes R im Ester. Ganz allgemein gilt, je länger die Kohlenstoffkette des Alkoholrestes ist, umso weicher, hydrophober und damit benzinlöslicher werden die Polymere (Beuschel et al., 1996).

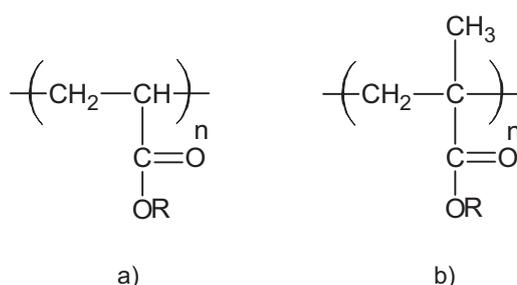


Abb. 2.2: a) Polyacrylat, b) Polymethacrylat.

Durch Copolymerisation von Estern der Acryl- und Methacrylsäure lassen sich innerhalb gewisser Grenzen Polymerisate verschiedener Härte und Löslichkeit herstellen. Bei Acrylharzen kann die Glasübergangstemperatur T_G über das Verhältnis Methylmethacrylat (T_G des Homopolymerisates $+105^\circ\text{C}$) zu n-Butylacrylat (T_G des Homopolymerisates -54°C) eingestellt werden. Der T_G -Wert beeinflusst die Haftung auf Substraten und die Rissbildung (Beuschel et al., 1996).

2.1.2 Vernetzer und Vernetzung

Bei der Filmbildung von Lacken unterscheidet man grundsätzlich zwischen physikalischer und chemischer Trocknung. Bei der physikalischen Trocknung erfolgt die Filmbildung durch Verdunsten des Löse- bzw. Dispergiermittels oder

auch durch Erstarren einer Schmelze. Die als Bindemittel verwendeten thermoplastischen Polymeren und Harze bleiben in der Regel reversibel löslich. Die chemische Trocknung oder Härtung schließt eine chemische Vernetzung von Bindemittel, Harzen und Härtern während oder nach der Filmbildung ein. Der Film wird unlöslich. Dies kann bei Raum- oder Umgebungstemperatur geschehen oder durch Temperaturerhöhung erst ermöglicht oder beschleunigt werden. Als Energiequellen wendet man Hitze, Strahlung oder elektrische Energie an (Beuschel et al., 1996).

Die thermische Härtung mittels Heißluft ist die gebräuchlichste Methode. Bis 80 °C spricht man von wärme-forcierter Trocknung, darüber vom Einbrennen. Zur Charakterisierung der Bedingungen benötigt man die Verweilzeit des Werkstückes im Ofen und die Objekttemperatur (Beuschel et al., 1996).

Die Strahlenhärtung kann durch Mikrowellen-, Infrarot- (IR-), Ultraviolett- (UV-) oder Elektronenstrahlen erreicht werden. Flache Werkstücke und automatisierbare Prozesse sind hierfür besonders geeignet. Mikrowellen eignen sich nur für nicht-metallische Substrate. Die entstehende Wärme induziert chemische Reaktionen, die zur Vernetzung führen. Die IR-Härtung ist hingegen eine direkte Wärmestrahlungshärtung. Diese wird in Trocknungskanälen als zusätzliche Energiequelle neben der Umluft sowie oft im Reparaturbereich zur Trocknungsbeschleunigung eingesetzt. Die UV-Strahlung ist kurzwellige und damit energiereiche Strahlung. Sie besitzt genügend Energie, um photopolymerisierbare funktionelle Gruppen im Bindemittel mittels Photoinitiatoren zur radikalischen Polymerisation anzuregen. Die Vernetzung erfolgt zwischen den Bindemittelmolekülen oder über reaktive Verdünnermoleküle, die zur Copolymerisation befähigt sind. Das UV-Trocknungsverfahren erfolgt relativ schnell und eignet sich aufgrund des Absorptionsverhaltens der meisten Pigmente und Füllstoffe für UV-Licht hauptsächlich für Klarlacke. Elektronenstrahlen sind noch energiereicher und lösen auch ohne zusätzliche Initiatoren radikalische Polymerisationen aus. Unter Vakuum oder in Inertgasatmosphäre können auch pigmentierte Beschichtungstoffe sehr schnell gehärtet werden (Beuschel et al., 1996).

Als thermische Vernetzer wurde im Rahmen dieser Arbeit ein Melamin/Formaldehyd-Harz (MF-Harze) verwendet. MF-Harze gehören zur Gruppe der

Aminoplaste, worunter man ganz allgemein die Polykondensationsprodukte von Carbonylverbindungen mit NH-gruppenhaltigen Verbindungen versteht. Melamin (s. Abb. 2.3) besitzt planare ebene Molekülgestalt und ist eine farblose kristalline Substanz, die bei 354 °C unter leichter Ammoniakabspaltung und Sublimation schmilzt (Beuschel et al., 1996).

Durch Veretherung mit hauptsächlich niederen aliphatischen Alkoholen erhalten die wasserlöslichen Methylolmelamine eine gute Verträglichkeit mit den in der Lackindustrie üblichen Lösemitteln wie beispielsweise Aromaten und Estern. Als Bindemittelkomponenten sind MF-Harze ungeeignet, da sich infolge hoher Vernetzungsdichte sehr spröde Beschichtungen ergeben (Beuschel et al., 1996).

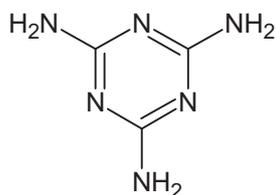


Abb. 2.3: Melamin (2,4,6-Triamino-1,3,5-triazin).

Das in Abb. 2.4 dargestellte Hexamethoxymethylmelamin (HMMM) stellt einen mit Methanol verethernten Sondertyp von Melaminharzen dar. Technische HMMM-Harze enthalten neben dem Monomeren auch Oligomere. Sie sind flüssig und werden in nahezu 100%iger Form angeboten. Die Wasserlöslichkeit der HMMM-Harze und ihre niedrige mittlere Molmasse erlauben den Einsatz als Vernetzerharz. Aufgrund des hohen Veretherungsgrades sind sie jedoch sehr reaktionsträge und erfordern ohne Katalysatoren Einbrenntemperaturen von über 180 °C (Brock et al., 1998).

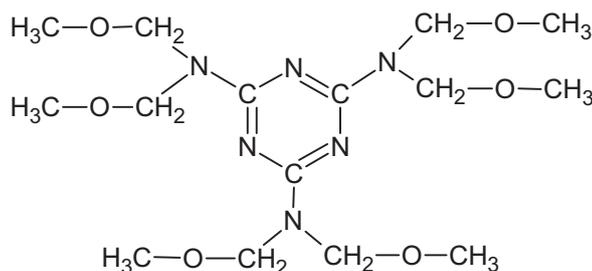


Abb. 2.4: Hexamethoxymethylmelamin (HMMM).

Gesättigte Polyester- und Epoxidharze sind wichtige Reaktionspartner der MF-Harze. Die thermische Vernetzung erfolgt durch Reaktion der Alkoxygruppen mit freien Hydroxyl-, Carbonyl- oder Amidgruppen. Durch den Melaminzusatz werden Lacksysteme mit hoher Reaktivität bereits im unteren Temperaturbereich ab 80°C bei gleichzeitig guter Überbrennstabilität erhalten (Beuschel et al., 1996). Der detaillierte Vernetzungsmechanismus von HMMM-Lacken mit Polyesterbindemittel ist in Schatzl, 2005 beschrieben.

Mit Melaminharz vernetzte, hochwertige Einbrennlackierungen zeichnen sich durch Härte, gute Haftfestigkeit, hohen Glanz, hervorragende Wasser- und Wetterbeständigkeit sowie Resistenz gegenüber Ölen, Kraftstoffen und anderen Chemikalien aus. Hauptanwendungsgebiete sind Deck- bzw. Einschichtlackierungen für Fahrzeuge und sonstige höherwertige Industrieerzeugnisse, vor allem Haushaltsgeräte, sowie das Coil-Coating (Brock et al., 1998).

2.1.3 Pigmente und Füllstoffe

Ein Pigment ist nach DIN 55943 „eine aus Teilchen bestehende, im Anwendungsmedium praktisch unlösliche Substanz, die als Farbmittel oder wegen ihrer korrosionshemmenden oder magnetischen Eigenschaften verwendet wird“. Die farbgebenden Eigenschaften von Pigmenten wie Farbstärke, Deckvermögen und Transparenz oder auch ihr Einfluss auf den Glanz, hängen nicht nur von der chemischen Zusammensetzung, sondern auch von physikalischen Eigenschaften wie der Kristallstruktur sowie Form und Größe der Kristalle, ab. Das rheologische Verhalten des pigmentierten Lackes sowie seine Licht- und Lösemittellechtheit stehen vornehmlich mit der Teilchengröße und der Teilchengrößenverteilung in Zusammenhang. Eine Reduktion der Teilchengröße führt zu einer Zunahme der Farbstärke, eine Verbreiterung der Teilchengrößenverteilung zu einer Verschlechterung der Fließigenschaften. Im dispergierten Zustand sind der Verteilungszustand des Pigments im Anwendungsmedium sowie die Wechselwirkungen mit dem Filmbildner und anderen Lackbestandteilen von zentraler Bedeutung (Brock et al., 1998).

Die optische Wirkung von Weißpigmenten beruht auf ihrer sehr geringen Lichtabsorption und ihrer starken nichtselektiven Lichtstreuung. Titandioxidpigmente nehmen in Beschichtungsstoffen aufgrund ihrer hohen Brechzahl die

wichtigste Stellung ein. Die Pigmentgröße liegt meist in einem Bereich zwischen 200 und 400 nm. Chemisch ist Titandioxid unter den Bedingungen, denen Beschichtungsstoffe ausgesetzt sind, sehr beständig und löst sich weder in Wasser noch in organischen Lösemitteln (Brock et al., 1998).

Ein Füllstoff ist nach DIN 55943 „eine aus Teilchen bestehende, im Anwendungsmedium praktisch unlösliche Substanz, die zur Vergrößerung des Volumens oder Verbesserung technischer Eigenschaften und/oder Beeinflussung optischer Eigenschaften verwendet wird“. Ob eine Substanz als Füllstoff oder als Pigment zu betrachten ist hängt demnach von ihrer Anwendung ab (Brock et al., 1998).

In Lacken werden vornehmlich helle, meist anorganische, pulverförmige und gegenüber dem vorliegenden Bindemittel inerte Substanzen als Füllstoffe eingesetzt, die sich von Weißpigmenten vor allem durch ihre niedrigere Brechzahl unterscheiden. Ein weiterer Unterschied zu den Pigmenten liegt in der Teilchengröße. Während Weißpigmente auf ein optimales Streuvermögen hin optimiert werden, kommt es bei Füllstoffen eher darauf an, dass sie eine möglichst hohe Raumerfüllung erreichen, um zusammen mit den Pigmenten im Beschichtungsstoff eine kompakte stabile Gerüststruktur aufzubauen. Ihre mittlere Teilchengröße ist mit ca. 1 bis 100 μm deutlich größer als die von Pigmenten. Über diese Raumerfüllung beeinflussen Füllstoffe eine Reihe von Eigenschaften der Beschichtung wie Verstärkung, Verbesserung der Biege-, Haft- und Zugfestigkeit, Steuerung des Glanzgrades von Beschichtungen und tragen, da sie i. a. preiswerter sind als Pigmente, zur Verringerung des Preises eines Beschichtungsstoffes bei (Brock et al., 1998). Häufig eingesetzte Füllstoffe sind Quarzmehl, Kaolin und Talkum.

2.1.4 Mattierungsmittel

Der Glanz einer Beschichtung wird im Wesentlichen durch deren Oberflächenrauigkeit bestimmt. Diese hängt bei gegebenem Bindemittelsystem einerseits stark von der Pigment-Volumen-Konzentration, andererseits von der Teilchengrößenverteilung ab. Dementsprechend kann der Glanz einer pigmentierten Beschichtung durch die Höhe der Pigment-Volumen-Konzentration und die Teilchengröße der verwendeten Pigmente und Füllstoffe gesteuert werden (Brock et al., 1998).

In einigen Fällen, z.B. bei manchen Möbellacken oder einigen Automobil- und Industrielacken, ist ein geringer Glanz bei hoher Transparenz erwünscht. Dies erreicht man durch Zugabe geringer Mengen von feinteiligen bindemittel-unverträglichen Stoffen wie PE-Wachse oder Fällungs-Kieselsäure. Aufgrund ihrer Unverträglichkeit reichern sich diese Stoffe im Laufe des Trocknungsvorganges an der Oberfläche des Lackfilmes an und verhindern dort die Ausbildung einer glatten Oberfläche, was zum gewünschten Mattierungseffekt führt. Die bei ihnen vorliegende Kombination von niedriger Brechzahl und kleiner Teilchengröße bewirkt, solange die Konzentration niedrig ist, nur eine minimale Lichtstreuung und gewährleistet so eine gute Transparenz (Brock et al., 1998).

2.2 Deformationsverhalten von beschichteten Blechen

Die Hauptherausforderung für vorlackierte Bleche 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 hinzu (Buder-Stroisz nigg et al., 2004).

Die bei den Formgebungsprozessen stärksten Deformationen treten bei Biege- und Tiefziehvorgängen auf. In der Studie "Effects of mechanical properties of paint film on the forming of pre-painted steel sheets" (Ueda et al., 2001) wurden Untersuchungen an lackierten Blechen mit dem Fokus auf die Zusammenhänge zwischen den mechanischen Eigenschaften der Lackfilme und des Umformgrades der Bleche durchgeführt. Dazu wurden einerseits Zugversuche an freistehenden Lackfilmen vorgenommen, deren Ergebnisse anschließend mit dem Erscheinungsbild und der Schadensrate von applizierten Beschichtungen an kontrolliert deformierten Blechen gegenübergestellt wurden. In Abb. 2.5 sind die Versuchsanordnungen für die in diese Studie durchgeführten Deformationen dargestellt. Die Biegebeanspruchung wurde entsprechend Abb. 2.5a eingebracht, wobei in diesem Fall die Proben in erster Linie auf Zug beansprucht werden. Im Gegensatz dazu treten beim in Abb. 2.5b demonstrierten Tiefziehversuch zusätzlich zu den Zugbeanspruchungen auch Kontraktionen in Querrichtung der Proben auf (Ueda et al., 2001).

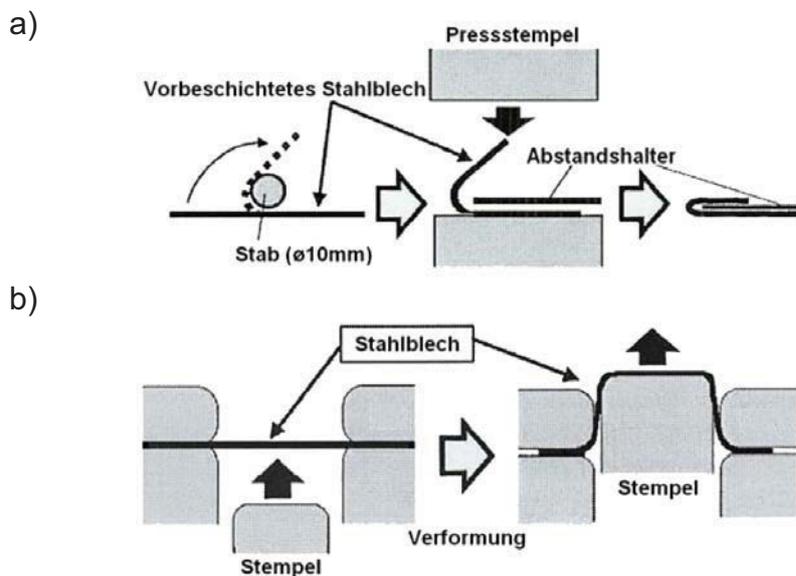


Abb. 2.5: Biegeversuch (a) und Tiefziehversuch (b) als relevante Belastungsfälle bei der Umformung von beschichteten Blechen (Ueda et al., 2001).

Aus dem Biegeversuch am Blech und dem Vergleich der Kennwerte aus dem Zugversuch an den Lackfilmen wurde festgestellt, dass die Verformbarkeit der Bleche ansteigt, wenn auch die Bruchdehnung und Zugfestigkeit der Lackefilme ansteigt, solange die Haftung der Lackschichten ausreichend ist. Die Beschichtungen bei den tiefgezogenen Blechen zeigten, dass Instabilitäten im Lackfilm in Form von Faltenbildung und Ausknicken auftraten. Diese Faltenbildungs- und Ablöseerscheinungen der Beschichtung wurden der im Polymer gespeicherten elastischen Verzerrungsenergie zugeordnet (Ueda et al., 2001).

Zur Charakterisierung der Verzerrungsenergie wurden Be- und Entlastungsversuche an freistehenden Lackfilmen durchgeführt, wobei der Flächeninhalt der Entlastungskurve als elastischen Verzerrungsenergie (elastic strain energy, ESE) definiert wurde. Bei diesen Untersuchungen wurde erkannt, dass mit steigender Bruchdehnung und geringerer ESE die Schadensrate im Lack abnimmt. Der Grund hierfür liegt darin, dass im Verbund eines Metalls mit einem vernetzten Polymer zunächst beide Materialien die Dehnung bei der Umformung aufnehmen. Metalle besitzen eine relativ niedrige Elastizitätsgrenze von ca. 0,2 % während die Streckgrenze von Polymeren bei 3 % und mehr liegt. Dies bedeutet, dass bei der

Entlastung des Verbundes nach der Deformation in der Polymerschicht eine höhere elastische Dehnung und demzufolge auch Eigenspannungen verbleiben. Bei Lackfilmen beträgt die elastische Verzerrungsenergie ESE üblicherweise Werte zwischen 0 und 2 mJ/mm^3 (Ueda et al., 2001).

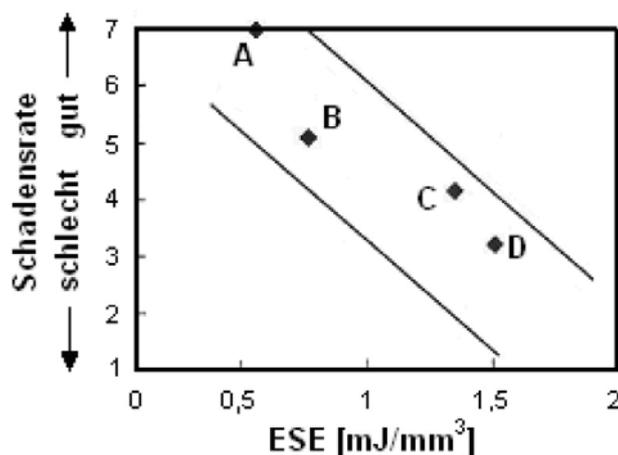


Abb. 2.6: Zusammenhang zwischen der Schadenrate und der elastischen Verzerrungsenergie unterschiedlicher Lackfilme (Ueda, 2001).

In den Studien "Viscoelastic properties of paint films and formability in deep drawing of pre-painted steel sheets" (Ueda et al., 2002) und "Formability of polyester/melamine pre-painted steel sheets from rheological aspect" (Ueda et al., 2002) wurden weiterführende Untersuchungen der viskoelastischen Eigenschaften der Lackfilme mit dynamisch-mechanischen Analysen und Relaxations- und Kriechversuchen durchgeführt. Dabei wurde festgestellt, dass Lackfilme mit einem niedrigeren Speichermodul, einer hohen Nachgiebigkeit und einer geringeren Kriech-Viskosität eine gute Verformbarkeit beim Tiefziehen mit sich bringen. Der Speichermodul wird dabei direkt von der Molmasse und der Glasübergangstemperatur beeinflusst, die wiederum mit der Netzwerkdicke des Duromers korrelieren. Mit abnehmender Netzwerkdicke sinkt auch die Glasübergangstemperatur und die Verformbarkeit steigt. Aus den Ergebnissen der erwähnten Studien ist ersichtlich, dass zur Charakterisierung des Deformationsverhaltens von beschichteten Blechen einerseits die Beschreibung des Übergangsbereiches mit dynamisch-mechanischen bzw. thermomechanischen Analyseverfahren, andererseits die Kenntnis mechanischer Kurz- und Langzeitkennwerte mit zusätzlichem

Fokus auf die elastische Verzerrungsenergie von Bedeutung ist (Ueda et al., 2002).

2.3 Mechanische Eigenschaften von Kunststoffen

Bei Einwirkung einer Belastung setzt sich die in einem Polymerwerkstoff entstehende Gesamtverformung aus der linear elastischen, der linear viskoelastischen, der nichtlinear viskoelastischen und der plastischen Verformung zusammen. Die linear elastische Verformung bewirkt bei einer Deformation eine Vergrößerung der atomaren Abstände und der Valenzwinkel im Makromolekül unter gleichzeitiger Speicherung von elastischer Energie. Dabei werden die Verknüpfungen des Molekülverbandes nicht aufgebrochen. Dieser Bereich entspricht bei Thermoplasten einer Verformung $< 0,1\%$ und umfasst den Gültigkeitsbereich des Hookschen Gesetzes. Die durch die Beanspruchung entstehende Dehnung ist reversibel (Schmiedel, 1992). Bei Duroplasten wirken bei Beanspruchungen ausschließlich Hauptvalenzbindungen zwischen den Strukturelementen, wodurch ein energieelastisches Verhalten zu beobachten ist, wenn die einwirkende Spannung bei kleiner Beanspruchungszeit nicht größer als 5 bis 40 % der Bruchspannung ist (Schmiedel, 1992).

Die linear viskoelastische Verformung wird durch molekulare Umlagerungen charakterisiert, wobei die Verknüpfungen des Molekülverbandes an den Haftpunkten nicht aufgehoben werden. Dieser Bereich entspricht bei Thermoplasten einer Dehnung von 0,1 bis 0,5 %. Diese Dehnung ist zwar reversibel, aber zeit- und temperaturabhängig (Schmiedel, 1992). Die Grenzen der Gültigkeit dieses Bereiches werden als Linearitätsgrenzen bezeichnet. Die Grundlage dieser Theorie liefert das Superpositionsprinzip von Boltzmann, welches besagt, dass die Summe zweier zeitabhängiger Spannungen $\sigma_1(t)$ und $\sigma_2(t)$ die Summe der Dehnungen $\varepsilon_1(t)$ und $\varepsilon_2(t)$ hervorruft, wenn die Spannung $\sigma_1(t)$ für sich die Dehnung $\varepsilon_1(t)$ und die Spannung $\sigma_2(t)$ die Dehnung $\varepsilon_2(t)$ bewirkt. Dieses Prinzip gilt auch im umgekehrten Fall und ist in Abb. 2.7 für drei nacheinander aufgebraute Spannungen demonstriert.

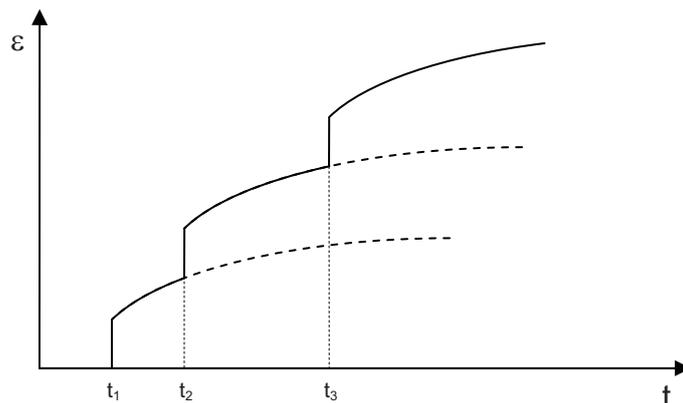


Abb. 2.7: Schematische Illustration des Boltzmann-Superpositionsprinzips (Schmiedel, 1992)

Unter nichtlinearer viskoelastischen Verformung ist die Auflösung molekularer Haftpunkte zu verstehen. Es kommt zu molekularen Platzwechsel, die zu irreversiblen Fließvorgängen führen, sodass eine bleibende Verformung eintritt (Menges, 1984). Die nichtlineare viskoelastische Verformung ist zeit- und temperaturabhängig und außerdem eine Funktion der Beanspruchung. Der Übergang vom Bereich der linear viskoelastischen zur nichtlinear viskoelastischen Verformung wird mit dem Auftreten erster Werkstoffschädigung in Verbindung gebracht (Schmiedel, 1992).

2.3.1 Temperaturabhängigkeit der mechanischen Eigenschaften

Wie in Abschnitt 2.2 diskutiert, ist zur Charakterisierung des Deformationsverhaltens von beschichteten Blechen eine Beschreibung der temperaturabhängigen Eigenschaften des Polymers von Bedeutung. Als Charakterisierungsmethoden der temperaturabhängigen Eigenschaften und zur Beschreibung des Übergangsbereiches der freistehenden Lackfilme wurden in dieser Arbeit die dynamisch-mechanische und die thermomechanische Analyse eingesetzt, deren relevante Grundlagen im Folgenden erläutert werden.

Dynamisch-mechanische Analyse (DMA)

Die physikalisch-präzise thermomechanische Charakterisierung des viskoelastischen Verhaltens von polymeren Werkstoffen erfolgt häufig durch dynamisch-mechanische Analyse (DMA). Man unterscheidet dabei vorrangig

zwischen den Verfahren erzwungene Schwingung, Pendelschwingung und Resonanzschwingung, wobei im Allgemeinen stab- oder streifenförmige Probekörper auf Torsion, axiale Dehnung oder Biegung beansprucht werden (Lang, 1999). Die Messung erfolgt üblicherweise in einem Frequenzbereich von 0,1 bis 100 Hz.

In dieser Arbeit wurde das Prinzip der Messung auf axiale Dehnung mit erzwungener Schwingung angewandt. Dabei wird die Probe temperaturkontrolliert einer periodischen, sinusförmigen Dehnung unterworfen und die daraus resultierende Spannungsschwingung aufgezeichnet (siehe Abb. 2.8). Als Ergebnis der Untersuchung erhält man primär zwei Größen, den Speichermodul E' und den Verlustmodul E'' . Da die DMA sensibel auf Unterschiede im Steifigkeitsverhalten eines Materials reagiert, wird sie neben der direkten Bestimmung von Modul- und Dämpfungswerten auch zur Bestimmung von Glasübergangstemperaturen eingesetzt (Brock, 1998). Aus den in Gleichung 2.1 bis 2.3 dargestellten Zusammenhängen lassen sich der komplexe Elastizitätsmodul E^* und der Verlustfaktor $\tan\delta$ berechnen, wobei δ die Phasenverschiebung zwischen der vorgegebenen Dehnungsschwingung und der resultierenden Spannungsschwingung charakterisiert (Brock, 1998).

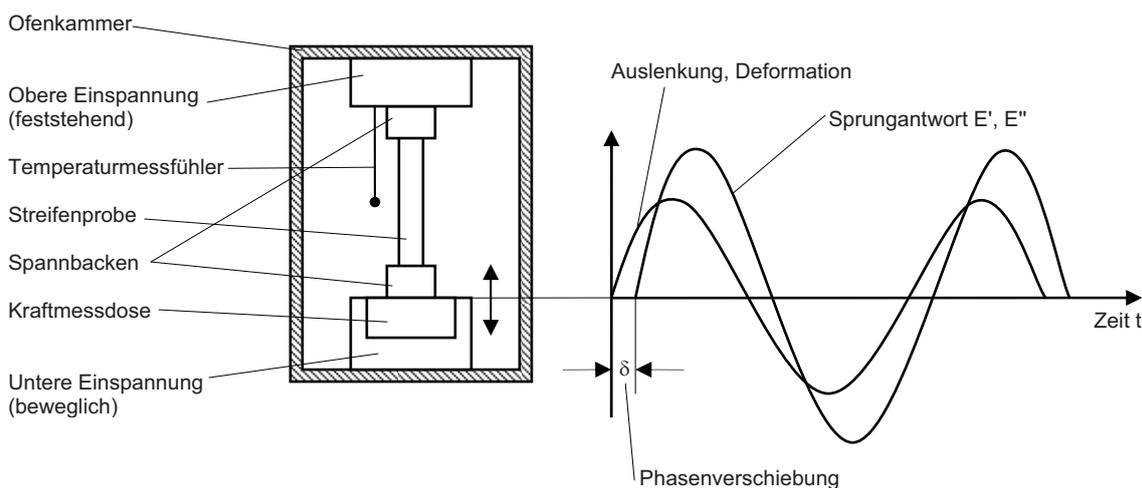


Abb. 2.8: Schematische Darstellung der dynamisch-mechanischen Analyse bei Beanspruchung auf axiale Dehnung mit erzwungener Schwingung.

$$E^* = E' + iE'' \quad \text{mit } i = \sqrt{-1} \text{ (imaginäre Einheit)} \quad (2.1)$$

$$|E^*| = \sqrt{(E')^2 + (E'')^2} \quad (2.2)$$

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \quad (2.3)$$

Die gespeicherte (und bei Entspannung wiedergewinnbare) Dehnarbeit ist proportional zu E' und daher ein Maß für die rein elastischen Eigenschaften des Materials. Die zur viskosen bzw. plastischen Verformung der Probe aufgewandte Arbeit ist proportional zu E'' und wird in Wärme umgewandelt. E'' ist folglich ein Maß für das viskose Verhalten des Körpers (Brock, 1998).

Durch den Glasübergang kann der Aushärtegrad oder die Vernetzungsdichte eines duroplastischen Materials charakterisiert werden. Mit steigender Vernetzung verschiebt sich die Glasübergangstemperatur T_G zu höheren Temperaturen (Ehrenstein et al., 1995). In Abb. 2.9 ist der schematische Verlauf des Speichermoduls E' , des Verlustmoduls E'' und des Verlustfaktors $\tan \delta$ dargestellt.

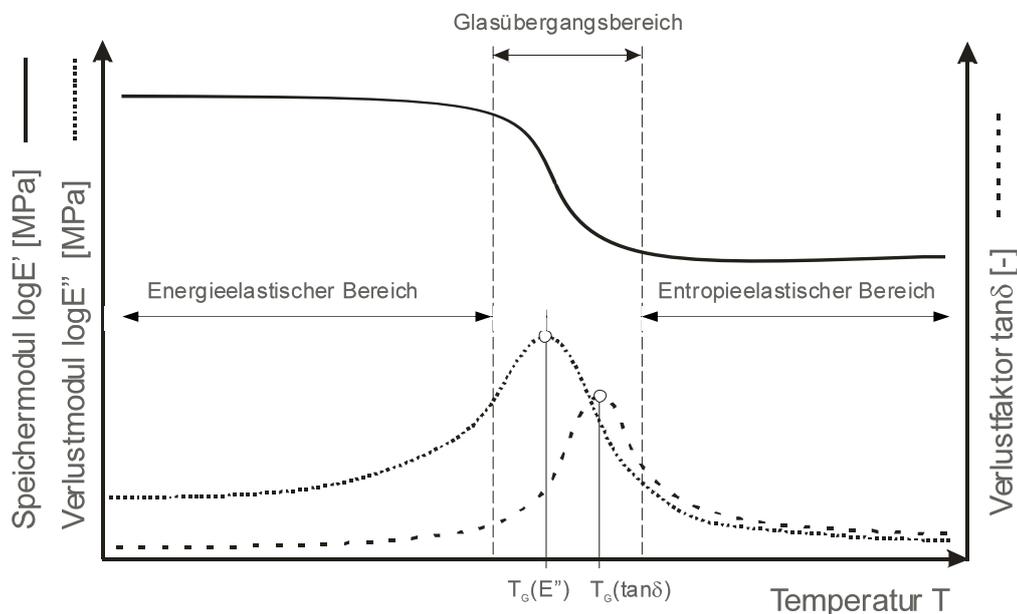


Abb. 2.9: Schematische Darstellung des Speichermoduls $\log E'$, des Verlustmoduls $\log E''$ und des Verlustfaktors $\tan \delta$ eines duroplastischen Werkstoffs in Abhängigkeit von der Temperatur.

Zur Bestimmung der Vernetzungsdichte v_e als Maß der Aushärtung kann man die mittlere elastisch wirkende Molmasse zwischen den Vernetzungsstellen M_C bestimmen und sie in Beziehung zur Flexibilität setzen. Die Vernetzungsdichte und die mittlere Molmasse zwischen den Vernetzungspunkten ergeben sich aus den Ergebnissen der DMA entsprechend Gleichung 2.4, wobei E' der Minimalwert des Speichermoduls im gummielastischen Bereich, T die zugehörige Temperatur, ρ die Dichte des Probekörpers und R die allgemeine Gaskonstante ist. Eine genauere Beschreibung dieses Zusammenhangs ist in Frank (2006) gegeben.

$$M_C = \frac{3 \cdot \rho \cdot R \cdot T}{E'} = \frac{\rho}{v_e} \quad \Rightarrow \quad v_e = \frac{\rho}{M_C} = \frac{E'}{3 \cdot R \cdot T} \quad (2.4)$$

Thermomechanische Analyse (TMA)

Mit Hilfe eines Dilatometers wird die lineare thermische Ausdehnung eines Probekörpers in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen. Aus der gemessenen Ausdehnung lässt sich der thermische Längenausdehnungskoeffizient α bestimmen. Mit Hilfe unterschiedlicher Stempelformen kann eine spezielle Anpassung an Probengeometrie (Folien, Fasern, unterschiedliche Querschnitte) und bestimmte Fragestellungen (Ausdehnungskoeffizient, Glasübergangstemperatur) erfolgen.

Im Gegensatz zur klassischen Methode, bei welcher der Messaufbau möglichst kraftfrei gehalten wird, wirkt bei der thermomechanischen Analyse (TMA) eine konstante oder sich zeitlich ändernde, meist geringe Auflast auf den Probekörper. Penetrationsstempel mit einer sehr kleinen Auflagefläche, die die Ausübung großer Anpressdrücke ermöglichen, werden unter anderem für Untersuchungen des Penetrations- und Erweichungsverhaltens eingesetzt (Ehrenstein et al., 1995). Bei Anwendung einer sich zeitlich ändernden Kraft spricht man von dynamic load thermomechanical analysis (DLTMA).

Das Prinzip der DLTMA ist in Abb. 2.10 dargestellt. Dabei wird auf die Probenoberfläche ein Stempel aus Quarzglas aufgesetzt. Ein Ofen sorgt für eine genau einstell- und reproduzierbare Temperatur der Probe, die während der

Messung kontinuierlich verändert wird. Die Aufheizrate liegt üblicherweise bei 1-5 K/min. Die bei der DLTMA angelegte Auflagekraft des Stempels wechselt periodisch zwischen einem Minimal- und einem Maximalwert. Die daraus resultierende Rechteckschwingung besitzt eine feste Frequenz.

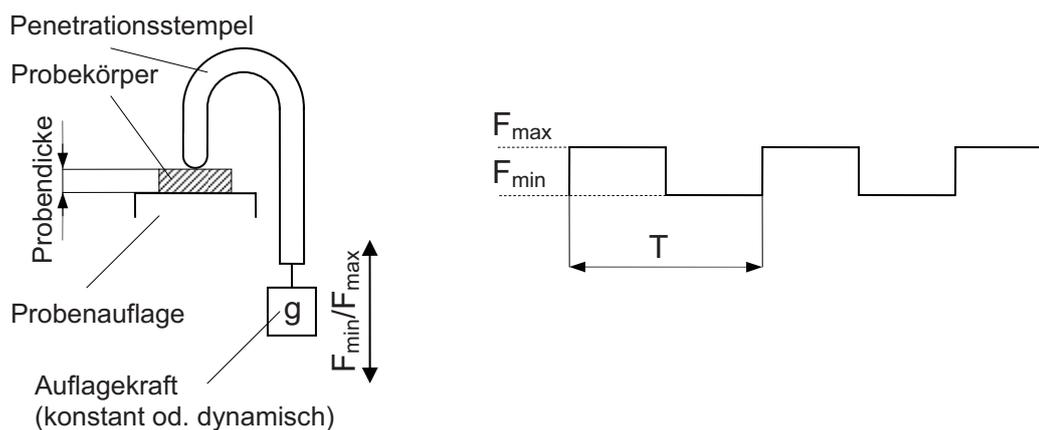


Abb. 2.10: Schematische Darstellung der thermomechanischen Analyse mit dynamisch wechselnder Belastung (DLTMA) (F_{\min}/F_{\max} : Minimal- bzw. Maximalkraft, T : Zykluszeit).

Die Position des Stempels und die Temperatur der Probe werden fortlaufend vermessen und aufgezeichnet und ergeben, wie in Abb. 2.11 dargestellt, die Eindringtiefe a und die Eindringtiefendifferenz Δa des Penetrationsstempels in Abhängigkeit von der Temperatur. Üblicherweise nimmt mit ansteigender Temperatur die mittlere Eindringtiefe während des Aufheizvorganges bei gleich bleibender Eindringtiefendifferenz zu. Im Glasübergangsbereich erweicht die Probe und die Eindringtiefe des Penetrationsstempels steigt deutlich. Gleichzeitig wächst aufgrund des weicher werdenden Materials die Amplitude des Penetrationsstempels. Nach dem Glasübergang steigt die Eindringtiefe nur noch wenig, die Eindringtiefendifferenz bleibt wie bereits vor dem Glasübergang bei einem nahezu konstanten, wenn auch größerem Wert.

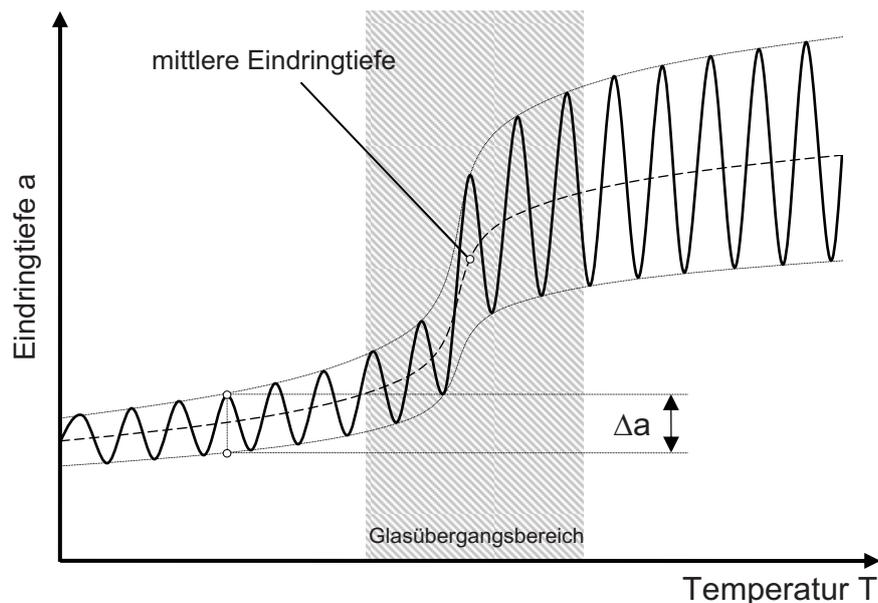


Abb. 2.11: Schematische Darstellung des Verlaufes der Eindringtiefe a und der Eindringtiefendifferenz Δa eines mit zyklischer Kraft beaufschlagtem Penetrationsstempels als Funktion von der Temperatur.

2.3.2 Mechanische Kurz- und Langzeiteigenschaften

Zur Charakterisierung des Deformationsverhaltens von beschichteten Blechen sind, wie in Abschnitt 2.2 beschrieben, mechanische Kennwerte von freistehenden Lackfilmen von Bedeutung. In Anlehnung an die Studien von Ueda et al. (2001, 2002) wurden im Rahmen dieser Arbeit monotone Zugversuche, Spannungsrelaxationsversuche und Be- und Entlastungsversuche zur Ermittlung der elastischen Verzerrungsenergie durchgeführt, deren Grundlagen im Folgenden dargestellt werden.

Standard-Zugversuch

Der Zugversuch dient der Untersuchung des Spannungs-Dehnungs-Verhaltens von Werkstoffen bei einer quasi einachsigen Zugbeanspruchung bis zum Bruch des Probekörpers. Die während des Zugversuches einwirkende Kraft wird in Abhängigkeit von der Längenänderung des Probekörpers als Kraft-Verlängerungs-Diagramm aufgezeichnet. Wird die jeweils wirkende Kraft F auf den Anfangsquerschnitt A_0 des Probekörpers bezogen, so ergibt sich gem. Gleichung 2.5 die Spannung σ . Die aus der wirkenden Kraft resultierende Verlängerung Δl ,

bezogen auf eine definierte Ausgangslänge l_0 des Probekörpers, ergibt sich gem. Gleichung 2.6 zur Dehnung ε (Schmiedel, 1992).

$$\sigma = \frac{F}{A_0} \quad \left[\frac{\text{N}}{\text{mm}^2} \right] \quad (2.5)$$

$$\varepsilon = \frac{l-l_0}{l_0} \cdot 100\% \quad (2.6)$$

Als spröd bezeichnet man einen Werkstoff, der unter den gegebenen Bedingungen seine Streckgrenze nicht erreicht und daher bei sehr kleinen Dehnungen bricht, während ein zäher Werkstoff seine Streckgrenze überschreitet und sich vor dem Bruch mehr oder weniger stark irreversibel verformt (Retting, 1991). Das Bruchverhalten und die Aussage darüber, ob ein Material als spröd oder als zäh beurteilt werden kann, hängt bei Polymerwerkstoffen sehr stark von den Prüfbedingungen Temperatur und Beanspruchungsgeschwindigkeit ab. Dieser Zusammenhang ist in Abb. 2.12a und b schematisch dargestellt. Während in Abb. 2.12a die Änderung des Spannungs-Dehnungs-Verhaltens bei gleich bleibender Prüftemperatur T und veränderter Prüfgeschwindigkeit v dargestellt ist, zeigt Abb. 2.12b das Spannungs-Dehnungs-Verhalten bei konstanter Prüfgeschwindigkeit v und variiert Prüftemperatur T .

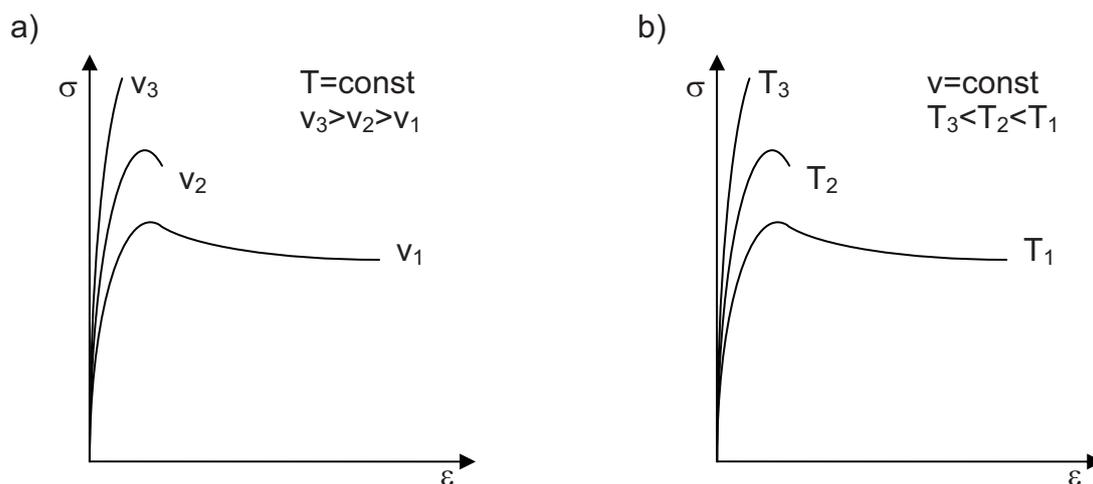


Abb. 2.12: Schematische Darstellung des Spannungs-Dehnungs-Verhaltens bei unterschiedlichen Prüfbedingungen: a) konstante Temperatur, variierte Prüfgeschwindigkeit; b) variierte Temperatur, konstante Prüfgeschwindigkeit.

Elastische Verzerrungsenergie (ESE)

In den in Abschnitt 2.2 beschriebenen Studien von Ueda et al. (2001, 2002) wurde erkannt, dass ein Zusammenhang zwischen dem Versagen von am Stahlblech applizierten Lackschichten und der elastischen Verzerrungsenergie besteht. Die elastische Verzerrungsenergie (elastic strain energy, ESE) entspricht der inneren Arbeit U in J/m^3 . Die Bestimmung erfolgt in einem Be- und Entlastungsversuch, wobei die Probe mit konstanter Prüfgeschwindigkeit auf einen Wert unterhalb der Bruchdehnung belastet und anschließend mit derselben Prüfgeschwindigkeit wieder entlastet wird. Wie in Abb. 2.13 dargestellt, ermittelt sich die elastische Verzerrungsenergie, aus dem Integral der Entlastungskurve.

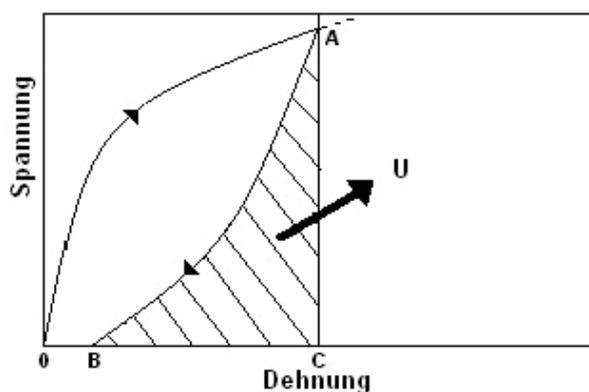


Abb. 2.13: Spannungs-Dehnungs-Kurve bei Be- und Entlastung zur Ermittlung der elastischen Verzerrungsenergie ESE. Sie entspricht der inneren Arbeit und ergibt sich aus dem Flächeninhalt ABC (Ueda et al., 2001)

Spannungsrelaxationsversuch

Bei den in Abschnitt 2.2 beschriebenen Studien von Ueda et al. (2001, 2002) wurde erkannt, dass zur umfassenden Charakterisierung des Deformationsverhaltens von beschichteten Blechen neben Kenntnissen der Kurzzeiteigenschaften auch die Beschreibung von Langzeiteigenschaften von Bedeutung ist. Zeitabhängige Langzeiteigenschaften können einerseits über die Messung des Spannungsabfalls in einer Probe bei konstanter Dehnung (Spannungsrelaxationsversuch), andererseits über Messung der Probenverlängerung bei Belastung mit einer konstanten Kraft (Kriechversuch) ermittelt werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Spannungsrelaxationsversuch durchgeführt. Dabei wird

dem spannungsfreien Probekörper zum Zeitpunkt $t=0$ eine plötzliche Deformation aufgezwungen, die dann über die Versuchsdauer konstant gehalten wird. Die sprunghaft ansteigende Spannung durchläuft einen Maximalwert und fällt dann mit der Zeit gleichmäßig ab. Der Relaxationsmodul $E_r(t)$ ergibt sich gem. Gleichung 2.7 aus dem Verhältnis der sich zeitlich ändernden Spannung $\sigma(t)$ zur konstant aufgebrauchten Dehnung ε_0 (Schwarzl, 1990).

$$E_r(t) = \frac{\sigma(t)}{\varepsilon_0} \quad \left[\frac{\text{N}}{\text{mm}^2} \right] \quad (2.7)$$

Der Verlauf des Relaxationsmoduls als Funktion der Zeit zeigt in doppelt-logarithmischer Auftragung große Ähnlichkeit mit dem Verlauf des Speichermoduls als Funktion der Temperatur (vgl. Kapitel 2.3.1). In Abb. 2.14 ist der schematische Verlauf des Relaxationsmoduls für ein vernetztes Polymer dargestellt. Bei sehr kurzen Zeiten (tiefen Temperaturen) findet man den Glaszustand, in welchem der Modul annähernd konstant ist. An den Glaszustand schließt sich das Erweichungsgebiet an, wo der Modul sehr rasch abnimmt. Nach dem Erweichungsgebiet befindet man sich im gummielastischen Bereich des Materials, in dem der Modul wieder annähernd konstant ist (Schwarzl, 1990).

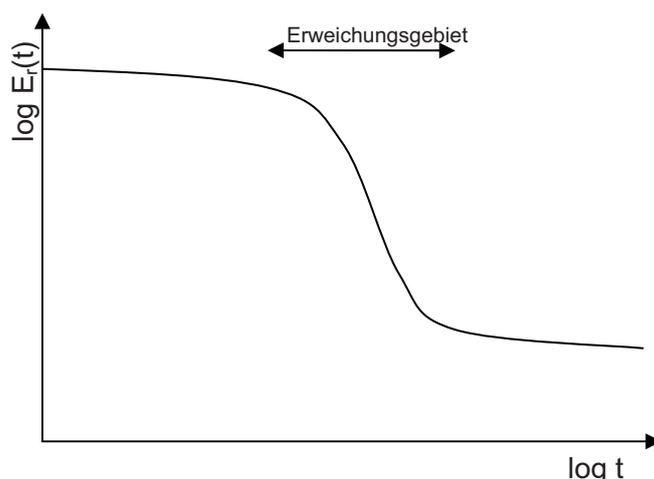


Abb. 2.14: Schematischer Verlauf des Spannungsrelaxationsmoduls $E_r(t)$ eines vernetzten Polymers als Funktion der Zeit in doppelt-logarithmischer Darstellung.

3 EXPERIMENTELLES

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei Prüfprogramme durchgeführt. Während in Prüfprogramm A der Einfluss der Pigmentierung auf die (thermo)mechanischen Eigenschaften von thermisch vernetzten Lackfilmen herausgearbeitet werden sollte, lag im Prüfprogramm B der Fokus bei der umfassenderen Bestimmung (thermo)mechanischer Eigenschaften von thermisch und UV-vernetzten Lackfilmen. Die Proben für das Prüfprogramm A entstammen der 2. Pigmentierungsserie des PCCL- K_{plus} Projektes I-2.8. In Prüfprogramm B wurden Proben des RFCS-Projektes SPACE untersucht.

Im Folgenden werden die untersuchten Werkstoffe sowie die Probekörperherstellung beschrieben. Anschließend folgen Erläuterungen zu den angewandten Analysemethoden und ihren relevanten Einstellungsparameter für die im Rahmen dieser Arbeit angewandten Untersuchungen. Dabei wird zuerst auf die interferometrische Schichtdickenmessung eingegangen und anschließend die DMA sowie die TMA erklärt. Im Abschnitt Zugversuch werden sowohl die Durchführung des monotonen Zugversuchs als auch der Be- und Entlastungsversuch zur Ermittlung der elastischen Verzerrungsenergie und der Spannungsrelaxationsversuch aufgeführt.

3.1 Werkstoffe

Die Gruppierung der Werkstoffe erfolgte zu den beiden Prüfprogrammen A und B. Alle Lackformulierungen stammten von der BASF Coatings AG. Die Herstellung sämtlicher Lackfilme erfolgte bei voestalpine Stahl Linz. Das Probenmaterial wurde in Form von freien Lackfilmen in den Abmessungen von etwa 12 bis 15 cm Breite und 20 cm Länge auf DIN A4-Papierblättern zur Verfügung gestellt.

Bei den in Tabelle 3.1 zusammengefassten Lackfilmen des Prüfprogrammes A handelte es sich ausschließlich um Einschichtfilme eines ausgewählten Decklacks. Der weiße Lack mit der Rezepturbezeichnung CD91-0 basierte auf einem thermisch mit Hexamethoxymethylmelamin (HMMM) vernetzten Polyester und wies in der Standardvariante, mit der Chargenbezeichnung CQ36-058D, einen Titandioxid-Pigmentgehalt von 31 Massenprozent auf. Ausgehend von dieser Standardmischung wurden durch Erhöhung bzw. Verringerung des Pigment-

gehaltenen Variationen der Standardvariante hergestellt (CQ36-050D bis CQ36-052D). Weiters wurde ein Film erzeugt, bei dem 5 % Pigment durch die gleiche Menge Füllstoff ersetzt wurden (CQ36-053). Bei der Charge CQ36-054 wurde eine Variante ohne Mattierungsmittel angefertigt. Der Klarlackauszug der Charge CQ36-057D entsprach dem Rezept der Standardvariante, jedoch ohne jeglichen Pigmentzusatz. Alle Lacke wurden zu Lackfilmen mit einer Dicke von 20 μm bei einer Peak-Metal-Temperatur von 241 °C eingebrannt. Die Rezept- sowie die Chargenbezeichnung (CQ-Nummern) sind Angaben des Lackherstellers.

Tabelle 3.1: Einschichtfilme des Prüfprogrammes A.

Charge	Rezeptveränderung	Pigment [Massen-%]
CQ36-058D	CD91-0 (Standardvariante)	31
CQ36-050D	5% mehr Titandioxid	36
CQ36-051D	5% weniger Titandioxid	26
CQ36-052D	10% weniger Titandioxid	21
CQ36-053D	Mit 5% Füllstoff anstelle Titandioxid	31
CQ36-054D	Ohne Mattierungsmittel	31
CQ36-057D	Klarlackauszug von CQ-36-058D	0

Im Prüfprogramm B wurden ein- und zweischichtige Lackfilme untersucht. In Tabelle 3.2 sind die Einschichtfilme zusammengefasst. Dabei handelte es sich um thermisch bzw. UV-vernetzte Lacksysteme. Als Basispolymer für den thermisch vernetzten Primer und Topcoat wurde Polyesterharz verwendet. Als Vernetzer dieser beiden Materialien diente Hexamethoxymethylmelamin (HMMM). Der weißpigmentierte Primer wurde mit einer Dicke von 6 μm gefertigt, während der graupigmentierte Topcoat eine Dicke von 20 μm besaß. Die UV-vernetzten Proben des Midcoat-hard und des Midcoat-flexible standen als Klarlacke zu Verfügung und basierten auf Bisphenolacrylatharzen. Die Vernetzung erfolgte unter dem Einfluss der UV-Strahlung über die Acrylatdoppelbindungen. Dabei wurden vom

Midcoat-flexible drei Vernetzungs-Variationen hergestellt, bei denen der Midcoat-flexible untervernetzt die UV-Station einmal, der Midcoat-flexible zweimal und der Midcoat-flexible übervernetzt dreimal durchlief. Sämtliche Midcoats wurden in einer Dicke von 20 μm hergestellt. Die Rezeptbezeichnung entspricht wiederum den Herstellerangaben.

In Tabelle 3.3 sind die Zweischichtsysteme des Prüfprogrammes B zusammengefasst. Dabei handelte es sich einerseits um Kombinationen des Primers mit Midcoat-hard bzw. Midcoat-flexible, andererseits um Kombinationen des Topcoats mit Midcoat-hard bzw. Midcoat-flexible. Die Filmdicken ergaben sich dabei aus der Summe der Einzeldicken.

Tabelle 3.2: Einschichtfilme des Prüfprogrammes B.

Bezeichnung	pigmentiert/klar	Dicke [μm]
Primer	pigmentiert, weiß	6
Topcoat	pigmentiert, grau	20
Midcoat-hard	klar	20
Midcoat-flexible	klar	20
Midcoat-flexible übervernetzt	klar	20
Midcoat-flexible untervernetzt	klar	20

Tabelle 3.3: Zweischichtfilme des Prüfprogrammes B.

Bezeichnung	Dicke [μm]
Primer/Midcoat-hard	26
Primer/Midcoat-flexible	26
Topcoat/ Midcoat-hard	40
Topcoat/Midcoat-flexible	40

3.2 Probenvorbereitung

Für die DMA wurden aus den bereitgestellten Lackfilmen mit einem handelsüblichen Papierschneidbrett (hama ProCutOffice) Streifenproben mit einer Breite von 5 mm für das Prüfprogramm A bzw. 6 mm für das Prüfprogramm B herausgeschnitten. Die Länge der Proben betrug etwa 40 mm, wobei die Einspannlänge für die DMA bei 19,5 mm lag. Die Dicken der Proben variierten von ca. 10 bis 60 μm und wurden manuell unter Zuhilfenahme eines Folientasters aus drei Messpunkten ermittelt. Für die TMA wurden Proben mit ca. 5 x 5 mm vorbereitet. Die Handhabung während des Schneid-, Mess-, Einspann- und Einlegevorganges erfolgte entweder von Hand oder mittels Pinzette.

Das Zuschneiden der Zugprüfkörper erfolgte wieder mit dem bereits erwähnten Papierschneidbrett. Für das Prüfprogramme A betrug die Probenbreite 15 mm bei einer freien Einspannlänge von 75 mm. Für die Proben des Prüfprogrammes B betrug die Breite der Proben 10 mm und die geforderte freie Einspannlänge 100 mm. Allerdings musste diese Länge bei den Midcoats aufgrund des relativ schmalen Rohmaterials auf 80 mm reduziert werden.

Die Probendicken für die Prüfkörper des Prüfprogrammes A wurden wieder mit einem Folientaster aus dem Mittelwert von drei über die Länge gleichmäßig verteilten Messpunkten ermittelt und betrug je nach Material zwischen 25 und 35 μm . Die Dickenmessung der Proben des Prüfprogrammes B erfolgte analog. Um im Prüfprogramm B exaktere mechanische Kennwerte für die Modellierung zu bestimmen, wurde bei den transparenten Midcoats zusätzlich eine interferometrische Schichtdickenmessung durchgeführt. Dazu wurden die vorbereiteten Streifen mit Post-it notes auf ein Millimeterpapier befestigt, wobei der Abstand der Post-it notes exakt der freien Einspannlänge von 80 mm entsprach. Um die auf diesen Weg erhaltenen Ergebnisse zu überprüfen, erfolgte bei ausgewählten Probekörpern zusätzlich die Dickenmessung über den Einlängvorgang der TMA

3.3 Untersuchungsmethoden

Zur übersichtlicheren Darstellung des Prüfumfanges sind die eingesetzten Untersuchungsmethoden für die Prüfprogramme A und B in Tabelle 3.4 zusammen-

gefasst. Während im Prüfprogramm A der Fokus bei der Bestimmung des Pigmenteinflusses auf die (thermo)mechanischen Eigenschaften lag, welche mit DMA, TMA und Zugversuch bei einer Belastungsgeschwindigkeit realisiert wurde, stand im Prüfprogramm B eine umfassendere Ermittlung (thermo)mechanischer Kennwerte im Vordergrund, was sich in einer Erweiterung des Untersuchungsaufwandes um Zugprüfungen mit unterschiedlichen Belastungsgeschwindigkeiten widerspiegelt. Zusätzlich wurden im Prüfprogramm B an ausgewählten Proben Be- und Entlastungsversuche zur Ermittlung der elastischen Verzerrungsenergie (ESE) und Spannungsrelaxationsversuche durchgeführt. Die Dickenbestimmung der Klarlackfilme im Prüfprogramm B erfolgte über eine interferometrische Schichtdickenmessung.

Tabelle 3.4: Prüfmatrix für die Proben der Prüfprogramme A und B.

	interferometrische Schichtdickenmessung	DMA	TMA	Zugversuch 1 mm/min	Zugversuch 10 mm/min	Zugversuch 100 mm/min	ESE	Spannungsrelaxations- versuch
Prüfprogramm A, Einschichtfilme								
CQ36-058D (Standardvariante)		x	x		x			
CQ36-050D (5% mehr Titandioxid)		x	x		x			
CQ36-051D (5% weniger Titandioxid)		x	x		x			
CQ36-052D (10% weniger Titandioxid)		x	x		x			
CQ36-053D (5% Füllstoff anstelle Titandioxid)		x	x		x			
CQ36-054D (Ohne Mattierungsmittel)		x	x		x			
CQ36-057D (Klarlackauszug)		x	x		x			
Prüfprogramm B, Einschichtfilme								
Primer		x	x	x	x	x		
Topcoat		x	x	x	x	x	x	x
Midcoat-hard	x	x	x	x	x	x		
Midcoat-flexible	x	x	x	x	x	x		x
Midcoat-flexible übervernetzt	x	x	x	x	x	x		x
Midcoat-flexible untervernetzt	x	x	x	x	x	x		x
Prüfprogramm B, Zweischichtfilme								
Primer/Midcoat-hard		x	x	x	x	x		
Primer/Midcoat-flexible		x	x	x	x	x		
Topcoat/Midcoat-hard		x	x	x	x	x		
Topcoat/Midcoat-flexible		x	x	x	x	x		

3.3.1 Interferometrische Schichtdickenmessung

Eine Möglichkeit zur hochauflösenden und berührungslosen Bestimmung der Schichtdicke von transparenten Schichten stellt die interferometrische Schichtdickenmessung dar, deren Funktionsprinzip in Abb. 3.1 dargestellt ist. An den Grenzflächen einer transparenten Schicht wird ein Teil des auftreffenden Lichtes der Feldstärke E_i reflektiert. Bei einer Einzelschicht treten die reflektierten Teilstrahlen mit den Feldstärken E_{r1} und E_{r2} auf. Beide Strahlen legen unterschiedliche Wege zurück, wodurch eine Phasenverschiebung zwischen den Teilstrahlen auftritt, die von der Wellenlänge des Lichtes, der Dicke $d_{1,2}$ der Schicht sowie deren Brechungsindex n_2 bestimmt wird.

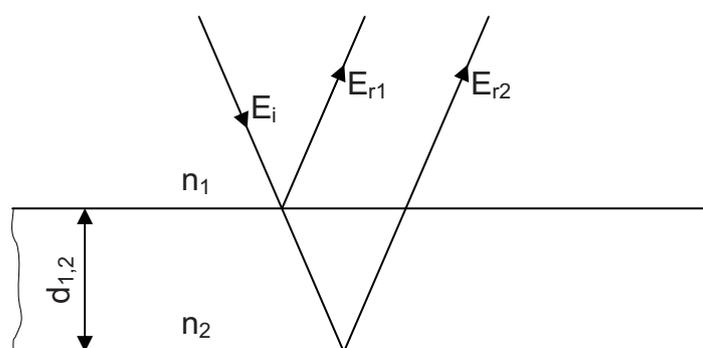


Abb. 3.1: Reflexion von Teilstrahlen an transparenten Schichten (Der schräg eingezeichnete Strahlengang dient der übersichtlicheren Darstellung. Die beschriebene Schichtdickenmessung erfolgt coaxial, die Strahlen treffen dabei lotrecht auf die Oberfläche. Bild: FRT-Sensorblatt, 2006).

Die Schichtdickenmessung erfolgte mit dem FRT MicroProf (Fries Research & Technology GmbH, Bergisch Gladbach, D), welches primär ein Messgerät zur optischen Topographiemessung darstellt. Durch den Einsatz des zugehörigen Schichtdickensensors kann nach dem interferometrischen Verfahren punktförmig die Dicke von transparenten Schichten in einem Bereich von ca. 2 bis 200 μm bei einer lateralen Auflösung von ca. 20 bis 200 μm gemessen werden (FRT Sensorblatt, 2006). Der Sensor misst aus der Phasenverschiebung der reflektierten Lichtstrahlen die "optische Weglänge", welche durch Division durch die Brechzahl des Materials die Probendicke ergibt.

Die Steuerung des FRT MicroProf erfolgte mit der zugehörigen Software Acquire, Version 1.21 (Fries Research & Technology GmbH, Bergisch Gladbach, D). Die Auswertung der Daten wurde mit dem Programm FRT Mark III, Version 3.8.13.1 (Fries Research & Technology GmbH, Bergisch Gladbach, D) durchgeführt. Dabei erfolgte die Verarbeitung der Messdaten für alle Ergebnisse über die Funktion „Oberflächenparameter ungefiltert“, welche eine statistische Oberflächenanalyse des Messfeldes liefert. Der Mittelwert entspricht dabei der durchschnittlichen Schichtdicke.

Während der Messung war auf die Anzeige am LC-Display der Sensorelektronik zu achten, welche die Intensität des Signals, die Qualität und die Schichtdicke wiedergibt. Hinsichtlich der Intensität ist bei der Schichtdickenmessung wichtig, dass keine Übersteuerung erfolgt, d.h. die Anzeige im LC-Display der Sensorelektronik sollte Werte kleiner 99 annehmen. Die Intensität kann über die Messrate des Sensors variiert werden, welche den Kehrwert der Belichtungszeit darstellt. Für die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen wurde eine Messrate von 300 Hz angewandt. Die Qualität des Schichtdickensignals ist ein wichtiges Kriterium bei der Schichtdickenmessung und soll einen Wert größer als 25 annehmen. Die Variation der Intensität und der Qualität erfolgte über die Variation des vertikalen Abstandes des Sensors zur Probekörperoberfläche.

Für die Schichtdickenmessung wurden die auf Millimeterpapier befestigten Probestreifen in quadratischen Segmenten von 10 x 10 mm mit 200 Messpunkten pro Zeilen und 200 Zeilen vermessen, was einer Auflösung von 50 μm entspricht. Die Durchführung der Messung wurde durch ein von Herrn Harald Kicker (PCCL) erstelltes Makro gesteuert, welches eine automatische Vermessung mehrerer Probekörper ermöglicht. Bezüglich Intensität und Qualität des Signals wurden oben erwähnte Kriterien eingehalten.

Vor der Vermessung der Proben wurde zur Auslotung der Messmethode eine Reihe von Voruntersuchungen und Vergleiche der Ergebnisse mit anderen Dickenmessmethoden durchgeführt. Zu diesem Zweck wurden Probekörper aus den vorhandenen Lacken einerseits mit einem Folientaster, andererseits mit dem Einlängvorgang der TMA vermessen. Zusätzlich wurden Messungen an Proben einer handelsüblichen transparenten PE-Klarsichthülle durchgeführt. Die Messung

der PE-Folie diente dazu, die Messmethode an einem von den Lackfilmen abweichenden Werkstoff nachzuvollziehen. Da der Primer ein semi-transparentes Erscheinungsbild zeigte, wurde auch dieses Material in die Voruntersuchung miteinbezogen. Bei jeder Probe wurde eine Fläche von 1 mm^2 vermessen und mit der zugehörigen Software in einheitlicher Weise ausgewertet. Anschließend wurden die Dickenergebnisse der Schichtdickenmessung mit jenen des Folientasters und der TMA gegenübergestellt.

Als variable Einstellparameter wurden die Frequenz, die minimale Intensität und die Auflösung verändert, welche im Programm Acquire unter dem Menü „Messparameter ändern“ einzugeben sind. Die „saubersten“ Messungen, d.h. Messungen mit möglichst wenig ungültigen Daten, konnten bei einer Frequenz von 300 Hz, einer minimalen Intensität von 50 und einer Auflösung von $25 \text{ }\mu\text{m}$ (40 Punkte pro Zeile und 40 Zeilen) durchgeführt werden. Die optimalen Werte für Intensität und Qualität wurden durch Variation des vertikalen Abstandes des Sensors zum Probekörper erreicht.

Bei der Messung der Probekörper wurde die Messfläche auf $10 \times 10 \text{ mm}$ erweitert und mit 200 Messpunkten pro Zeilen und 200 Zeilen durchgeführt, was einer Auflösung von $50 \text{ }\mu\text{m}$ entspricht. Jeder Probekörper wurde dabei in 8 Segmente unterteilt, deren Messung nacheinander durchgeführt wurde. Für jedes Segment wurde die durchschnittliche Dicke ermittelt, wobei für die Zugversuche wiederum der Mittelwert der acht Segmente als Probendicke herangezogen wurde. Die Einteilung der freien Einspannlänge in die quadratischen Segmente Q_0 bis Q_7 ist in Abb. 3.2 dargestellt.

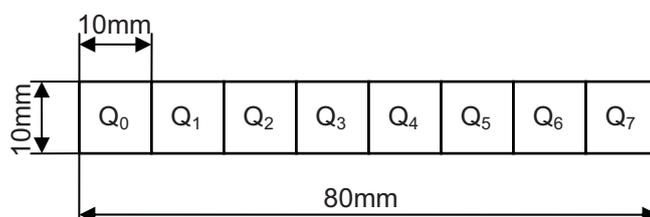


Abb. 3.2: Einteilung der freien Einspannlänge des Zugprobekörpers von 80 mm in quadratische Segmente Q_0 bis Q_7 .

Bei den im Vorhinein zugeschnittenen Probekörpern zeigte sich jedoch, dass nicht die gesamte Fläche messbar war, da eine Anhäufung ungültiger Daten in den Randbereichen auftrat. Dies war darauf zurückzuführen, dass sich die Ränder der auf dem Millimeterpapier fixierten Lackfilmstreifen aufwölbten und einerseits das Material außerhalb des vertikalen Messbereiches lag, andererseits der reflektierte Sensorstrahl nicht mehr vom Detektor erfasst werden konnte.

Eine schematische Darstellung dieser Fehler ist in Abb. 3.3 gezeigt. Die ungefilterten Messdaten für die Segmente Q_0 und Q_1 eines Probekörpers vom Material Midcoat-flexible untervernetzt sind in Abb. 3.4 dargestellt. Im Segment Q_0 ist gut erkennbar, dass nur im Bereich der Befestigung der Probe die Messung über die gesamte Breite gültige Ergebnisse lieferte und sich an den Seitenkanten der Probe Bereiche mit ungültigen Daten befinden. Eine statistische Ermittlung der Durchschnittsdicke des Segmentes wurde jedoch trotz der reduzierten Datenmenge durchgeführt. Um in weiterer Folge diesen Randeffekt zu eliminieren, wurden die unbeschnittenen Lackfilme in geeigneter Weise am Millimeterpapier fixiert und erst nach der Schichtdickenmessung zugeschnitten. Dadurch war eine vollständige Bestimmung der Schichtdicke über den gesamten Probekörper möglich.

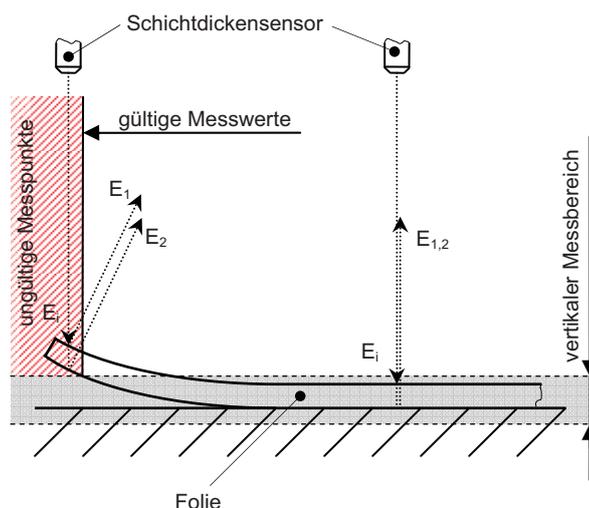


Abb. 3.3: Fehler der interferometrischen Schichtdickenmessung durch Aufwölben des Randbereiches.

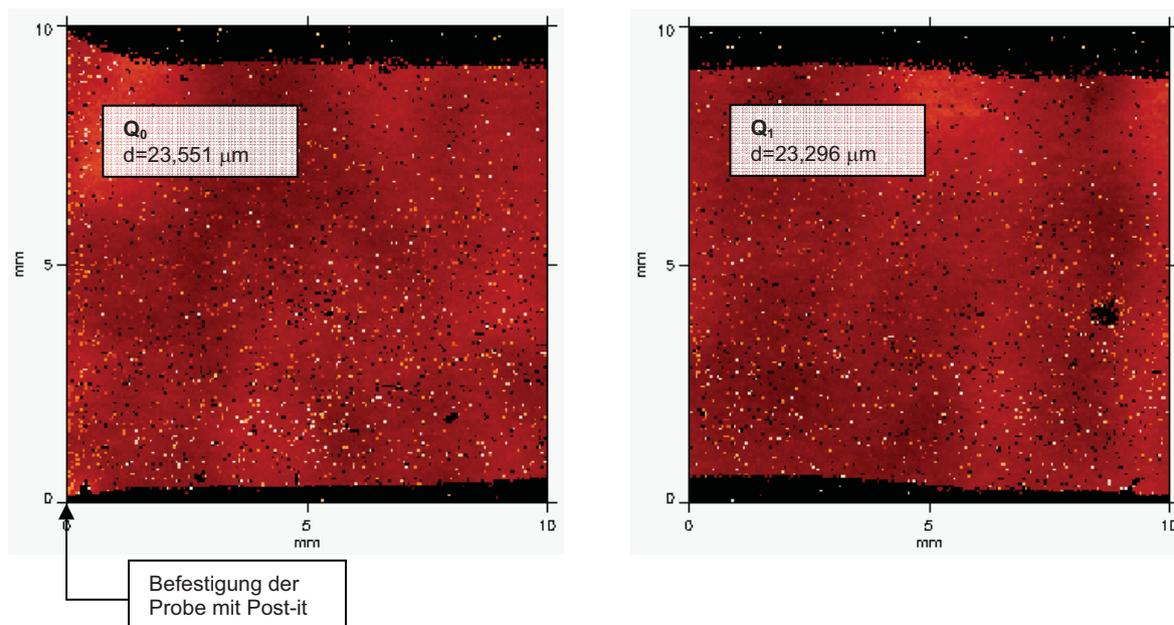


Abb. 3.4: Ungefilterte Daten der Segmente Q_0 und Q_1 eines Probekörpers vom Material Midcoat-flexible untervernetzt mit Angabe der durchschnittlichen Dicke des Segments.

3.3.2 Dynamisch-mechanische Analyse

Die dynamisch-mechanische Analyse (DMA) wurde mit einem Messgerät des Typs DMA/SDTA861e (Mettler Toledo GmbH, Schwerzenbach, CH) durchgeführt, wobei dieselbe Prüfmethode für die Proben des Prüfprogrammes A und B verwendet wurde. Die Bestimmung des Speichermoduls, des Verlustmoduls und des Verlustfaktors erfolgte mit der zugehörigen STARe Software, Version 8.10.

Die in dieser Arbeit angewandte apparative Variante war die erzwungene Schwingung in Festfrequenz. Die beidseitig fest eingespannte Probe wurde in axialer Richtung dynamisch im Zugschwellbereich belastet, wobei zuvor eine Auslotung der Grenzen des linear-viskoelastischen Bereiches erforderlich war.

Mit der angewandten Messmethode kann entweder über einen vorgegebenen Weg die Kraft (weg- bzw. deformationsgesteuerte Methode) oder bei definierter dynamischer Kraft die resultierende Verformung ermittelt werden (kraftgesteuerte Methode). Um ein Einknicken des Probekörpers bei dynamischer Belastung durch entsprechende Druckbelastung zu vermeiden, wurde zusätzlich eine statische Vorlast aufgebracht.

Um vergleichbare Ergebnisse zu erhalten war die Messung mit einer einheitlichen Heizrate erforderlich. Einen weiteren Einflussfaktor auf die Messergebnisse bildete die Belastungsfrequenz. Sämtliche Messungen dieser Arbeit wurden mit einer Frequenz von 1 Hz durchgeführt. Der Temperaturbereich der Messungen wurde von -30 bis 150 °C festgelegt und mit einer Heizrate von 3 K/min durchlaufen. Dieser Bereich erwirkte einerseits einen ausreichenden Abstand der Starttemperatur zum Glasübergang, andererseits wurde auch der gummielastische Bereich vermessen.

Zur Auslotung des linear-viskoelastischen Bereichs wurde eine repräsentative Probe bei Raumtemperatur isotherm bei Raumtemperatur mit zwei unterschiedlichen Kraftprogrammen (110 % bzw. 150 % Offset) untersucht. Aus dem deformationsunabhängigen Speichermodul (E') konnte auf jene maximale Wegamplitude geschlossen werden, bei welcher noch linear-viskoelastisches Verhalten vorlag. Es zeigte sich, dass bis zu einer Wegamplitude von ca. 50 μm , für die unterschiedlichen Kraftprogramme keine signifikante Veränderung von E' stattfanden und somit bis zu diesem Grenzwert ein linear-viskoelastisches Verhalten existierte. Dies stimmte gut mit den in Retting und Laun, 1991 beschriebenen Werten überein, wonach die Deformation innerhalb des linear-viskoelastischen Bereiches einige Zehntel Prozent nicht überschreiten darf. Für die Versuche wurde die deformationsgesteuerte Messmethode eingesetzt, wobei die Auslenkung auf 30 μm festgelegt wurde.

Zur Auswertung der Glasübergangstemperatur aus der DMA bieten sich verschiedene Methoden an, die jeweils zu unterschiedlichen Werten führen. In dieser Arbeit erfolgte die Bestimmung anhand der Kurvenmaxima von Verlustfaktor und Verlustmodul. Die Definition der Glasübergangstemperatur durch das Maximum des Verlustmoduls E''_{max} erschien insofern sinnvoll, da E'' ein Maß für die dissipierte Energie ist und somit einen praxisnahen Wert darstellt (Ehrenstein et al., 1995). Für jede Lackfilmvariante wurde eine Reproduktionsmessung durchgeführt.

3.3.3 Thermomechanische Analyse

Die thermomechanische Analyse wurde mit einem Messgerät des Typs TMA/SDTA840 (Mettler Toledo GmbH, Schwerzenbach, CH) durchgeführt, wobei dieselbe Prüfmethode für die Proben des Prüfprogrammes A und B verwendet wurde. Die Auswertung der Daten erfolgte mit der zugehörigen STARe Software, Version 8.10. Die Proben wurden mit einem Penetrationsstempel mit kugelförmiger Auflage und einem Radius von 1,5 mm vermessen. Der Penetrationsstempel wirkte mit einer zyklisch wechselnden Kraft von 0,02 und 0,04 N (dynamic load thermomechanical analysis, DLTMA) und einer Zykluszeit von 12 s. Der Temperaturbereich von 25 bis 140 °C wurde mit einer Aufheizrate von 3 K/min durchlaufen. Zur Reproduktion des Messergebnisses wurden je drei Probekörper vermessen.

Bei der DLTMA erfolgte die Auswertung der Glasübergangstemperatur anhand der Eindringtiefenkurve bzw. der Eindringtiefenamplitude. Üblicherweise nimmt mit ansteigender Temperatur die Eindringtiefe während des Aufheizvorganges bei gleich bleibender Eindringtiefenamplitude zu. Im Bereich der Glasübergangstemperatur erweicht die Probe und die Eindringtiefe des Penetrationsstempels steigt deutlich. Gleichzeitig wächst aufgrund des weicher werdenden Materials die Amplitude des Penetrationsstempels. Nach dem Glasübergang nimmt die Eindringtiefe nur noch wenig zu, etwa im gleichen Ausmaß wie vor dem Übergangsbereich. Die Eindringtiefenamplitude bleibt wie bereits vor dem Glasübergang bei einem nahezu konstanten, wenn auch größerem Wert. Der übliche Verlauf von Eindringtiefe und Eindringtiefenamplitude und die Bestimmung der Glasübergangstemperatur T_G sind in Abb. 3.5 dargestellt. Zur Bestimmung des T_G kann einerseits die zum Beginn des Erweichungsgebietes auftretende Stufe, wo der Schnittpunkt der Tangenten gebildet wird, herangezogen werden. Andererseits kann der Wendepunkt im Anstieg der Eindringtiefenamplitude als T_G definiert werden. In der Regel ergeben beide Auswertemethoden vergleichbare T_G -Werte.

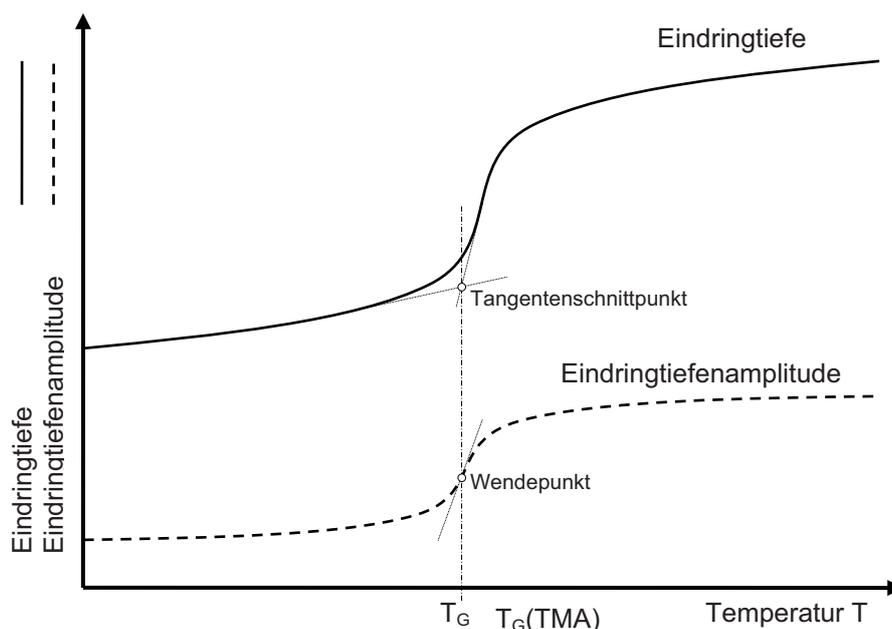


Abb. 3.5: Bestimmung der Glasübergangstemperatur T_G aus der Eindringtiefe und der Eindringtiefenamplitude der TMA.

3.3.4 Zugversuch

Sowohl im Prüfprogramm A als auch im Prüfprogramm B wurden zur Ermittlung der mechanischen Kennwerte Zugversuche durchgeführt. Im Prüfprogramm A beschränkte sich der Messaufwand auf den monotonen Zugversuch bei Raumtemperatur mit einer Belastungsgeschwindigkeit. Im Prüfprogramm B wurde ein höherer Detaillierungsgrad angestrebt, was umfangreichere Zugprüfungen zur Bestimmung der mechanischen Kurz- und Langzeiteigenschaften mit sich brachte. Zu diesem Zweck wurde der monotone Zugversuch mit unterschiedlichen Belastungsgeschwindigkeiten durchgeführt. Die Ermittlung der elastischen Verzerrungsenergie erfolgte mit einem Be- und Entlastungsversuch. Zur Bestimmung der mechanischen Langzeiteigenschaften wurden Spannungsrelaxationsversuche vorgenommen. Alle in diesem Abschnitt erwähnten Untersuchungen wurden auf einer Zug/Druck-Universalprüfmaschine der Fa. Instron (Typ: 4505; High Wycombe, UK) durchgeführt.

Monotoner Zugversuch

Die Verformung der Probekörper wurde über den Weg des Querhaupts ermittelt und die Kraft mit einer 1 kN-Kraftmessdose gemessen. Die Messwertaufnahme

erfolgte mit dem Modul „Series IX“ der Instron-Prüfmaschine. Für die Auswertung der Daten wurde ein von Herrn Michael A. Svoboda erstelltes VBA-Makro für Microsoft Excel verwendet.

Die Probekörper wurden zwischen Silikongummi-beschichteten, pneumatisch betätigbaren Plättchen eingespannt. Während die obere Einspannung über ein Kardangelenk beweglich an der Kraftmessdose befestigt war, wurde die untere Einspannung am Querhaupt montiert. Die aufgrund des Gewichtes des seitlich angebrachten Druckluftanschlusses nicht fluchtende Ausrichtung der oberen und unteren Einspannbacke wurde durch ein Ausgleichsgewicht an der oberen beweglichen Einspannung korrigiert.

Die Zugversuche an den Proben des Prüfprogrammes A wurden mit einer einheitlichen Prüfgeschwindigkeit von 10 mm/min bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Aufzeichnung der Daten erfolgte über die Wegmessung der Querhauptsbewegung. Von jedem Material wurden drei Messungen durchgeführt.

Um möglichst exakte Kennwerte für die Modellierung der Beschichtungen zu erhalten wurde für die Untersuchung der Materialien des Prüfprogrammes B ein höherer Detaillierungsgrad realisiert, der sich in einem aufwändigeren Prüfprogramm widerspiegelt. Die wiederum bei Raumtemperatur durchgeführten Zugversuche erfolgten mit drei unterschiedlichen Prüfgeschwindigkeiten von 1, 10 und 100 mm/min, wobei hier für jedes Material, mit Ausnahme des Midcoat-flexible, zumindest fünf Versuche durchgeführt wurden. Beim Midcoat-flexible wurden aufgrund der geringen Probekörperanzahl nur drei Proben gemessen. Zur exakteren Bestimmung der Dehnung erfolgte eine berührungslose Dehnungsmessung mit einem Videoextensiometer. Die Kamera vom Typ Sony XC-HR70 mit einer Auflösung von 1024 x 768 Pixel zeichnete während des Versuchs kontinuierlich die Prüfsituation mit einer maximalen Aufnahme rate von 30 Bildern pro Sekunde auf. Die Brennweite der Kamera betrug 50 mm; die Aufnahme rate wurde je nach Sprödigkeit des Werkstoffs variiert. Die Auswertung der aufgezeichneten Bilder bezüglich Kraft-Verlängerung erfolgte mit der zugehörigen Software, wobei bei der aufgezeichneten Kraft ein Offset von ca. 1 N zu berücksichtigen war. Die Dehnung wurde über die Längsverschiebung von zwei

am Probekörper angebrachten Messmarkierungen ermittelt. Eine detaillierte Beschreibung der Auswertung ist in Fauster et al. (2005) gegeben.

Die Messmarkierungen wurden mit einem Markierungsstift (Typ: STAEDTLER permanent Lumocolor) direkt am Probekörper aufgebracht. Dabei zeigte sich während der Zugversuche, dass bei jenen Probekörpern mit bis zum Rand durchgezogener Markierung ein Einfluss des Farbmittels auftrat, was sich in einer Anhäufung des Bruches genau an dieser Stelle äußerte. Dieser Einfluss konnte dadurch verringert werden, indem die Markierung, welche lokale Spannungsinhomogenitäten hervorrief, nicht mehr bis zum Rand durchgezogen wurde.

Bei den Materialien Primer und Topcoat wurden zusätzlich Messwertaufzeichnungen über eine 3D-Verformungsanalyse vom Typ ARAMIS durchgeführt. ARAMIS ist ein System, das sich besonders dazu eignet, mit hoher Zeit- und Ortsauflösung sowie hoher Genauigkeit, dreidimensionale Verformungen und Dehnungen an Werkstoffproben zu messen (www.gom.com). Für die Vermessung der Lackfilme wurde mit einem Graphitspray vom Typ Graphit 33 „Leit- und Gleitlack auf Graphitbasis“ (Kontakt Chemie) ein stochastisches Muster auf die Probenoberfläche aufgebracht. Die Bildaufnahme des Musters während der Belastung erfolgte durch den Stereokameraaufbau zweier Hochgeschwindigkeitskameras mit einer Auflösung von 1280x1024 Pixel und einer synchronen Bildaufnahmerate von bis zu 8000 Hz. Die Bildverarbeitung und Berechnung erfolgten in der zugehörigen Software ARAMIS Version 5.4.1-0 über die aus dem Muster ermittelten 3D-Verschiebungen.

Aus den über das Videoextensiometer bzw. die 3D-Verformungsanalyse ermittelten Spannungs-Dehnungs-Diagrammen erfolgte die Bestimmung der mechanischen Kennwerte wie Bruchdehnung, Bruchspannung, Fließgrenze und E-Modul. In der Regel zeigten die Spannungs-Dehnungs-Kurven zu Beginn der Belastung keinen linearen Verlauf und mussten vor der Auswertung entsprechend Abb. 3.6 korrigiert werden. Dabei wurden die Kurven so verschoben, dass die Verlängerung des (nahezu) linear elastischen Bereiches den Nullpunkt schneidet.

Der E-Modul wurde entsprechend Gleichung 3.1 ermittelt. Hierfür wurden Wertepaare der korrigierten Spannungs-Dehnungs-Kurven für die Dehnungen im

Bereich von $\varepsilon_1=0,05\%$ und $\varepsilon_2=0,25\%$ zur Berechnung der Modulwerte herangezogen.

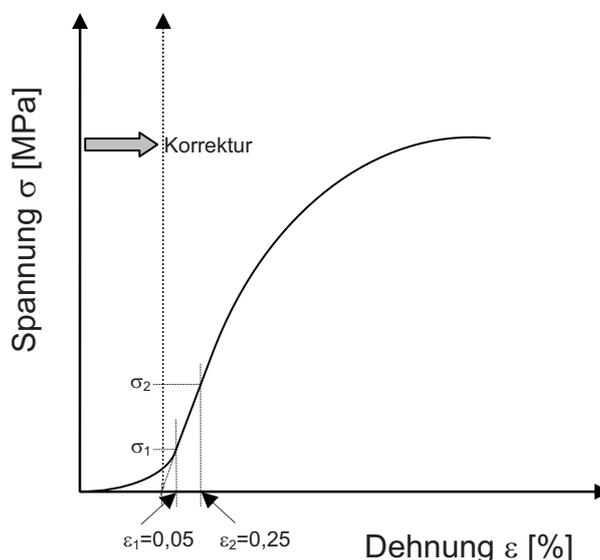


Abb. 3.6: Schematische Darstellung der Korrektur im Spannungs-Dehnungs-Diagramm. Die Wertepaare σ_1, ε_1 und σ_2, ε_2 werden für die Berechnung des E-Moduls herangezogen.

$$E = \frac{\sigma_2 - \sigma_1}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1} \quad (3.1)$$

Be- und Entlastungsversuch

Die Bestimmung der elastischen Verzerrungsenergie (ESE) erfolgte ausschließlich für den Topcoat des Prüfprogrammes B, da dieser ein ausgesprochen duktilen Verhalten zeigte. Die Einspannung der Probekörper erfolgte analog dem monotonen Zugversuch. Die Probekörper wurden mit einer konstanten Geschwindigkeit von 10 mm/min bis zu 80 % der Bruchdehnung gedehnt und anschließend mit der selben Geschwindigkeit von 10 mm/min wieder vollständig entlastet. Die Bruchdehnung wurde zuvor aus dem monotonen Zugversuch als Durchschnittswert von fünf Messungen ermittelt. Für die Datenauswertung wurde die Dehnungsmessung mit dem Videoextensiometer herangezogen. Die Berechnung des Flächeninhaltes der Entlastungskurve, welche der ESE

entspricht, erfolgte mit der Berechnungsfunktion „Integrate“ der Auswertesoftware OriginPro 7.5 (OriginLab Corporation, Northampton, USA).

Spannungsrelaxationsversuch

Zur Ermittlung mechanischer Langzeitkennwerte wurden für ausgewählte Proben des Prüfprogrammes B (Topcoat, Midcoat-flexible untervernetzt, Midcoat-flexible und Midcoat flexible übervernetzt) Spannungsrelaxationsversuche durchgeführt. Die Einspannung der Probekörper erfolgte analog dem monotonen Zugversuch. Anstelle der 1 kN-Kraftmessdose wurde wegen der besseren Auflösung im Bereich kleiner Kräfte eine 10 N-Kraftmessdose verwendet. Nach einer Vorlast von 0,1 N und einer Wartezeit von fünf Minuten wurde der Probekörper innerhalb von 12 Sekunden kontinuierlich und stoßfrei gedehnt. Die Dehnung wurde über einen Zeitraum von 10^4 Sekunden aufrechterhalten und die Kraftwerte mit dem Instron-Modul „Series IX“ aufgezeichnet. Um sowohl den linear viskoelastischen als auch den nichtlinear viskoelastischen Bereich der Probekörper abzudecken erfolgten Spannungsrelaxationsversuche mit 0,25, 0,5, 1 und 2 % Dehnung.

In Oswald, 1997 wurde die Regelung der konstanten Dehnung über die Querhauptverschiebung mit der Regelung über das Videoextensiomter gegenübergestellt. Dabei zeigte sich, dass bei der Dehnungsregelung über das Videoextensiomter der Dehnungswert über den Messzeitraum nicht konstant blieb und bei kleinen Dehnungen von 0,25 bis 0,5 % Schwingungen, welche zu Instabilitäten in der Regelung führen können, auftraten. Aus diesem Grund wurde empfohlen, die Dehnungsregelung direkt über das Querhaupt durchzuführen. Basierend auf dieser Empfehlung erfolgte die Dehnungsregelung im Rahmen dieser Arbeit über das Querhaupt.

4 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Im Folgenden werden zuerst die Ergebnisse des Prüfprogrammes A diskutiert und beschrieben. Dabei lag der Schwerpunkt bei der Untersuchung des Pigmenteinflusses auf die (thermo)mechanischen Eigenschaften am Beispiel eines ausgewählten Decklackes. Anschließend werden die Ergebnisse des Prüfprogrammes B dargelegt und diskutiert, wo das Hauptaugenmerk bei der umfassenden Bestimmung (thermo)mechanischer Kennwerte von ausgewählten Einschicht- und Zweischichtlacksystemen lag.

4.1 Einfluss der Pigmentierung auf die Eigenschaften eines Decklackes (Prüfprogramm A)

Nachfolgend sind die Ergebnisse des Prüfprogrammes A dargestellt, in dem vornehmlich der Einfluss des Pigmentgehaltes auf (thermo)mechanische Eigenschaften untersucht wurde. Zuerst werden die Ergebnisse aus der DMA und TMA dargestellt und der Einfluss des unterschiedlichen Pigmentgehaltes auf die Glasübergangstemperatur T_G , Speichermodul E' und Verlustfaktor $\tan\delta$ sowie Eindringtiefe und Eindringtiefenamplitude diskutiert. Im Anschluss sind die Ergebnisse aus dem Standard-Zugversuch beschrieben und Kennwerte wie E-Modul, Bruchdehnung und Bruchspannung der einzelnen Pigmentierungsvarianten gegenübergestellt.

4.1.1 Pigmenteinfluss auf thermomechanische Eigenschaften

Die Ergebnisse der DMA mit dem Verlauf des Speichermoduls (E') und des Verlustfaktors ($\tan\delta$) für unterschiedliche Pigmentierungsvarianten des weißen Standard-Decklackes CD91-0 sind in Abb. 4.1 dargestellt. Eine Auflistung relevanter Kennwerte ist in Tabelle 4.1 angeführt.

Die Glasübergangstemperatur $T_G(\tan\delta_{\max})$ des unpigmentierten Klarlackauszuges lag bei ca. 72 °C mit einem Maximum des Verlustfaktors von 1,3. Die Speichermodulwerte betragen 1470 MPa bei 25 °C und 4 MPa im gummielastischen Bereich. Bei Gegenüberstellung des unpigmentierten Klarlackauszuges mit der Standardvariante CQ36-058D zeigte sich, dass sich die Glasübergangstemperatur mit ca. 71 °C kaum veränderte, hingegen das Maximum des Verlustfaktors $\tan\delta_{\max}$

auf 0,7 fiel. Im Gegenzug stiegen die Modulwerte deutlich an und betragen bei 25 °C etwa 3750 MPa und im gummielastischen Bereich ca. 21 MPa. Bei Betrachtung der weiteren Proben CQ36-050D, CQ36-051D und CQ36-052D zeigte sich, dass sowohl die Glasübergangstemperatur als auch die Werte für den Verlustfaktor sich mit unterschiedlichem Titandioxidpigmentgehalt nur unwesentlich änderten. Die T_G -Werte lagen im Bereich von 69 bis 71 °C und die Maxima des Verlustfaktors $\tan\delta_{\max}$ nahmen Werte zwischen 0,7 und 0,8 ein.

Es besteht ein direkter Zusammenhang zwischen dem Speichermodul, sowohl im Glaszustand als auch im gummielastischen Zustand, und der Titandioxidpigmentkonzentration. Diese Verknüpfung ist in Abb. 4.2 dargestellt, wo deutlich ein linearer Zusammenhang zu erkennen ist. Da die Glasübergangstemperatur, welche ein Indikator für den Aushärtezustand des Polymeren ist, sich mit dem Pigmentgehalt nicht änderte, ist abzuleiten, dass die Modulwerte vornehmlich vom Grad der Pigmentkonzentration beeinflusst wurden.

In der Lackvariation CQ36-053D, bei der 5 % Titandioxidpigment durch Füllstoff ersetzt wurden, zeigte sich gegenüber der Standardvariante eine deutliche Erhöhung der Glasübergangstemperatur auf 77 °C, während der Verlustfaktor mit 0,7 und der Speichermodul bei 25 °C mit 3650 MPa nahezu unverändert blieben. Im gummielastischen Bereich machte sich die versteifende Wirkung des Füllstoffs durch eine Erhöhung des Speichermoduls auf 32 MPa bemerkbar.

Die Lackvariation CQ36-054D, die ohne Mattierungsmittel hergestellt wurde, zeigte gegenüber den bisherigen Lackvariationen eine deutliche Erhöhung des Verlustfaktors auf 1, während sich die Glasübergangstemperatur mit 70 °C gegenüber der Standardvariante kaum änderte. Der Speichermodul bei 25 °C lag mit 4030 MPa zwischen den Werten der Standardvariante und der Variation mit 5 % mehr Titandioxidpigment, der Speichermodul im gummielastischen Bereich sank auf 11 MPa.

Für die Klarlackvariante wurden entsprechend Gleichung 2.4 die mittlere Molmasse zwischen den Vernetzungsstellen M_C und die Vernetzungsdichte ν_e ermittelt, wobei sich für M_C ein Wert von 2940 g/mol und für ν_e ein Wert von $40,81 \times 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$ ergab. Diese Ergebnisse zeigen eine hohe Übereinstimmung mit den in Frank, 2006 ermittelten Werten.

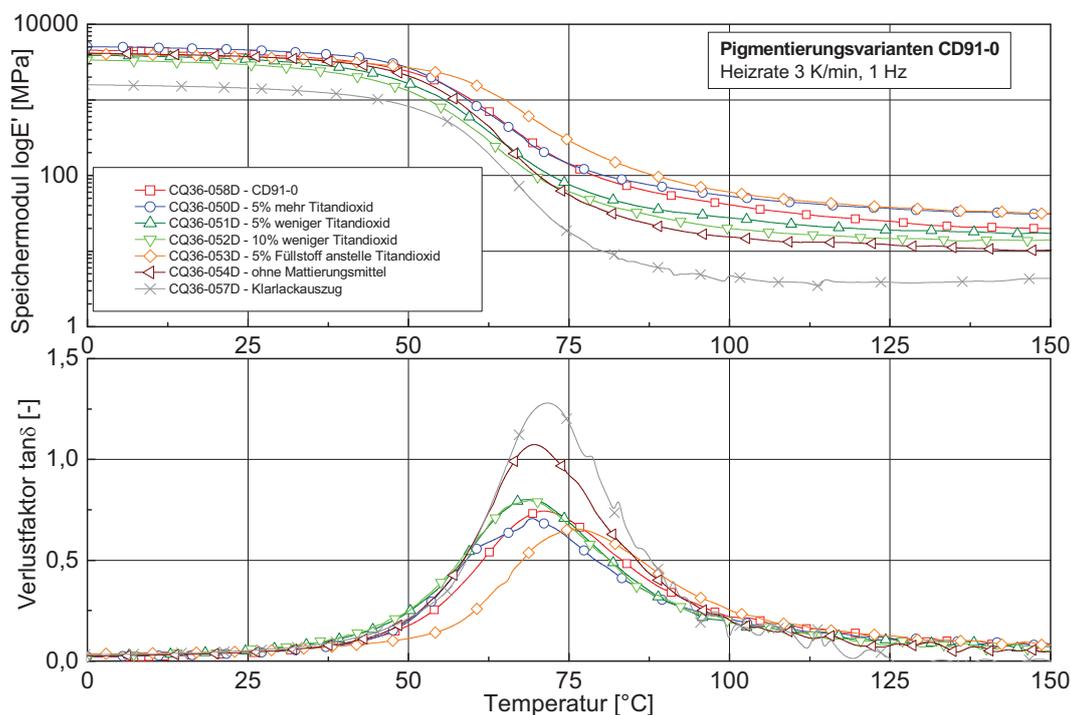


Abb. 4.1: Speichermodul E' und Verlustfaktor $\tan\delta$ der untersuchten Pigmentierungsvarianten des Decklackes CD91-0.

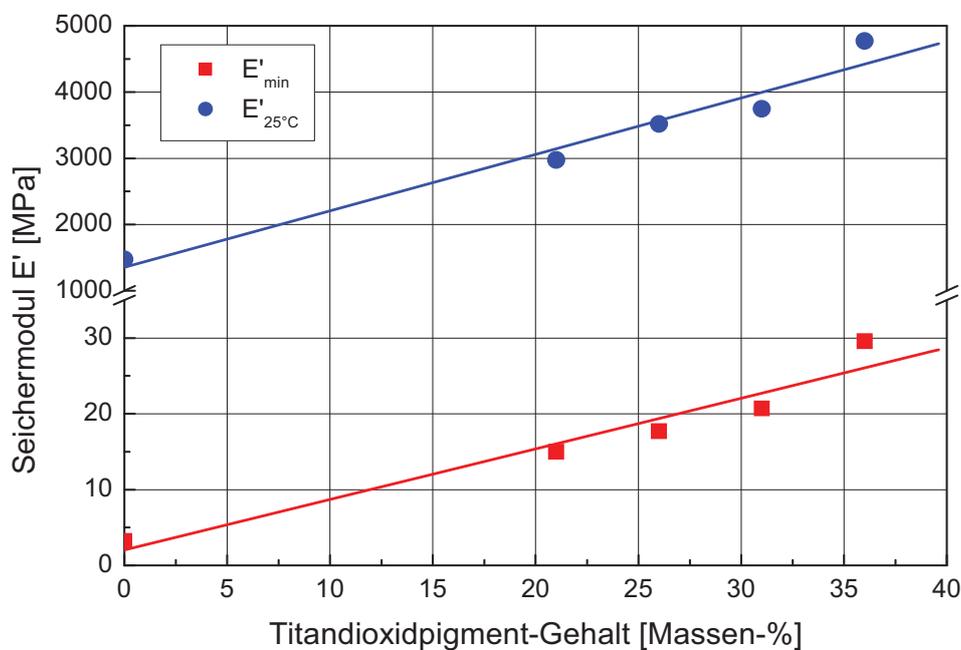


Abb. 4.2: Zusammenhang zwischen Speichermodul und Titandioxidpigmentkonzentration der untersuchten Pigmentierungsvarianten des Decklackes CD91-0 (E'_{\min} : minimaler Speichermodul im gummielastischen Bereich, $E'_{25^\circ\text{C}}$: Speichermodul bei 25°C).

Die Ergebnisse der TMA sind in Abb. 4.3 dargestellt. Der ausgeprägte Übergangsbereich mit einem Anstieg von Eindringtiefe und Eindringtiefendifferenz ist deutlich zu erkennen. Für die Standardvariante CQ36-051D ergab sich eine Glasübergangstemperatur T_G (TMA) von etwa 47 °C, die sich bei den weiteren Lackformulierungen kaum änderte. Eine Ausnahme bildete die Lackvariation CQ36-053D mit 5 % Füllstoff anstelle Titandioxidpigments, bei der sich die Glasübergangstemperatur um etwa 6 °C erhöhte. Der Klarlackauszug CQ36-057D zeigte ein relativ weiches Verhalten mit ansteigender Eindringtiefendifferenz oberhalb T_G . Bei den pigmentierten Proben nahm mit ansteigendem Pigmentgehalt die Eindringtiefe tendenziell ab.

Die Aussagekraft der Eindringtiefendifferenz ist allerdings sehr gering, da sie sich, mit Ausnahme jener des Klarlackes, untereinander kaum unterscheiden. Bei den Ergebnissen der TMA ist stets zu berücksichtigen, dass es sich bei diesem Verfahren um punktuelle Messungen handelt. Ausgeprägte Oberflächentopografien sowie lokal unterschiedliche Pigmentkonzentrationen können die Messungen dabei signifikant beeinflussen.

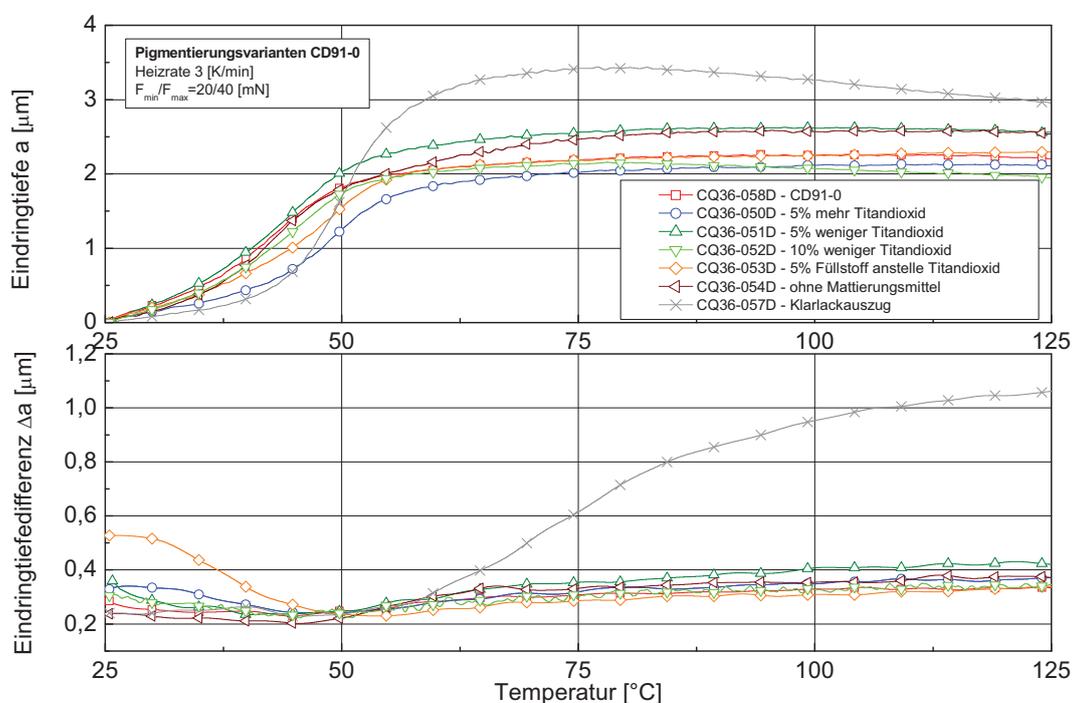


Abb. 4.3: Eindringtiefe und Eindringtiefendifferenz der untersuchten Pigmentierungsvarianten des Decklackes CD91-0.

Tabelle 4.1: Zusammenfassung der DMA-Ergebnisse der untersuchten Pigmentierungsvarianten des Decklackes CD91-0.

Pigmentierungsvariation	$T_G(\tan\delta_{\max})$ [°C]	$\tan\delta_{\max}$ [-]	$E'_{(25^\circ\text{C})}$ [MPa]	E'_{\min} [MPa]
CQ36-058D - CD91-0	71,2	0,74	3745	20,7
CQ36-050D - 5% mehr Titandioxid	68,9	0,69	4771	29,6
CQ36-051D - 5% weniger Titandioxid	68,8	0,80	3517	17,7
CQ36-052D - 10% weniger Titandioxid	68,9	0,80	2974	15,2
CQ36-053D - Mit 5% Füllstoff anstelle Titandioxid	77,0	0,65	3651	32,2
CQ36-054D - Ohne Mattierungsmittel	69,6	1,07	4033	11,3
CQ36-057D - Klarlackauszug von CQ-36-058D	71,7	1,28	1473	3,9

4.1.2 Pigmenteinfluss auf mechanische Eigenschaften

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der Zugversuche für das Prüfprogramm A dargestellt und der Einfluss der unterschiedlichen Pigmentierungsvarianten auf die mechanischen Kennwerte erläutert. Die Versuche wurden bei Raumtemperatur mit einer einheitlichen Prüfgeschwindigkeit von 10 mm/min durchgeführt. In Abb. 4.4 sind repräsentative Spannungs-Dehnungs-Verläufe für unterschiedliche Pigmentierungsvarianten des Decklackes CD91-0 dargestellt. Eine Zusammenfassung der ermittelten Kennwerte ist in Tabelle 4.2 gegeben.

Der Klarlackauszug CQ36-057D besaß eine Bruchspannung von etwa 19 MPa bei einer Bruchdehnung von ca. 2 % und wies damit ein unerwartet sprödes Materialverhalten auf. Der E-Modul betrug etwa 1300 MPa. Ein noch spröderes Verhalten zeigte die Standardvariante CQ36-058D. Die Bruchdehnung für dieses Material lag unterhalb 1,5 % bei einer etwas höheren Bruchspannung von 29 MPa. Der E-Modul war mit ca. 3600 MPa deutlich höher als jener des Klarlackauszuges.

Generell zeigte sich, dass mit zunehmendem Pigmentgehalt das Materialverhalten spröder wurde. Bei 10 % weniger Titandioxid als in der Standardvariante zeigten sich relativ duktile Eigenschaften mit einer Fließgrenze von 2,8 % und 24 MPa. Ein

Bruch dieses Materials trat erst bei 4 bis 10 % Dehnung und einer Bruchspannung von etwa 22 MPa auf. Der E-Modul lag bei ca. 2200 MPa. Ein duktileres Materialverhalten als die Standardvariante besaß auch die Lackvariation CQ36-051D mit 5% weniger Titandioxidpigment. Bei diesem Werkstoff lag die Fließgrenze mit 26 MPa bei 2,4 % Dehnung. Der Bruch erfolgte bei 3,2 % Dehnung mit einer Bruchspannung von 25,3 MPa. Der E-Modul für dieses Material ergab sich zu 2700 MPa. Die Variation CQ36-050D mit 5% mehr Titandioxid zeigte gegenüber der Standardvariante ein etwas spröderes Verhalten mit einer Bruchdehnung von 0,8 % und einer Bruchspannung von 25 MPa bei einem E-Modul von etwa 4100 MPa.

Der Ersatz von 5 % Titandioxid durch Füllstoff bei der Variation CQ36-053D zeigte gegenüber der Standardvariante kaum Veränderungen in den mechanischen Kennwerten. Das spröde Materialverhalten zeichnete sich durch eine Bruchdehnung von 0,7 %, einer Bruchspannung von 23 MPa und einem E-Modul von ca. 3900 MPa aus. Ein ähnlich sprödes Verhalten wurde bei der Variation CQ36-054D festgestellt, welche ohne Mattierungsmittel hergestellt wurde. Die Bruchdehnung für dieses Material lag bei ca. 1,6 % während die Bruchspannung mit 31 MPa etwas höher als bei der Standardvariante war. Der E-Modul betrug ca. 3560 MPa.

Die Zugversuchsergebnisse zeigen deutlich, dass mit zunehmendem Pigmentgehalt die Duktilität des Lackfilms abnahm und das Materialverhalten deutlich spröder wurde. Im Vergleich zu den in Tabelle 4.1 zusammengefassten Modulwerten aus der DMA lagen die Modulwerte des Zugversuchs bei einer Belastungsgeschwindigkeit von 10 mm/min etwas tiefer. In Abb. 4.5 ist der Zusammenhang zwischen dem Titandioxidpigmentgehalt und dem E-Modul dargestellt. Dabei ist zu erkennen, dass die Modulwerte linear mit dem Pigmentgehalt ansteigen. In vergleichbaren Studien an Polymerwerkstoffen (Zuiderduin et al., 2003) wurde ebenfalls erkannt, dass ein zunehmender Füllstoffgehalt einen Anstieg im E-Modul bewirkt. Diese Ergebnisse entsprechen auch den Erkenntnissen aus Abschnitt 4.1.1, wo die mit der DMA ermittelten Modulwerte ebenfalls einen linearen Zusammenhang mit dem Pigmentgehalt zeigten.

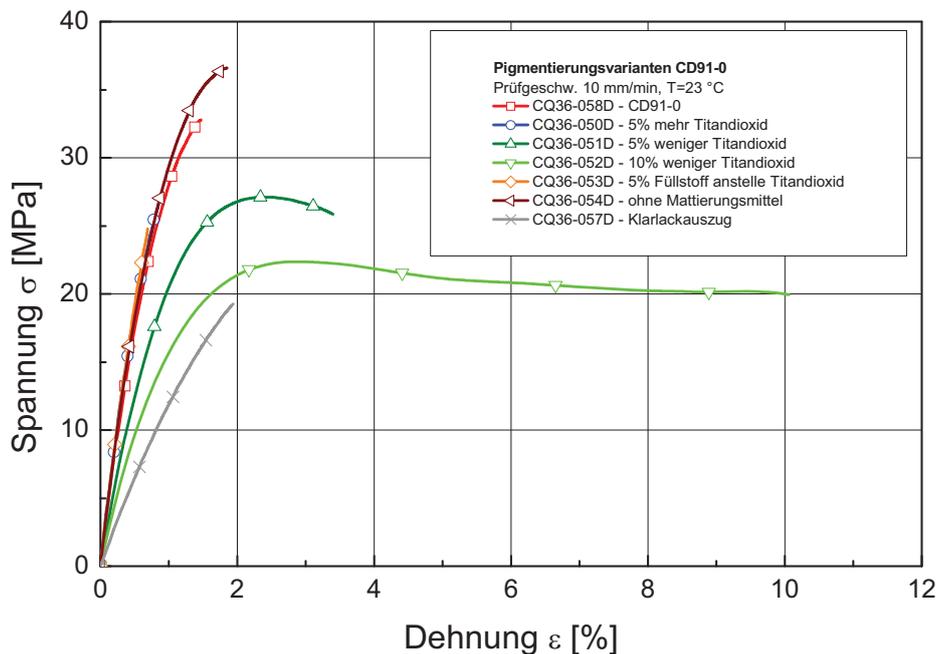


Abb. 4.4: Spannungs-Dehnungsdiagramm der untersuchten Pigmentierungsvarianten des Decklackes CD91-0.

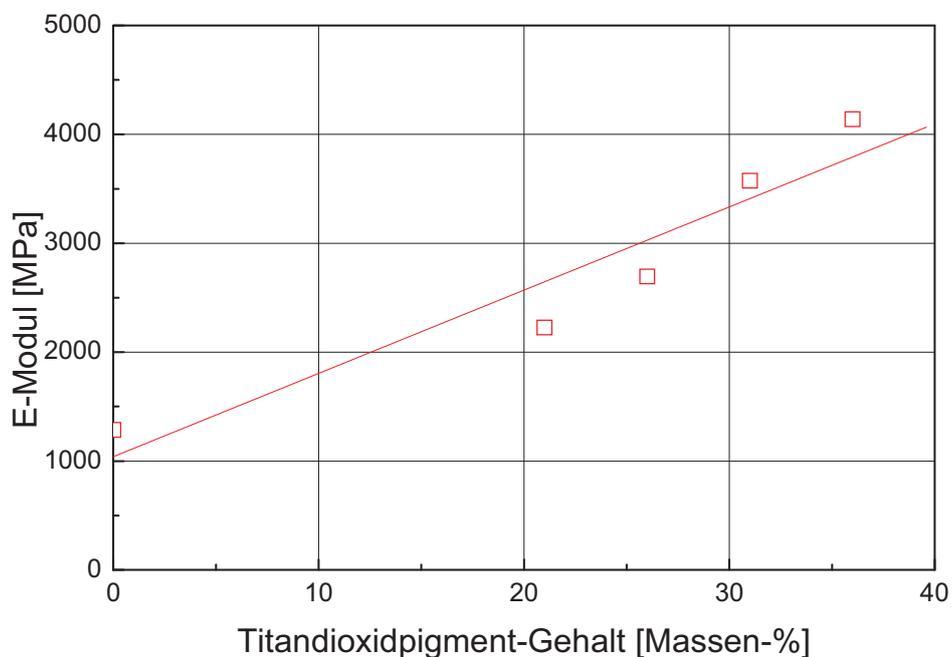


Abb. 4.5: Zusammenhang zwischen E-Modul und Titandioxidpigmentkonzentration der untersuchten Pigmentierungsvarianten des Decklackes CD91-0.

Da der Klarlackauszug ein unerwartet sprödes Materialverhalten aufwies wurden für dieses Material genauere Untersuchungen durchgeführt. Dabei zeigten sich sehr weit streuende mechanische Kennwerte, die in Abb. 4.6 dargestellt sind. Gemessen wurden benachbarte Probestreifen, die aus demselben Lackfilm herausgearbeitet wurden. Je weiter die Proben vom äußeren Rand des Films entnommen wurden, desto sprödere Eigenschaften ergaben sich. Erst ab dem vierten Probestreifen, was bei einer Probestreifenbreite von 15 mm eine Entfernung von 45 mm vom Probenrand bedeutet, wiesen die Kennwerte gleich bleibende Werte auf. Die Bruchdehnung sank dabei von 70 % bei der ersten Probe (0 bis 15 mm vom Rand) auf etwa 2 % bei der vierten Probe (45 bis 60 mm vom Rand). Zwischen dem Probekörper 2 (15 bis 30 mm vom Rand) und 3 (30 bis 45 mm vom Rand) erfolgte eine signifikante Änderung. Diese Ergebnisse weisen auf eine vom Rand aus ansteigende Vernetzung des Materials hin, die möglicherweise auf eine inhomogene Temperaturverteilung im Einbrennofen zurückzuführen ist.

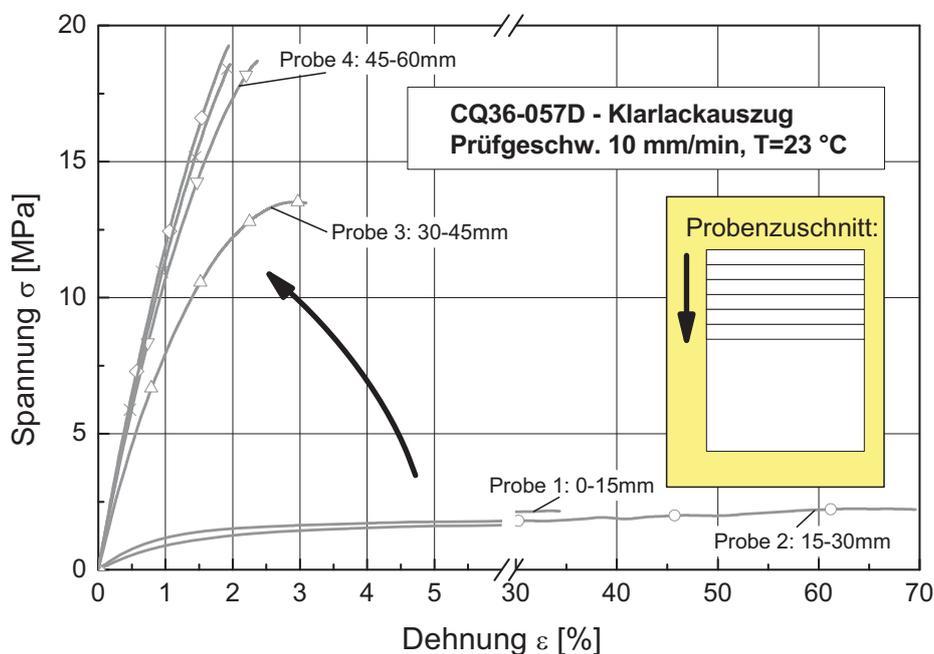


Abb. 4.6: Spannungs-Dehnungs-Diagramm für Proben aus unterschiedlich entnommenen Bereichen des Klarlackauszuges CQ36-057D. Der Probenzuschnitt erfolgte vom äußeren Rand, beginnend mit Probe 1.

Tabelle 4.2: Zusammenfassung der Kennwerte aus dem Zugversuch der untersuchten Pigmentierungsvarianten des Decklackes CD91-0.

Lackvariation	E [MPa]	σ_B [MPa]	ε_B [%]	σ_y^{\max} [MPa]	ε_y^{\max} [%]
CQ36-058D - CD91-0	3573	29,1	1,3		
CQ36-050D - 5% mehr Titandioxid	4139	25,0	0,8		
CQ36-051D - 5% weniger Titandioxid	2694	25,3	3,2	26,1	2,3
CQ36-052D - 10% weniger Titandioxid	2225	22,5	7,1	24,2	2,6
CQ36-053D - Mit 5% Füllstoff anstelle Titandioxid	3916	23,1	0,7		
CQ36-054D - Ohne Mattierungsmittel	3564	31,3	1,6		
CQ36-057D - Klarlackauszug von CQ-36-058D	1286	18,9	2,1		

4.2 (Thermo)mechanische Eigenschaften thermisch- und UV-vernetzter Einschicht- und Zweischichtlackfilme (Prüfprogramm B)

In diesem Kapitel sind die Ergebnisse des Prüfprogrammes B dargestellt, dass sich mit einer umfangreicheren Charakterisierung der (thermo)mechanischen Eigenschaften von ausgewählten thermisch und UV-vernetzten Lackfilmen befasste. Dabei wurden sowohl Einschichtlacksysteme als auch Zweischichtlacksysteme untersucht. Da die ermittelten Daten des Prüfprogrammes B als Materialkennwerte für die Modellierung des Deformationsverhaltens bandbeschichteter Bleche herangezogen werden, erfolgte die Charakterisierung dieser Materialien mit einem höheren Detaillierungsgrad.

Im ersten Abschnitt werden die unterschiedlichen Wegmessungen im Zugversuch (Querhauptsbewegung, Videoextensiometer und 3D-Verformungsanalyse) gegenübergestellt. Anschließend wird auf die bei den Klarlacken durchgeführte Dickenmessung eingegangen.

Bei der Darstellung und Diskussion der (thermo)mechanischen Eigenschaften der untersuchten Ein- und Zweischichtlacksystemen wird zuerst auf die Ergebnisse aus der DMA und TMA eingegangen, anschließend werden die Ergebnisse der Zugversuche beschrieben. Abschließend sind die Ergebnisse eines ausgewählten Lackfilmes, bei dem die Bestimmung der elastischen Verzerrungsenergie erfolgte,

und die Untersuchung der Zeitabhängigkeit ausgewählter Lacke mittels Spannungsrelaxationsversuch dargestellt.

4.2.1 Gegenüberstellung unterschiedlicher Wegmessmethoden

Für die Materialien Primer und Topcoat des Prüfprogrammes B wurden die Wegmessungen über Querhauptsbewegung, Videoextensiometer und 3D-Verformungsanalyse gegenübergestellt. In Abb. 4.7 ist das Spannungs-Dehnungs-Diagramm für den Primer für die Prüfgeschwindigkeiten 1, 10 und 100 mm/min einerseits bei Auswertung der Querhauptsbewegung und andererseits bei Auswertung der Videoextensiometer-Daten dargestellt. Für dieses spröde Material sind für alle Prüfgeschwindigkeit die Kurven des Videoextensiometers steiler als bei jenen der Querhauptsbewegung. Für den Topcoat sind die Spannungs-Dehnungs-Kurven in Abb. 4.8 dargestellt. Auch bei diesem Material weisen die Kurven basierend auf den Videoextensiometer-Daten eine tendenziell höhere Steigung auf als jene der Querhauptsbewegung.

Die Verlängerung des Probekörpers wurde bei der Querhauptsbewegung über die vertikale Querhauptverschiebung der oberen und unteren Einspannbacken ermittelt, wobei Dehnungsbehinderungen an den Einspannstellen des Prüfkörpers Einfluss nahmen. Dieser Einfluss konnte durch den Einsatz des Videoextensiometers eliminiert werden, da die Ermittlung der Verlängerung des Probekörpers durch die Relativverschiebung zweier am Prüfkörper angebrachter Kontrastmarkierungen erfolgte.

In Abb. 4.9 sind die E-Modulwerte, welche aus den Spannungs-Dehnungsdiagrammen, die einerseits aus der Wegmessung über das Querhaupt, andererseits aus der Aufzeichnung mit dem Videoextensiometer und der 3D-Verformungsanalyse ermittelt wurden, gegenübergestellt. Es war zu erwarten, dass mit zunehmender Belastungsgeschwindigkeit auch der E-Modul ansteigt. Mit Ausnahme der 3D-Verformungsanalyse beim Primer ist dieser Effekt klar erkennbar. Tendenziell lagen die Werte des Videoextensiometers am höchsten, was vor allem beim Primer deutlich erkennbar ist. Da sich durch den Einsatz der 3D-Verformungsanalyse keine signifikanten Vorteile und keine höhere Zuverlässigkeit der Messergebnisse ergaben, wurde für die weiteren Messungen

auf den apparativen Mehraufwand verzichtet und ausschließlich die Auswertungen über das Videoextensiomter durchgeführt.

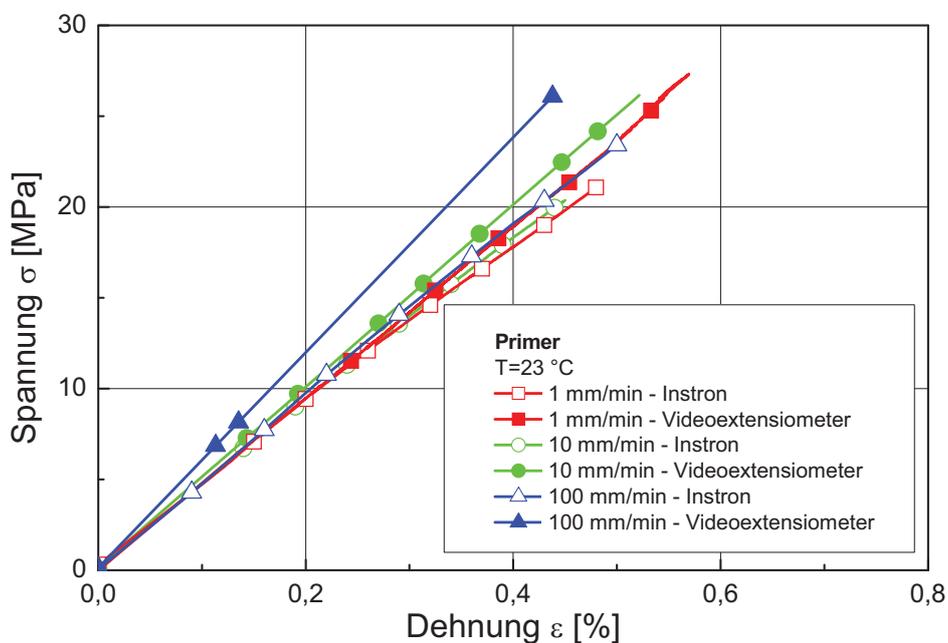


Abb. 4.7: Vergleich der Auswertung der Querhaupts- und der Videoextensiomter-Daten für Primer.

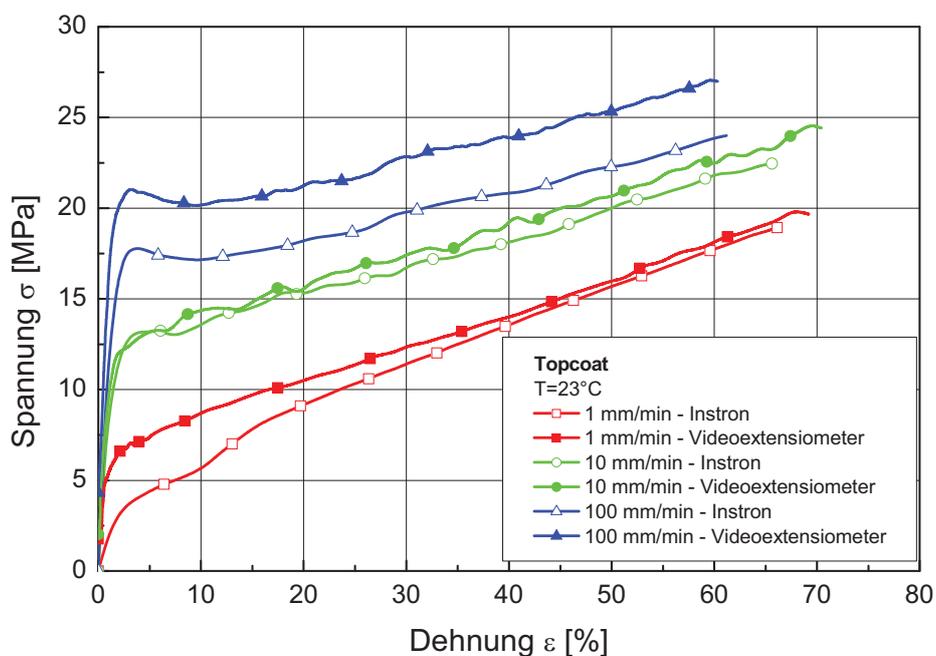


Abb. 4.8: Vergleich der Auswertung der Querhaupts- und der Videoextensiomter-Daten für Topcoat.

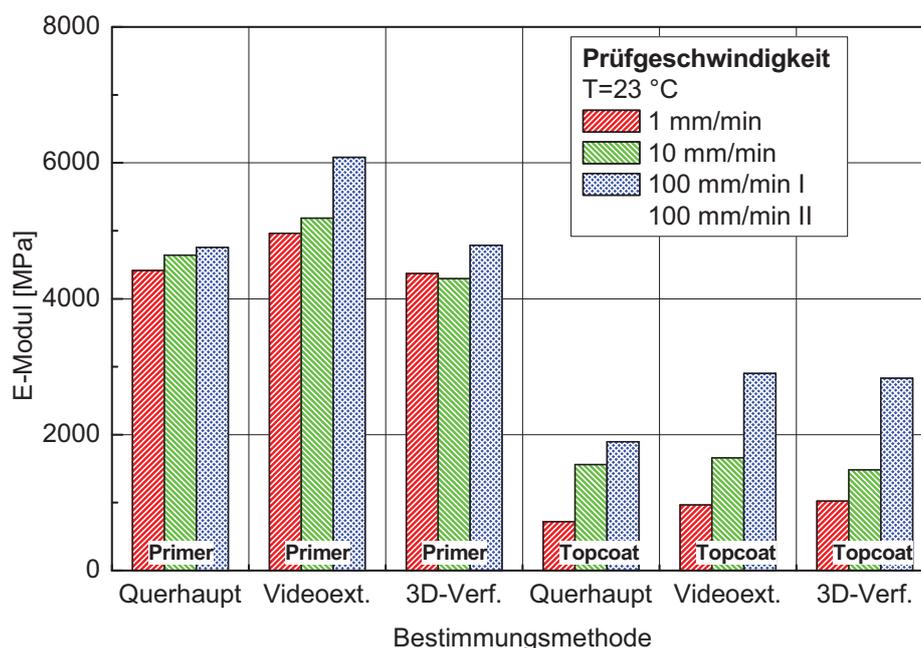


Abb. 4.9: Vergleich der E-Modul-Werte der unterschiedlichen Auswertemethoden Querhaupt, Videoextensiometer und 3D-Verformungsanalyse für Primer und Topcoat.

4.2.2 Schichtdickenprofile der Probekörper

Um eine geeignete Messmethode und reproduzierbare Ergebnisse mit der interferometrischen Schichtdickenmessung zu erhalten, waren Voruntersuchungen nötig, auf die in diesem Abschnitt zuerst eingegangen werden. Im Anschluss folgen dann die Ergebnisse der Schichtdickenmessung der Klarlackfilme des Prüfprogrammes B.

Voruntersuchungen

Bei der Auslotung einer geeigneten Messmethode für die interferometrische Schichtdickenmessung zeigte sich, dass diese Methode ausschließlich für hochtransparente Proben geeignet ist. In Abb. 4.10 sind die Ergebnisse der Voruntersuchungen für eine PE-Folie, für einen Klarlack und den pigmentierten, jedoch semitransparent erscheinenden Primer des Prüfprogrammes B dargestellt.

Das dreidimensionale Schichtdickenprofil für die PE-Folie in Abb. 4.10a zeigt eine relativ glatte Oberfläche mit einer mittleren Dicke von 74,1 μm . Aus dem

Histogramm ist ersichtlich, dass die Messwerte in einem sehr engen Bereich von 72,5 bis 75,2 μm streuen. Der Vergleich mit den Dickenmessungen des Folientasters (74 μm) und dem Einlängvorgang bei der TMA (75 μm) zeigt eine sehr hohe Übereinstimmung der einzelnen Messergebnisse.

In Abb. 4.10b ist die Dickenverteilung des Klarlacks dargestellt, welches ein für Lackfilme typisches raues Dickenprofil mit einem Mittelwert von 23,6 μm bei einer Streuung von 18,2 bis 25,8 μm demonstriert. Das Hauptmaximum liegt in einem vergleichbaren Bereich der Dickenmessungen mit dem Folientaster (26 μm) und Einlängvorgang der TMA (24 μm). Im Histogramm zeigt sich nach einem eindeutigen Maximum ein Streufeld zu höheren Messwerten. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Einstellungen für Qualität und Intensität für diese Messung noch nicht optimiert waren.

In Abb. 4.10c sind das 3D-Schichtdickenprofil und das zugehörige Histogramm für den Primer dargestellt. Dabei ist zu erkennen, dass sowohl im 3D-Schichtdickenprofil als auch im Histogramm keine sinnvollen Ergebnisse zu erzielen sind. Dies ist, trotz der vorhandenen Transparenz des Primers, auf die im Material enthaltenen Pigmente zurückzuführen, die, jedes für sich, als Streuzentrum für das vom Schichtdickensensor einfallende Licht wirken und dadurch nur ein diffuses Reflexionssignal aufgenommen werden kann. Diese Erkenntnis deckt sich mit den Herstellerangaben von FRT (Fries Research & Technology GmbH, Bergisch Gladbach, D), wonach eine interferometrische Schichtdickenmessung ausschließlich bei transparenten Filmen möglich ist.

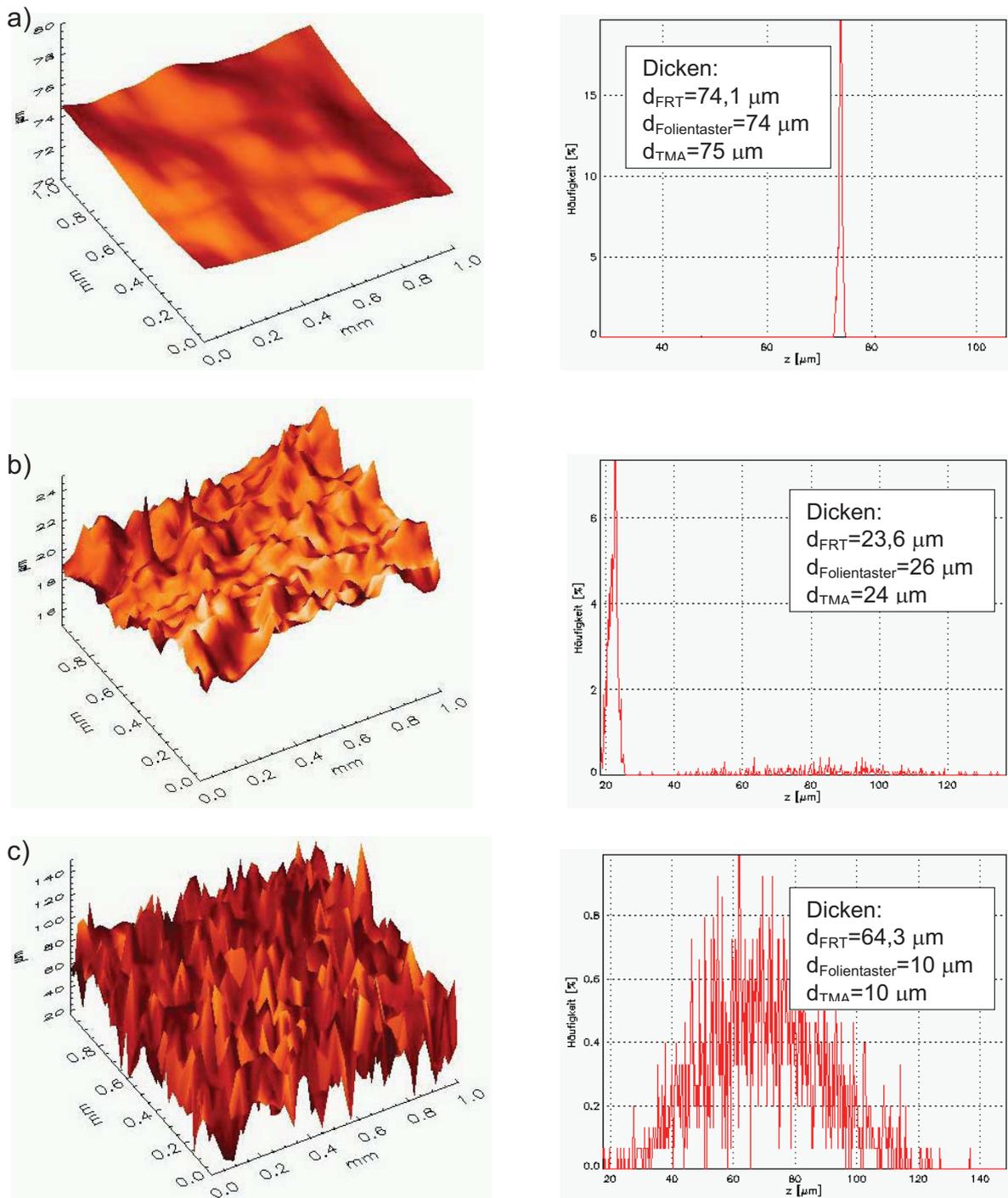


Abb. 4.10: 3D-Schichtdickenprofil und Histogramm unterschiedlicher Folien:

- a) PE-Folie
- b) Klarlackauszug CQ36-057D
- c) Primer

(Durchschnittsdicken: d_{FRT} : interferometrische Schichtdickenmessung, $d_{\text{Folientaster}}$: Folientaster, d_{TMA} : Einlängvorgang TMA).

Schichtdickenmessung an Klarlackfilmen des Prüfprogrammes B

In Abb. 4.11 a) bis d) sind die 3D-Schichtdickenprofile für ausgewählte Segmente der Materialien Midcoat-hard sowie drei unterschiedliche Vernetzungen von Midcoat-flexible dargestellt. Die Pfeilrichtung zeigt dabei in die Richtung des Rakelvorganges. Die durchschnittliche Schichtdicke liegt in einem Bereich von $23,48 \mu\text{m}$ beim Midcoat-flexible untervernetzt und $24,91 \mu\text{m}$ beim Midcoat-flexible übervernetzt. Die für Lackfilme typische ausgeprägte Welligkeit im Dickenprofil ist gut zu erkennen. Allerdings sind keine signifikanten Unterschiede in der Welligkeit der unterschiedlichen Lackfilme feststellbar. Die „Gebirgszüge“ verlaufen tendenziell in Rakelrichtung.

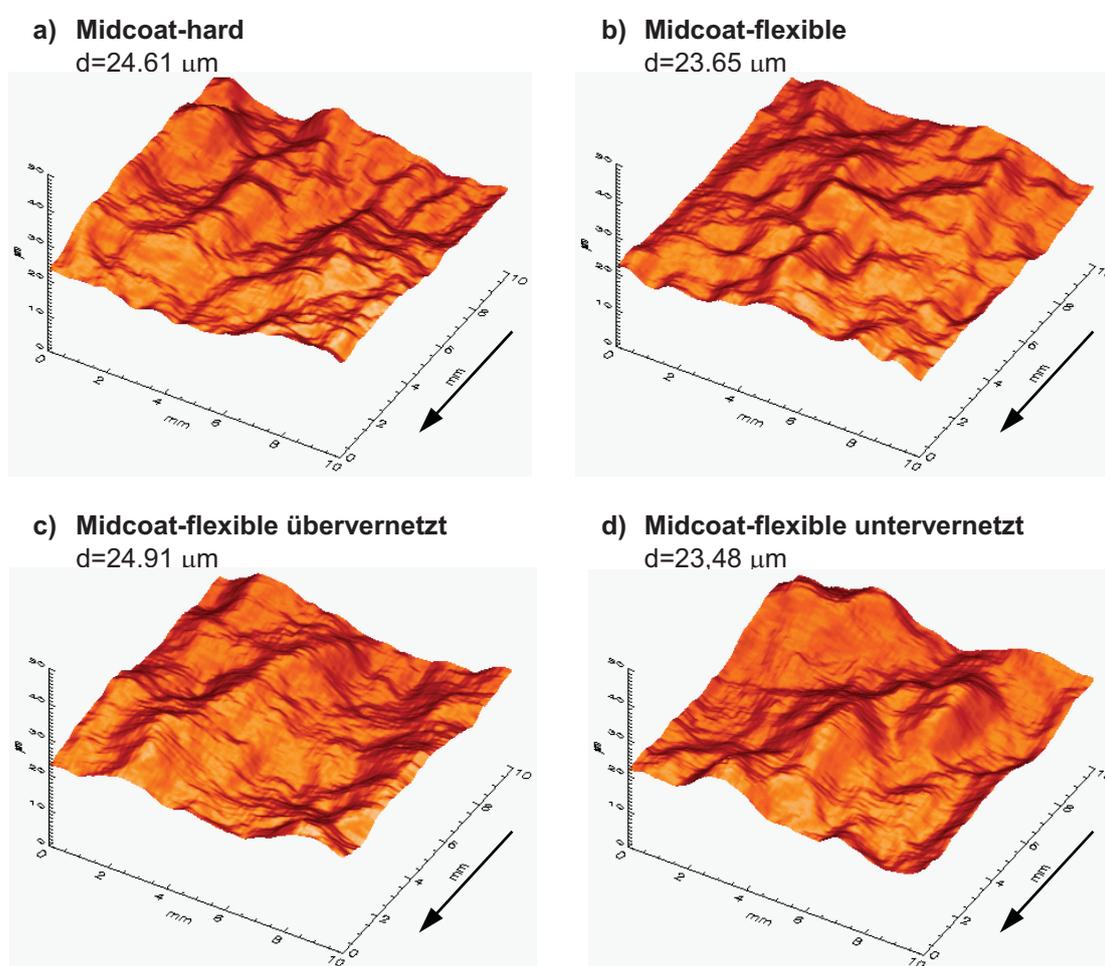


Abb. 4.11: 3D-Schichtdickenprofile der Klarlacke:

- Midcoat-hard
- Midcoat-flexible
- Midcoat-flexible übervernetzt
- Midcoat-flexible untervernetzt; der Pfeil kennzeichnet die Rakelrichtung

Nach der interferometrischen Schichtdickenmessung wurden die Probekörper im monotonen Zugversuch bis zum Bruch gedehnt. Durch Ausmessen der Bruchstelle wurde überprüft, ob das Versagen des Probekörpers tatsächlich in jenem Segment mit der geringsten durchschnittlichen Dicke auftrat. Die Ergebnisse zeigten, dass eine Bruchvorhersage aufgrund der geringsten durchschnittlichen Dicke des Segments nicht möglich war und sich die tatsächliche Bruchstellen statistisch über die Probekörper verteilten, was auf die starke Welligkeit der Materialien zurückzuführen ist. Eine tabellarische Zusammenstellung der Schichtdickenmessung ist in Anhang A angeführt.

Ein erkennbarer Zusammenhang zwischen den Ergebnissen der Schichtdickenmessung und den Bruchstellen beim Zugversuch war nur in Ausnahmefällen möglich. In Abb. 4.12 ist ein Beispiel eines Probekörpers vom Material Midcoat-flexible untervernetzt dargestellt, bei dem die einzelnen Profilsegmente so aneinandergesetzt sind, dass sie die gesamte freie Einspannlänge von 80 mm und die Welligkeit über die gesamte Probenlänge gut demonstrieren. In der rechten Seite des Segments Q_2 befand sich eine Inhomogenität, die eine lokale Erhöhung im Profil mit einem Durchmesser von etwa 0,5 mm darstellte, durch welche der Bruch der Probe führte.

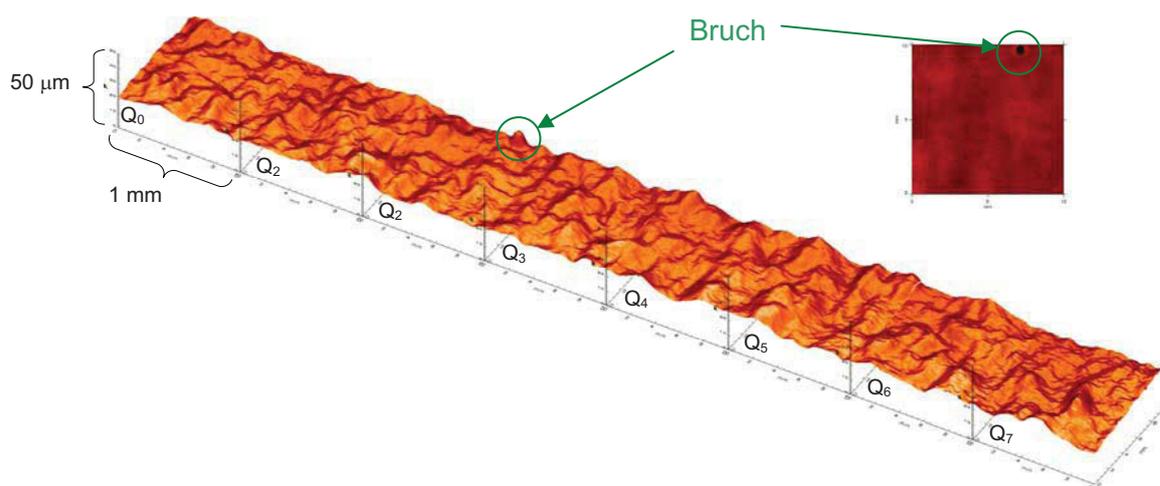


Abb. 4.12: Schichtdickenprofil eines Probekörpers vom Material Midcoat-flexible untervernetzt. Im Zugversuch trat der Bruch, ausgehend von der erkennbaren Inhomogenität, in Segment Q_2 auf.

4.2.3 Thermomechanische Eigenschaften

Nachfolgend sind die Ergebnisse der mit der DMA und TMA ermittelten thermomechanischen Eigenschaften der Materialien des Prüfprogrammes B aufgeführt. Zuerst werden die Speichermoduln E' , die Verlustfaktoren $\tan\delta$, die Glasübergangstemperaturen T_G sowie die Eindringtiefen und die Eindringtiefendifferenz der Einschichtlacke beschrieben und anschließend mit den Ergebnissen der Zweischichtlacksysteme gegenübergestellt.

Einschichtsysteme

Die Ergebnisse für Speichermodul E' und Verlustfaktor $\tan\delta$ für die Einschichtsysteme der Lackfilme des Prüfprogrammes B sind in Abb. 4.13 dargestellt. Die Materialien Primer und Midcoat-hard konnten aufgrund ihrer hohen Sprödigkeit nicht mit der DMA vermessen werden. Eine Auflistung relevanter Kennwerte ist in Tabelle 4.3 gegeben.

Für den Topcoat lagen die Glasübergangstemperatur bei 49 °C und das Maximum des Verlustfaktors bei 1. Beim Material Midcoat-flexible wurden drei unterschiedliche Vernetzungsvarianten untersucht, deren Glasübergangstemperaturen im Bereich zwischen 57,9 und 58,7 °C lagen und somit nahezu identische Werte zeigten, ebenso wie die Verlustfaktoren von 0,7 bis 0,8. Der Verlauf des Speichermoduls deckte sich für alle drei Vernetzungsvarianten, wobei der Speichermodul bei 25 °C zwischen 1630 und 2150 MPa streute. Im gummielastischen Bereich betrug der Speichermodul für alle Vernetzungsvarianten 14 MPa.

Beim unpigmentierten Midcoat-flexible wurde entsprechend Gleichung 2.4 die mittlere Molmasse zwischen den Vernetzungsstellen M_C und die Vernetzungsdichte v_e ermittelt, wobei sich für M_C ein Wert von 885 g/mol und für v_e ein Wert von $136 \times 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$ ergaben. Diese Ergebnisse kennzeichnen im Vergleich zum Klarlackauszug des Prüfprogrammes A und den in Frank, 2006 ermittelten Werten eine relativ hohe Vernetzungsdichte. Aus den DMA-Ergebnissen war kein Unterschied in der Vernetzung der drei unterschiedlichen Vernetzungsvarianten des Midcoat-flexible ableitbar.

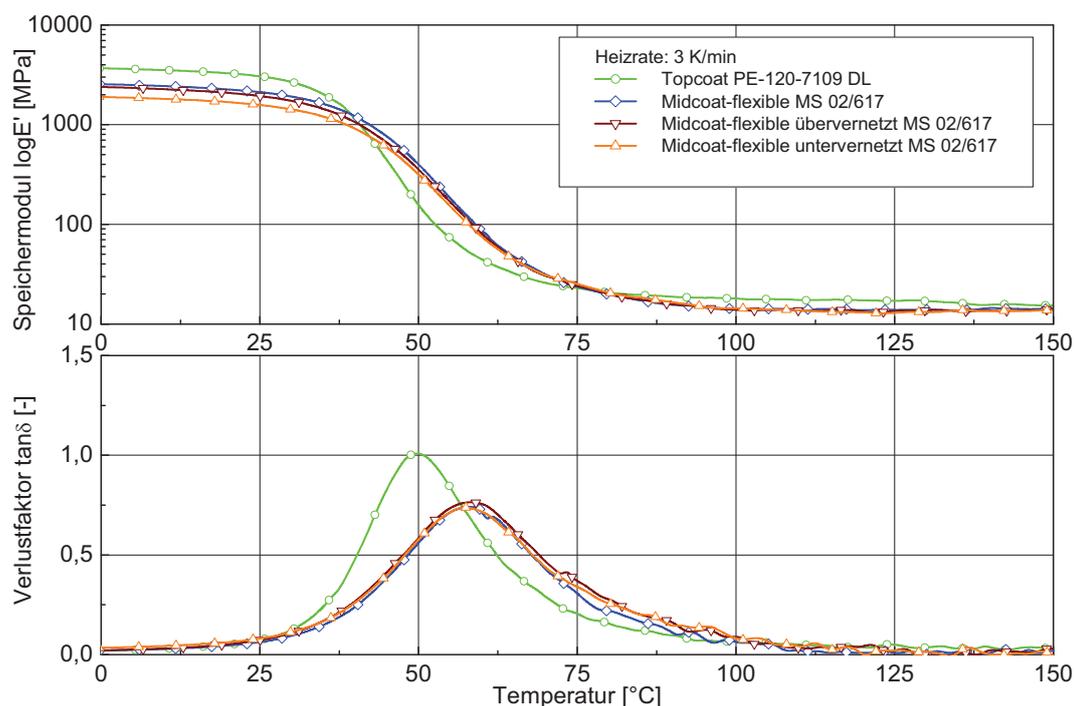


Abb. 4.13: Speichermodul E' und Verlustfaktor $\tan\delta$ für die Einschichtlackssysteme des Prüfprogrammes B.

In Abb. 4.14 sind die Eindringtiefe und die Eindringtiefendifferenz aus der TMA für die Einschichtlackssysteme des Prüfprogrammes B dargestellt. Für den Primer wurde eine Glasübergangstemperatur von 52 °C und für den Midcoat-hard von 50 °C ermittelt. Für die weicheren Materialien Topcoat und die unterschiedlich vernetzten Midcoat-flexible war keine eindeutige Glasübergangstemperatur aus der TMA abzuleiten. Ergebnisse in Frank, 2006 zeigten, dass die Glasübergangstemperaturen für dasselbe Material bei Ermittlung mit der TMA um bis zu mehr als 20 °C unterhalb den Ergebnissen der DMA lagen.

Aus der Eindringtiefe wurde der unterschiedliche Widerstand gegen das Eindringen des Penetrationsstempels dargestellt. Beim Midcoat-flexible übervernetzt war die geringere Eindringtiefe gegenüber dem Midcoat-flexible gut erkennbar. Analog dazu zeigte das Material Midcoat-flexible untervernetzt eine höhere Eindringtiefe.

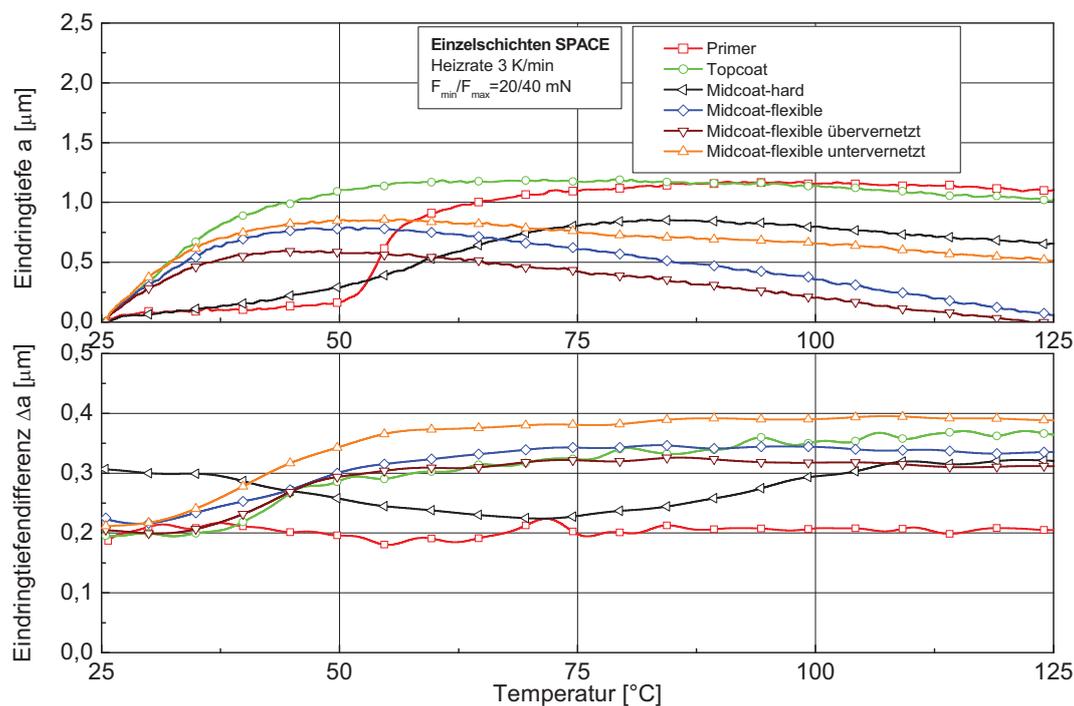


Abb. 4.14: Eindringtiefe und Eindringtiefendifferenz für die Einschichtlackssysteme des Prüfprogrammes B.

Tabelle 4.3: Zusammenfassung der DMA- und TMA-Ergebnisse für Einschichtlackssysteme des Prüfprogrammes B.

Lackvariation	$T_G(\text{TMA})$ [°C]	$T_G(\tan\delta_{\max})$ [°C]	$\tan\delta_{\max}$ [-]	$E'_{(25^\circ\text{C})}$ [MPa]	E'_{\min} [MPa]
Primer	52,0 ^{*)}	-	-	-	-
Topcoat	-	49,3	1,01	3066	18
Midcoat-hard	50,1 ^{*)}	-	-	-	-
Midcoat-flexible	-	58,0	0,74	2146	14
Midcoat-flexible übervernetzt	-	58,7	0,77	1992	14
Midcoat-flexible untervernetzt	-	57,9	0,73	1629	14

^{*)} Die Glasübergangstemperatur aus der TMA liegt um bis zu mehr als 20 °C unterhalb den Werten der DMA (Frank, 2006)

Zweischichtsysteme

In Abb. 4.15 sind der Speichermodul E' und der Verlustfaktor $\tan\delta$ für das Zweischichtsystem Primer/Midcoat-hard dargestellt. Eine Auflistung relevanter Kennwerte für die Zweischichtsysteme ist in Tabelle 4.4 gegeben. Die Vermessung des Zweischichtsystems Primer/Midcoat-flexible konnte trotz der Kombination hart-weich nicht mit der DMA durchgeführt werden, da diese Proben während der Messung brachen.

Im Verlauf des Verlustfaktors waren zwei Maxima bei 64 und 105 °C erkennbar, wobei das erste Maximum durch den Primer, das zweite durch den Midcoat-hard dominiert wurde. Auffallend war, dass der durch den Midcoat-hard verursachte Peak mit 105 °C deutlich oberhalb des mittels TMA ermittelten T_G -Werts von ca. 50 °C lag. In der Literatur finden sich zu diesem Phänomen keine Angaben. Der Speichermodul bei 25 °C betrug 3400 MPa, der minimale Speichermodul im gummielastischen Bereich 53 MPa, wobei das Zweischichtsystem eine langsame Abnahme des Speichermoduls mit zunehmender Temperatur bewirkte. Die 1000 MPa-Grenze lag beim Primer/Midcoat-hard bei etwa 74 °C.

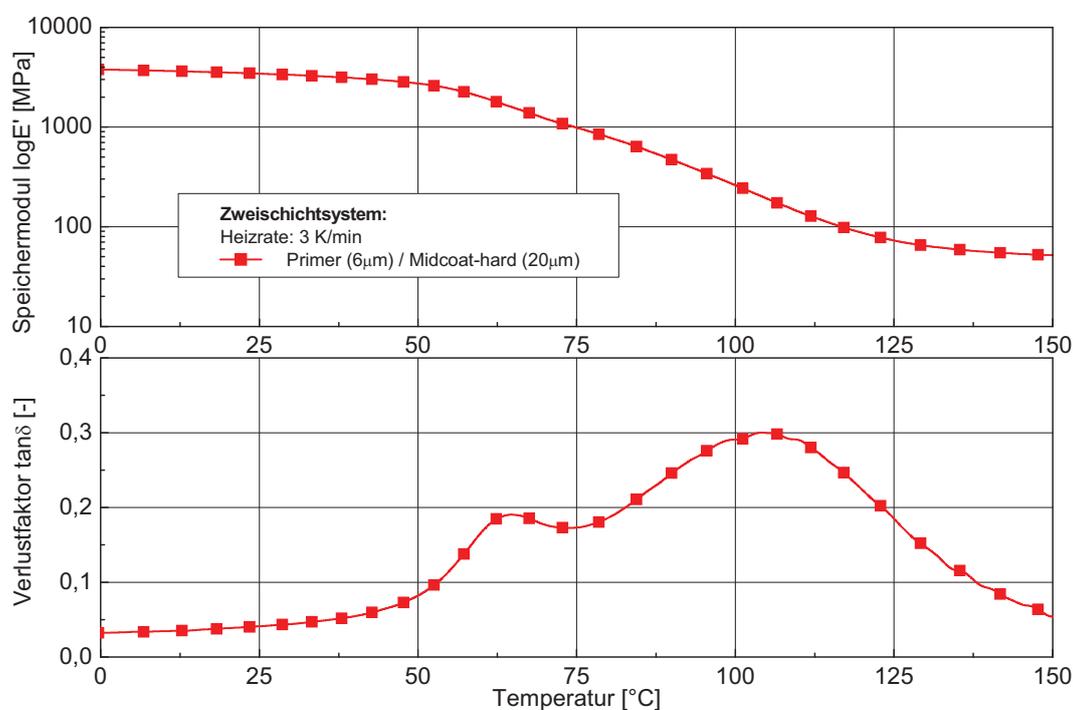


Abb. 4.15: Speichermodul E' und Verlustfaktor $\tan\delta$ für das Zweischichtsystem Primer/Midcoat-hard.

In Abb. 4.16 sind die Eindringtiefe und die Eindringtiefendifferenz für die Zweischichtsysteme Primer/Midcoat-hard und Primer/Midcoat-flexible dargestellt. Bei der Kombination Primer/Midcoat-hard war zu erkennen, dass etwas oberhalb 50 °C die Eindringtiefe deutlich zunahm, was auf den Primer zurückzuführen war. Der deutlich flachere Erweichungsbereich des Midcoat-hard bewirkte eine weitere geringe Zunahme der Eindringtiefe bis etwa 90 °C. Im Zweischichtsystem Primer/Midcoat-flexible beruhte die Eindringtiefe bis zu Temperaturen von ca. 50 °C auf dem Glasübergang des Midcoat-flexible. Oberhalb von 50 °C nahm die Eindringtiefe aufgrund des Glasübergangs des Primers zu.

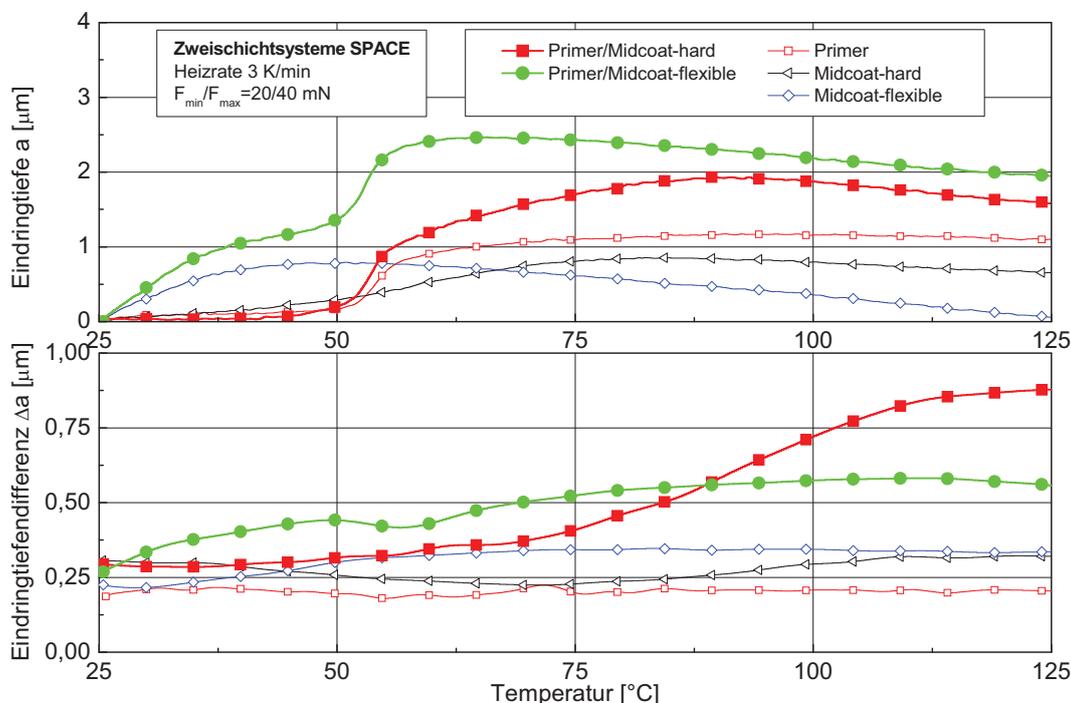


Abb. 4.16: Gegenüberstellung der Eindringtiefe und Eindringtiefendifferenz der Zweischichtsysteme Primer/Midcoat-hard und Primer/Midcoat-flexible mit den Einzelschichten.

Für die Zweischichtsysteme Topcoat mit Midcoat-hard bzw. Topcoat mit Midcoat-flexible sind der Speichermodul und der Verlustfaktor in Abb. 4.17 und Abb. 4.18 dargestellt. Der Speichermodul bei 25 °C für die Kombination Topcoat/ Midcoat-hard betrug 3066 MPa. Der minimale Speichermodul im gummielastischen Bereich lag bei 59 MPa, wobei aus dem Kurvenverlauf erkennbar ist, dass eine weitere Abnahme dieses Wertes bei Temperaturen oberhalb 150 °C zu erwarten

ist. Die Verringerung des Speichermoduls wurde durch den Midcoat-hard verzögert und fiel erst bei ca. 60 °C unter einen Wert von 1000 MPa. Die zwei Maxima im Verlustfaktor lagen bei 41 und 123 °C, wobei das erste Maximum durch den Topcoat, das zweite durch den Midcoat-hard dominiert wurde. Wie bereits bei der Zweischichtkombination Primer/Midcoat-hard zeigte sich, dass der durch den Midcoat-hard verursachte Peak deutlich über dem aus der TMA ermittelten T_G -Wert von ca. 50 °C lag.

Bei der Kombination Topcoat/Midcoat-flexible betrug der Speichermodul bei 25 °C 2600 MPa; im gummielastischen Bereich lag der Speichermodul bei 18 MPa. Der Erweichungsbereich mit dem Abfall des Moduls wurde durch die Zweischichtkombination wiederum vergrößert, jedoch in deutlich geringerem Ausmaß als bei der Kombination Topcoat/Midcoat-hard. Die 1000 MPa-Grenze wurde beim Topcoat/Midcoat-flexible bereits bei ca. 43 °C erreicht. Die zwei Maxima im Verlauf des Verlustfaktors lagen bei 53 und 90 °C, wobei das erste Maximum durch den Topcoat, das zweite durch den Midcoat-flexible dominiert wurde.

In Abb. 4.19 sind die Eindringtiefe und die Eindringtiefendifferenz für die Variation des Topcoat mit Midcoat-hard bzw. Midcoat-flexible dargestellt. Die Eindringtiefen zeigten einen gleichmäßig ansteigenden Verlauf ohne markante Übergänge. Die Eindringtiefe der Kombination Topcoat/Midcoat-hard war deutlich geringer als jene der Kombination Topcoat/Midcoat-flexible.

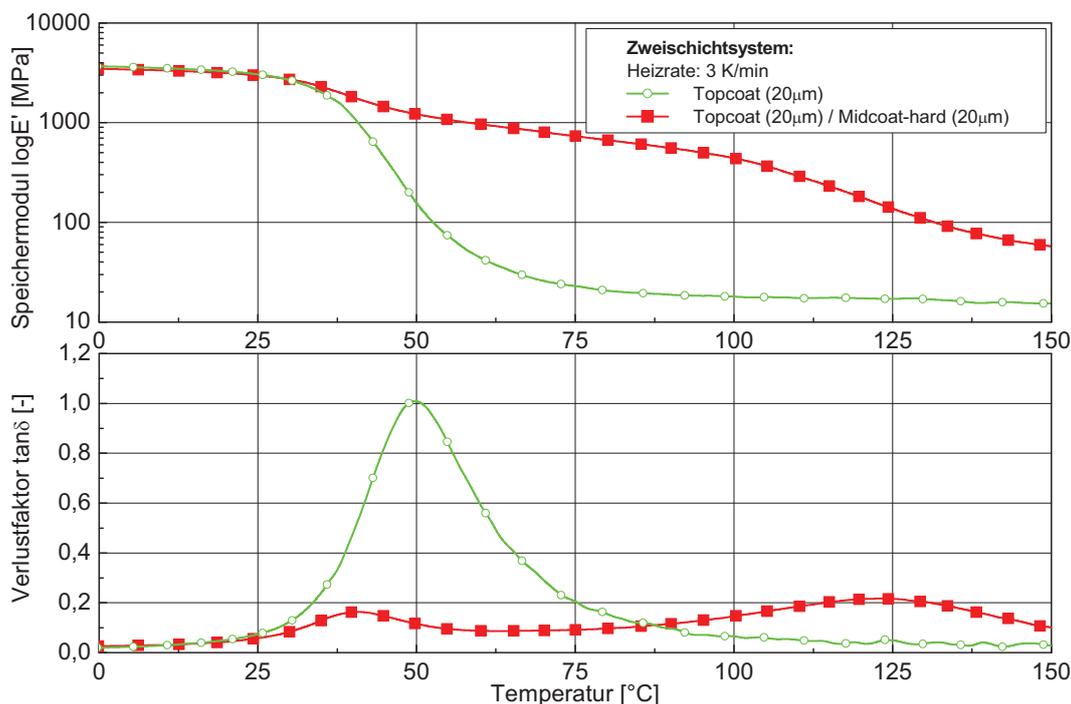


Abb. 4.17: Gegenüberstellung des Speichermoduls E' und Verlustfaktors $\tan\delta$ des Zweischichtsystems Topcoat/Midcoat-hard mit der Einzelschicht des Topcoats.

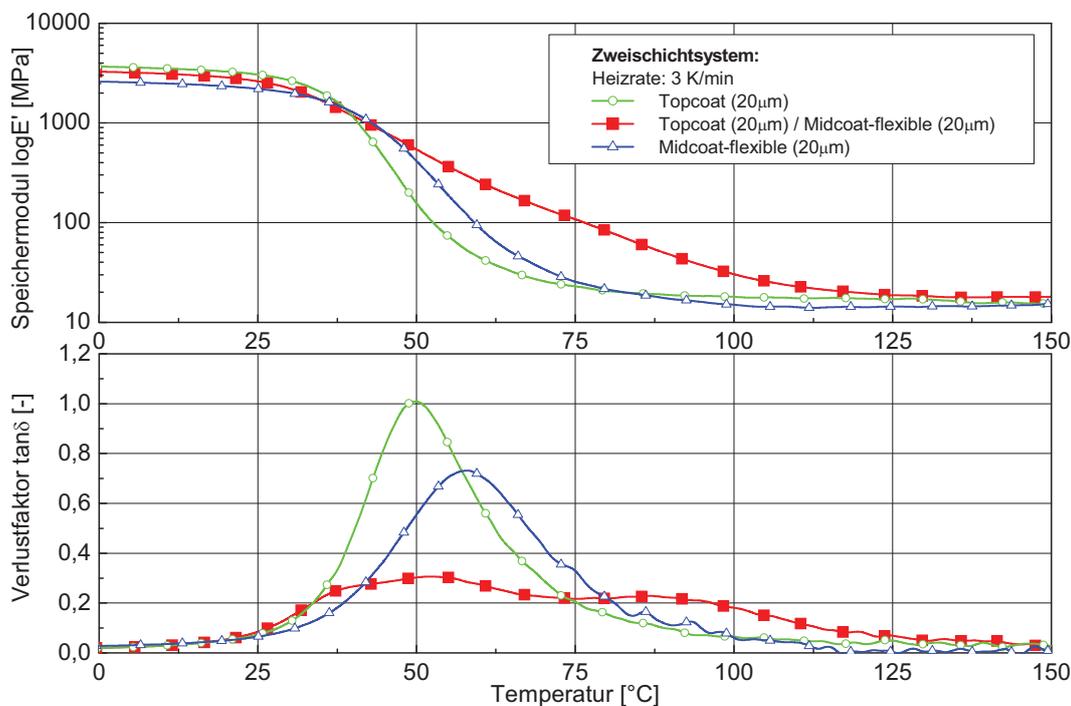


Abb. 4.18: Gegenüberstellung des Speichermoduls E' und Verlustfaktors $\tan\delta$ des Zweischichtsystems Topcoat/Midcoat-flexible mit den Einzelschichten.

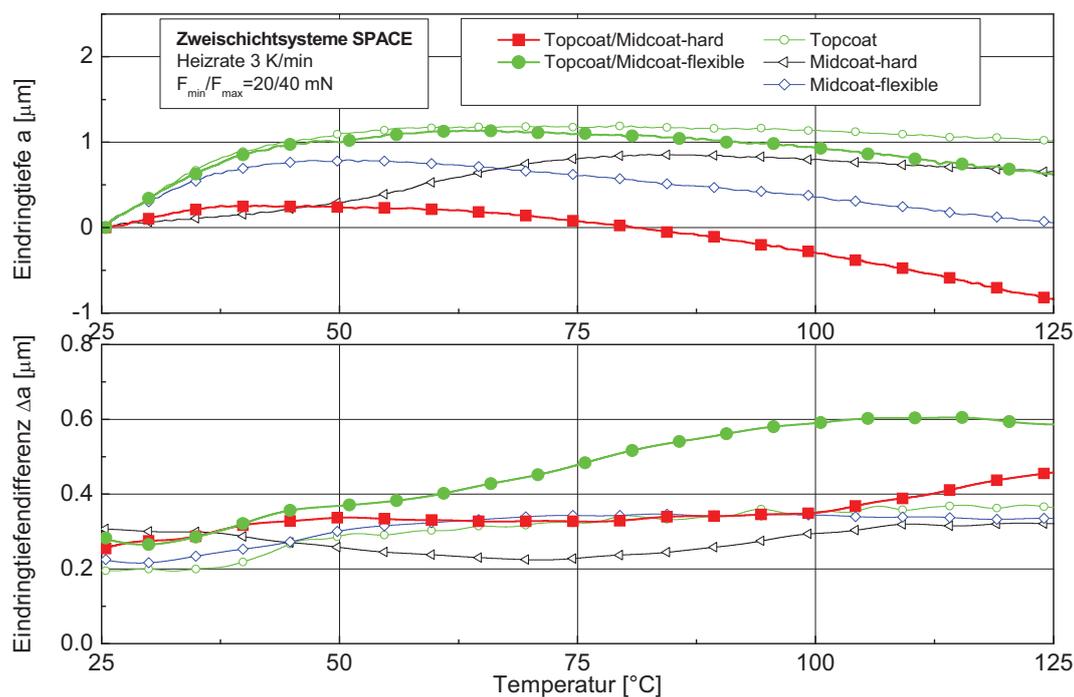


Abb. 4.19: Gegenüberstellung der Eindringtiefe und Eindringtiefendifferenz der Zweischichtsysteme Topcoat/Midcoat-hard und Topcoat/Midcoat-flexible mit den Einzelschichten.

Tabelle 4.4: Zusammenfassung der DMA-Ergebnisse für Zweischichtlackssysteme des Prüfprogrammes B.

Lackvariation	$T_G(\tan\delta_{\max})_1$ [°C]	$T_G(\tan\delta_{\max})_2$ [°C]	$\tan\delta_{\max}$ [-]	$E'_{(25^\circ\text{C})}$ [MPa]	E'_{\min} [MPa]
Primer/Midcoat-hard	64,2	105,2	0,30	3438	53
Primer/Midcoat-flexible	-	-	-	-	-
Topcoat/Midcoat-hard	40,6	122,8	0,22	3066	59
Topcoat/Midcoat-flexible	52,7	90,2	0,31	2635	18

4.2.4 Mechanische Kurzzeiteigenschaften

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der Zugversuche für die Ein- und Zweischichtlacksysteme des Prüfprogrammes B dargestellt. Um einen höheren Detaillierungsgrad zu erreichen wurden die Prüfungen bei Raumtemperatur mit unterschiedlichen Belastungsgeschwindigkeiten von 1, 10 und 100 mm/min durchgeführt. Für die Auswertung der Spannungs-Dehnungs-Diagramme ist für jedes Material eine repräsentative Messung dargestellt. Zusätzlich ist für markante Punkte wie Bruchspannung und Fließgrenze die aus fünf Einzelmessungen ermittelte Streuung der Spannungs- und Dehnungswerte dargestellt.

Im Nachfolgenden werden zuerst die ermittelten mechanischen Kennwerte der Einschichtlacksysteme präsentiert. Anschließend erfolgt eine Gegenüberstellung mit den Zweischichtlacksystemen. Für den Topcoat wird abschließend die aus dem Be- und Entlastungsversuch bestimmte elastische Verzerrungsenergie, beschrieben und diskutiert.

Einschichtsysteme

In den Abbildungen (Abb. 4.20 bis Abb. 4.23) sind die mechanischen Eigenschaften der Einschichtlacksysteme abgebildet. Eine Auflistung der ermittelten mechanischen Kennwerte ist in Tabelle 4.5 gegeben. Das Spannungs-Dehnungs-Diagramm des Primers verdeutlicht ein sprödes Werkstoffverhalten (Abb. 4.20). Die Bruchdehnung lag bei einer Prüfgeschwindigkeit von 1 mm/min bei 0,53 % und mit 100 mm/min bei 0,43 %. Für die Bruchspannung ergaben sich unabhängig von der Prüfgeschwindigkeit Werte von ca. 26 MPa. Der E-Modul stieg von 5000 MPa bei 1 mm/min auf 6000 MPa bei 100 mm/min.

Der Topcoat (Abb. 4.21) besaß ein sehr duktileres Materialverhalten mit einer Bruchdehnung von etwa 65 % für alle Geschwindigkeiten und einer Bruchspannung von 21 MPa bei 1 mm/min und 27 MPa bei 100 mm/min. Die Fließspannung lag zwischen 7 MPa bei 1 mm/min und 20 MPa bei 100 mm/min, wobei sich bei den Prüfgeschwindigkeiten 10 und 100 mm/min ein deutliches Kurvenmaximum, verbunden mit einer Einschnürung zeigte. Der E-Modul des Topcoats betrug 970 MPa bei 1 mm/min und steigt auf 2900 MPa bei 100 mm/min. Bei Betrachtung der Streubalken erkennt man, dass bei der Fließgrenze die

Streuung in der Spannung überwog, während bei der Bruchgrenze die Streuung der Dehnungswerte dominierte.

In Abb. 4.22 sind die Ergebnisse des Midcoat-hard dargestellt. Das Material zeigte mit einer Bruchdehnung von 0,75 % und einer Bruchspannung von 18 MPa bei 1 mm/min und einer Bruchdehnung von 0,39 % bei einer Bruchspannung von 16 MPa ein sehr sprödes Materialverhalten. Der E-Modul stieg von 2300 MPa bei 1 mm/min auf 4300 MPa bei 100 mm/min.

Die Spannungs-Dehnungs-Diagramme für den Midcoat-flexible sind in Abb. 4.23 dargestellt und demonstrieren ein sehr duktileres Materialverhalten. Die Bruchdehnung bei 1 mm/min lag bei 35 % und sank auf 30 % bei 100 mm/min. Dabei stieg die Bruchspannung mit zunehmender Geschwindigkeit von 12 auf 20 MPa. Die Fließgrenze lag zwischen 4,4 % Dehnung und 4 MPa Spannung bei 1 mm/min und 5,7 % und 15 MPa bei 100 mm/min. Der E-Modul stieg mit zunehmender Geschwindigkeit von 260 auf 1100 MPa. Bei der Fließgrenze streuten die Werte bei 1 mm/min eher in der Dehnung, bei den schnelleren Belastungen in der Spannung.

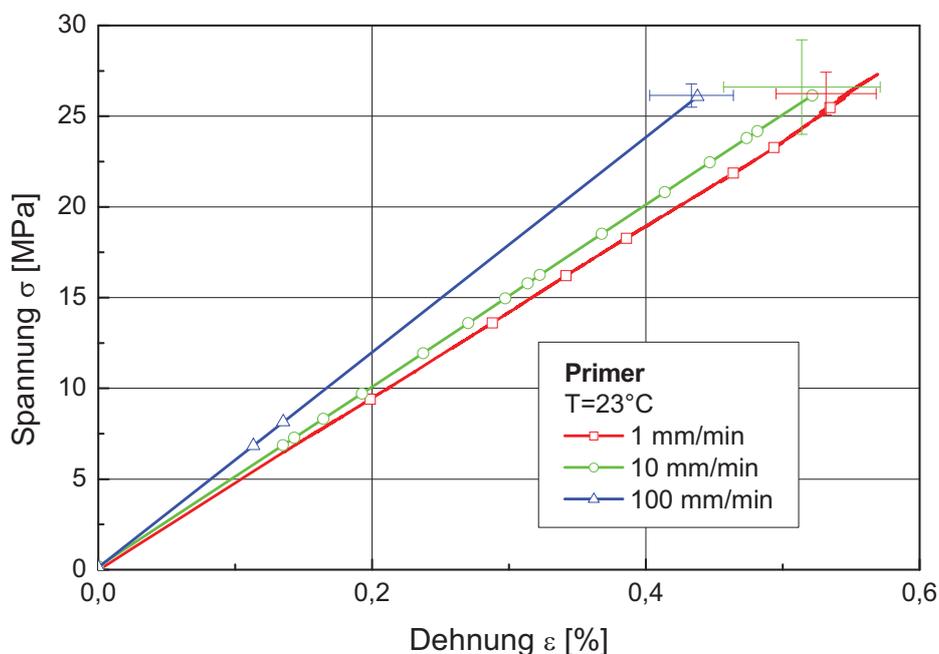


Abb. 4.20: Spannungs-Dehnungs-Diagramme des Primer für die Prüfgeschwindigkeiten von 1, 10 und 100 mm/min bei Raumtemperatur.

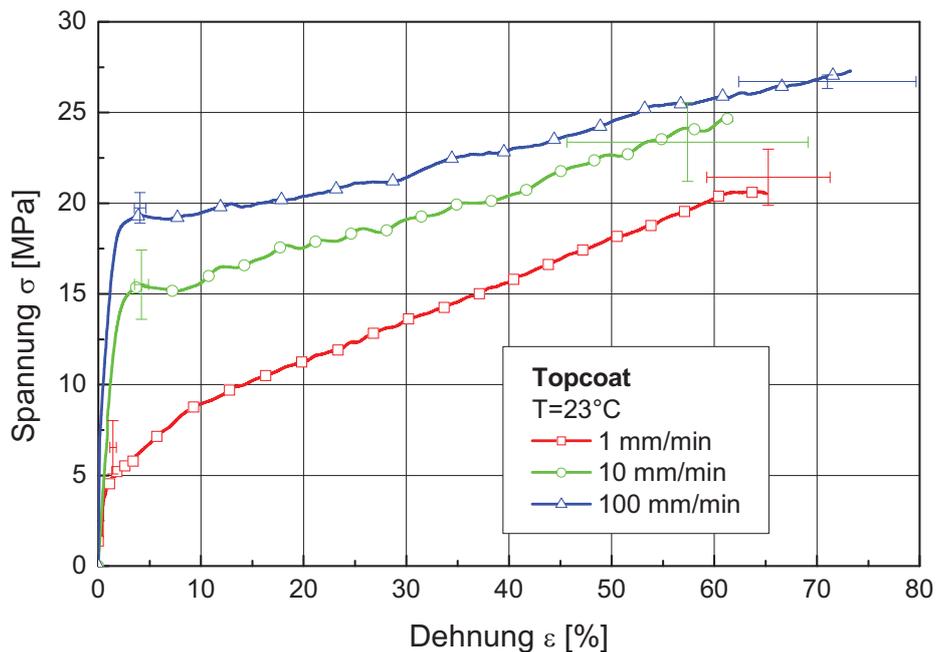


Abb. 4.21: Spannungs-Dehnungs-Diagramme des Topcoat für die Prüfgeschwindigkeiten von 1, 10 und 100 mm/min bei Raumtemperatur.

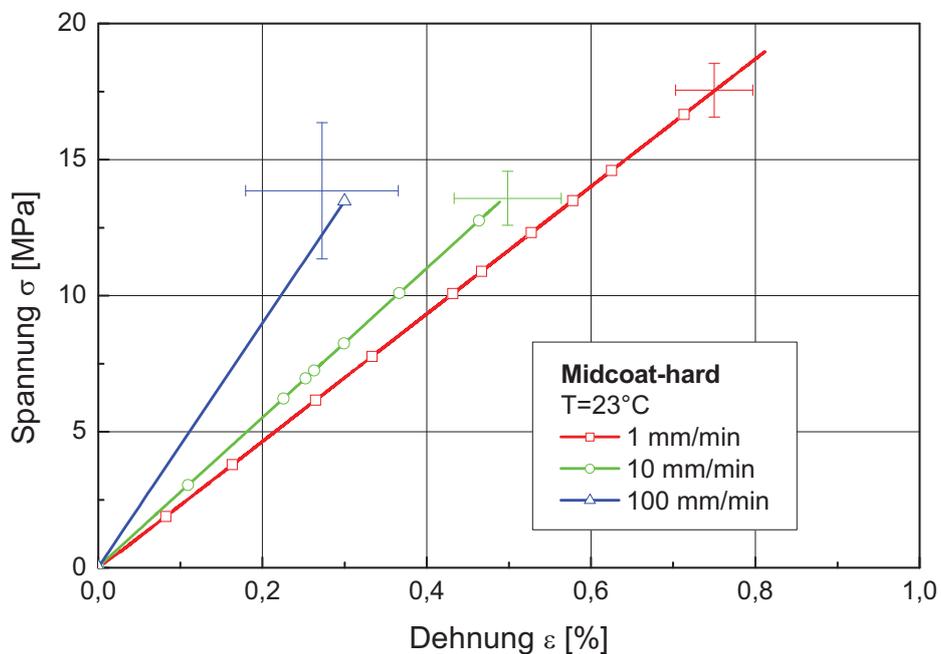


Abb. 4.22: Spannungs-Dehnungs-Diagramme des Midcoat-hard für die Prüfgeschwindigkeiten von 1, 10 und 100 mm/min bei Raumtemperatur.

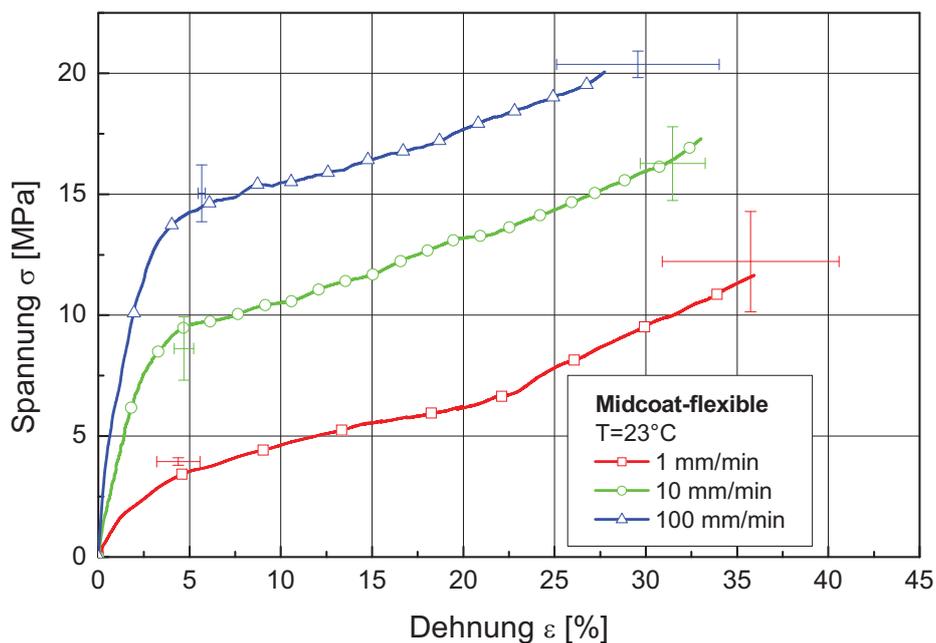


Abb. 4.23: Spannungs-Dehnungs-Diagramme des Midcoat-flexible für Prüfgeschwindigkeiten von 1, 10 und 100 mm/min bei Raumtemperatur.

Tabelle 4.5: Zusammenfassung der mechanischen Kennwerte für Proben des Prüfprogrammes B, ermittelt aus dem Zugversuch mit unterschiedlichen Prüfgeschwindigkeiten.

Einschichtsystem		E	σ_B	ε_B	σ_y^{\max}	ε_y^{\max}
		[MPa]	[MPa]	[%]	[MPa]	[%]
Primer CP-009-0050	1 mm/min	4965	26,25	0,53	-	-
	10 mm/min	5185	26,61	0,51	-	-
	100 mm/min	6080	26,14	0,43	-	-
Topcoat PE-120-7109 DL	1 mm/min	965	21,43	65,27	6,55	1,44
	10 mm/min	1658	23,37	57,39	15,51	4,21
	100 mm/min	2900	26,70	71,02	19,75	4,07
Midcoat-hard MS 02/616	1 mm/min	2337	17,55	0,75	-	-
	10 mm/min	2752	13,58	0,50	-	-
	100 mm/min	4274	15,62	0,39	-	-
Midcoat-flexible MS 02/617	1 mm/min	263	12,22	35,74	3,95	4,38
	10 mm/min	542	16,27	31,47	8,62	4,69
	100 mm/min	1120	20,37	29,56	15,04	5,66

Beim UV-vernetzten Midcoat-flexible wurden drei Vernetzungs-Variationen untersucht. Der Midcoat-flexible untervernetzt durchlief die UV-Station einmal, der Midcoat-flexible zweimal und der Midcoat-flexible übervernetzt dreimal. Die E-Modul-Werte, ermittelt aus den Zugversuchen mit den Prüfgeschwindigkeiten 1, 10 und 100 mm/min, sind in Abb. 4.24 gegenübergestellt. Dabei wiesen die Modulwerte nur geringe Unterschiede auf. Tendenziell waren die Werte für den E-Modul beim übervernetzten Material höher, während die erwarteten niedrigeren Modulwerte beim untervernetzten nicht feststellbar waren.

In Tabelle 4.6 sind die mechanischen Kennwerte der unterschiedlichen Midcoat-flexible-Typen zusammengefasst. Die Ergebnisse zeigen, dass bei den Kennwerten keine signifikanten Unterschiede zu erkennen waren, die auf den Einfluss unterschiedlicher Vernetzung zurückzuführen sind. Unter Berücksichtigung der DMA-Ergebnisse (siehe Kapitel 4.2.3) lässt sich folgern, dass das Material mit der Bezeichnung Midcoat-flexible untervernetzt bereits vollständig ausgehärtet war und eine weitere UV-Vernetzung des Materials nur marginale Unterschiede mit statistischen Abweichungen mit sich brachte.

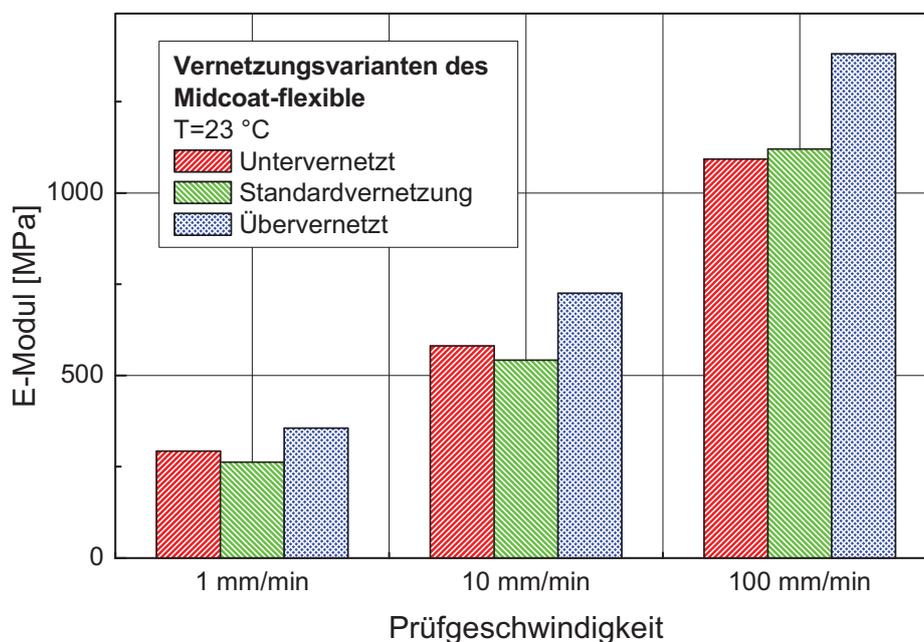


Abb. 4.24: E-Modul-Werte für die Vernetzungsvarianten des Midcoat-flexible bei den Prüfgeschwindigkeiten 1, 10 und 100 mm/min.

Tabelle 4.6: Zusammenfassung der mechanischen Kennwerte für verschiedene Vernetzungsvarianten des Midcoat-flexible für unterschiedliche Prüfgeschwindigkeiten.

Vernetzungsvarianten Midcoat-flexible		E [MPa]	σ_B [MPa]	ε_B [%]	σ_y^{\max} [MPa]	ε_y^{\max} [%]
untervernetzt	1 mm/min	293	12,16	35,54	3,85	3,54
	10 mm/min	581	14,69	30,93	7,80	4,82
	100 mm/min	1093	19,72	23,62	16,91	6,80
standard	1 mm/min	263	12,22	35,74	3,95	4,38
	10 mm/min	542	16,27	31,47	8,62	4,69
	100 mm/min	1120	20,37	29,56	15,04	5,66
übervernetzt	1 mm/min	356	13,39	35,76	4,74	4,64
	10 mm/min	725	14,69	25,28	9,75	5,36
	100 mm/min	1381	20,40	18,66	19,06	5,62

Zweischichtsysteme

In den Abbildungen (Abb. 4.25 bis Abb. 4.34) sind die mechanischen Eigenschaften der Zweischichtlacksysteme abgebildet. Eine Auflistung der ermittelten mechanischen Kennwerte ist in Tabelle 4.7 gegeben. Das in Abb. 4.25 gezeigte Spannungs-Dehnungs-Diagramm für das Zweischichtsystem Primer/Midcoat-hard bei verschiedenen Prüfgeschwindigkeiten verdeutlicht ein sehr sprödes Verhalten mit Bruchdehnungen von 0,7 % bei 1 mm/min und 0,3 % bei 100 mm/min. Die Bruchspannung von ca. 21 MPa bei 1 und 10 mm/min sank bei einer Prüfgeschwindigkeit von 100 mm/min auf etwa 13 MPa. Der E-Modul bei 1 mm/min betrug ca. 3100 MPa und stieg bei 100 mm/min auf etwa 4200 MPa.

In Abb. 4.26 ist für die Geschwindigkeit 10 mm/min das Zweischichtsystem mit den Ergebnissen der Einzelschichten des Primers und des Midcoat-hard gegenübergestellt. Die Eigenschaften des Zweischichtsystems befanden sich in einem mittleren Bereich der Einzelschichten. Bei gleich bleibender Bruchdehnung von 0,53 % lag die Bruchspannung des Zweischichtsystems bei etwa 21 MPa. Dabei war zu berücksichtigen, dass die Dicke des Primers mit ca. 6 μm gegenüber der des Midcoat-hard mit ca. 20 μm deutlich geringer war, woraus sich ableiten ließ, dass der Einfluss des Primers in dieser Kombination überwog.

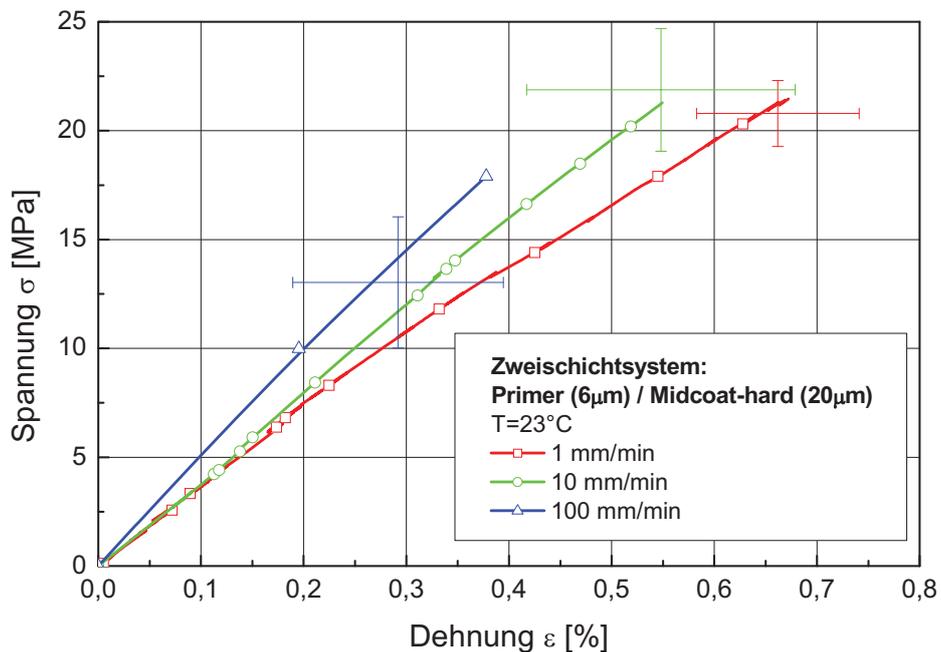


Abb. 4.25: Spannungs-Dehnungs-Diagramme des Zweischichtsystems Primer/Midcoat-hard für Prüfgeschwindigkeiten von 1, 10 und 100 mm/min.

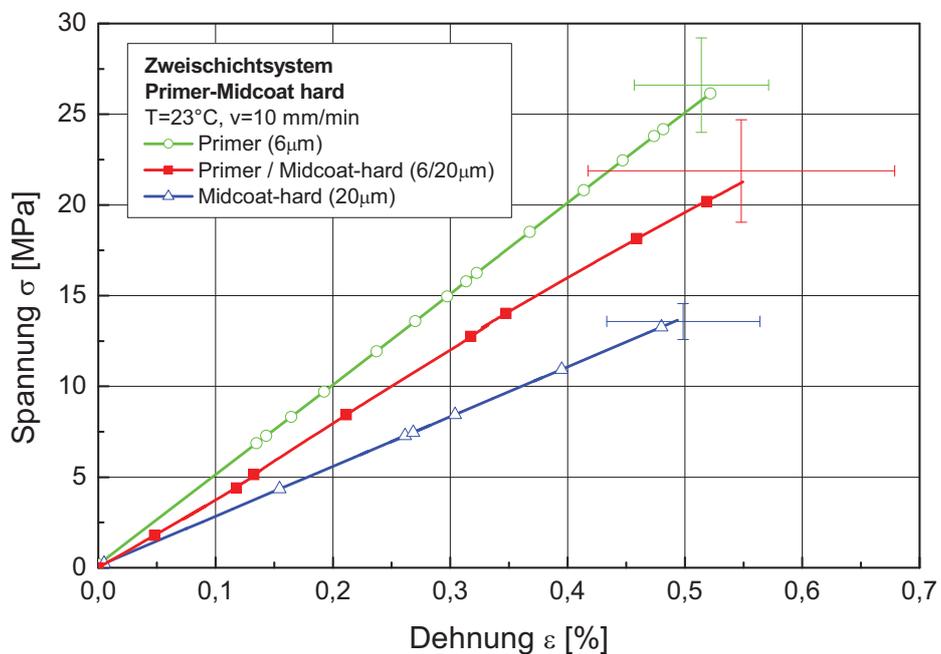


Abb. 4.26: Vergleich der Spannungs-Dehnungs-Diagramme des Zweischichtsystems Primer/Midcoat-hard mit den Einzelschichten für die Prüfgeschwindigkeit von 10 mm/min.

Die in Abb. 4.27 dargestellten Spannungs-Dehnungs-Kurven für das Zweischichtsystem Primer/Midcoat-flexible zeigen ein weniger sprödes Materialverhalten als die Kombination Primer/Midcoat-hard wobei auffällt, dass mit zunehmender Prüfgeschwindigkeit die Bruchdehnung größer wurde. Bei 1 mm/min betrug sie 0,9 % und stieg auf 2,1 % bei 100 mm/min. Die Bruchspannung wuchs dabei von 14 MPa bei 1 mm/min auf 26 MPa bei 100 mm/min. Der E-Modul bei 1 mm/min betrug 1900 MPa und stieg mit 100 mm/min auf 3500 MPa. Diese Ergebnisse wiesen darauf hin, dass mit zunehmender Geschwindigkeit der Einfluss des duktilen Midcoat-flexible stieg. Mit zunehmender Prüfgeschwindigkeit nahm auch die Streubreite der Bruchdehnungen zu.

In Abb. 4.28 sind die Kurven für 10 mm/min der Einzelschichten mit jenen des Zweischichtsystems gegenübergestellt, wobei wieder die unterschiedlichen Dicken von 6 μm für den Primer und 20 μm für den Midcoat-flexible zu berücksichtigen war. Das Zweischichtsystem lag in seiner Steifigkeit deutlich näher beim Primer, der trotz seiner viel geringeren Dicke das Materialverhalten des Zweischichtsystems dominierte. Der duktile Midcoat-flexible verbesserte vor allem bei hohen Belastungsgeschwindigkeiten die Bruchdehnung des Zweischichtsystems.

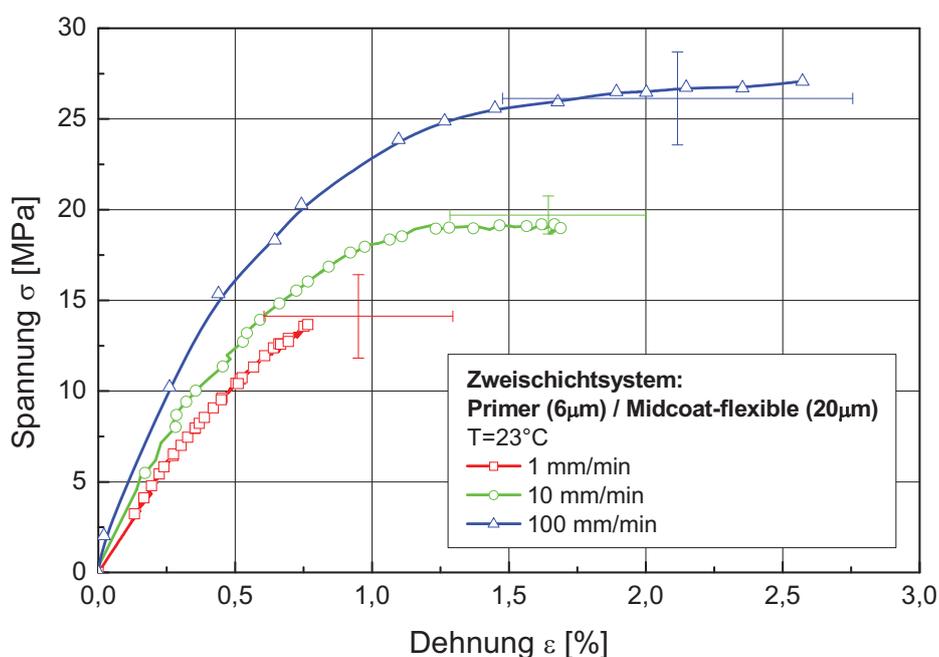


Abb. 4.27: Spannungs-Dehnungs-Diagramme des Zweischichtsystems Primer/Midcoat für Prüfgeschwindigkeiten von 1, 10 und 100 mm/min.

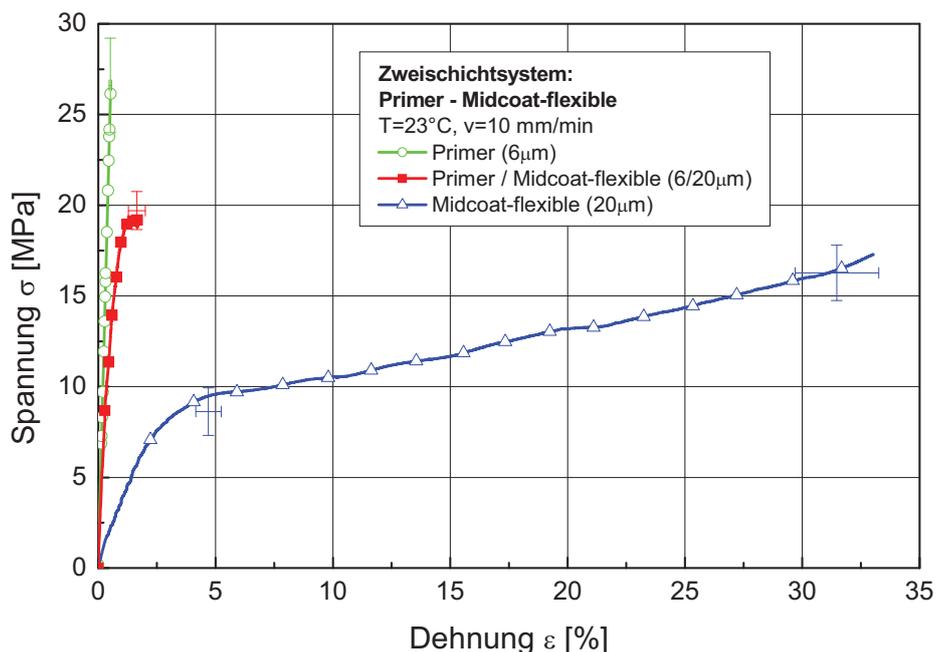


Abb. 4.28: Vergleich der Spannungs-Dehnungs-Diagramme des Zweischichtsystems Primer/Midcoat-flexible mit den Einzelschichten für die Prüfgeschwindigkeit von 10 mm/min.

In Abb. 4.29 sind die beiden Variationen des Primers mit Midcoat-hard bzw. Midcoat-flexible für die Prüfgeschwindigkeit 10 mm/min gegenübergestellt. Die duktilere Kombination Primer/Midcoat-flexible lag mit ihrer Bruchdehnung von etwa 1,7 % etwa dreimal so hoch wie die spröde Kombination Primer/Midcoat-hard, wobei sich die Bruchspannung nur unwesentlich unterschied und für beide Kombinationen bei ca. 20 bis 22 MPa lag.

Für das Deformationsvermögen dieser Zweischichtsysteme bedeutet dies, dass bei gleich bleibenden Bruchspannungen die Umformbarkeit der Kombination Primer/Midcoat-flexible deutlich besser war als bei der Kombination Primer/Midcoat-hard. Bei Betrachtung der Streubalken der beiden Zweischichtsysteme war zu erkennen, dass mit steigender Duktilität die Streuung der Bruchspannungswerte abnahm, während jene für die Bruchdehnung stieg.

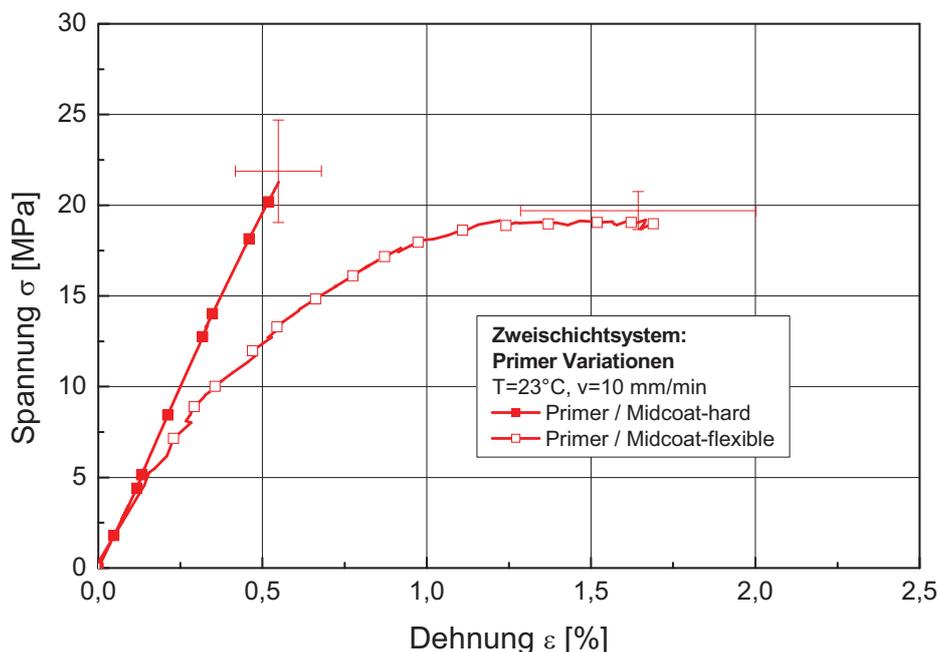


Abb. 4.29: Gegenüberstellung der Spannungs-Dehnungs-Diagramme der Zweischichtvariationen Primer/Midcoat-hard und Primer/Midcoat-flexible bei einer Prüfgeschwindigkeit von 10 mm/min.

In Abb. 4.30 ist das Spannungs-Dehnungs-Diagramm für das Zweischichtsystem Topcoat/Midcoat-hard bei verschiedenen Prüfgeschwindigkeiten dargestellt. Das Material zeigt ein sprödes Verhalten dessen Bruchdehnung von 1,8 % bei einer Geschwindigkeit von 1 mm/min auf etwa 1,3 % bei 100 mm/min fiel. Die Bruchspannung lag für alle Prüfgeschwindigkeiten in einem Bereich von etwa 18 bis 24 MPa. Der E-Modul bei 1 mm/min betrug 1500 MPa und stieg bei 100 mm/min auf ca. 2100 MPa.

In Abb. 4.31 ist für die Prüfgeschwindigkeit 10 mm/min das Zweischichtsystem mit den Ergebnissen der Einzelschichten des Topcoat und des Midcoat-hard gegenübergestellt. Es ist zu erkennen, dass im Zweischichtsystem die spröde Eigenschaft des Midcoat-hard übernommen wurde, die Bruchspannung aber auf Werte des duktilen Topcoat anstieg. Die Bruchdehnung des Zweischichtsystems bei einer Prüfgeschwindigkeit von 10 mm/min lag unterhalb von 2 %, die Bruchspannung betrug etwa 23 MPa.

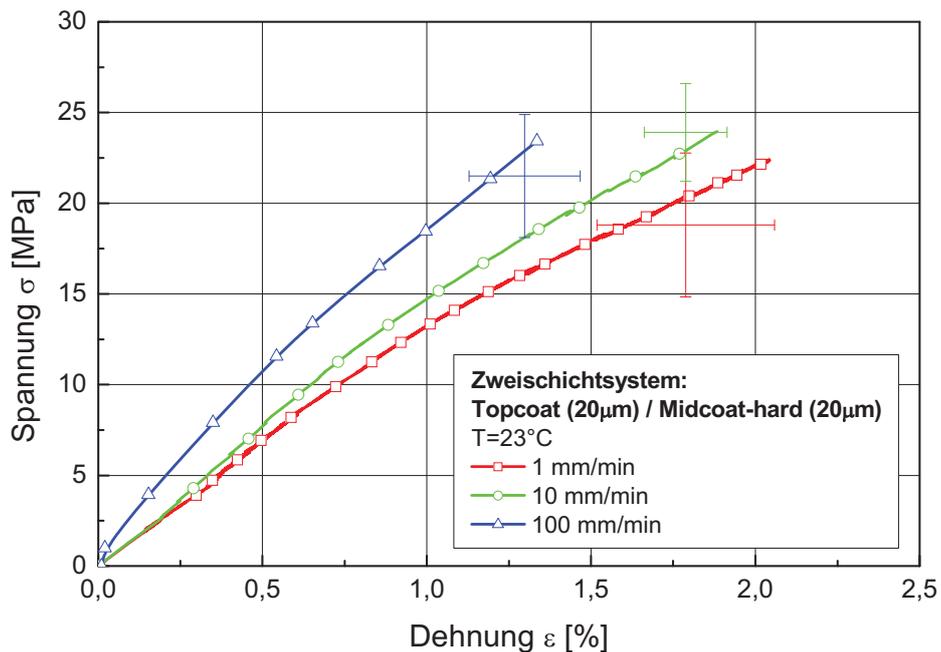


Abb. 4.30: Spannungs-Dehnungs-Diagramme des Zweischichtsystems Topcoat/Midcoat-hard für Prüfgeschwindigkeiten von 1, 10 und 100 mm/min.

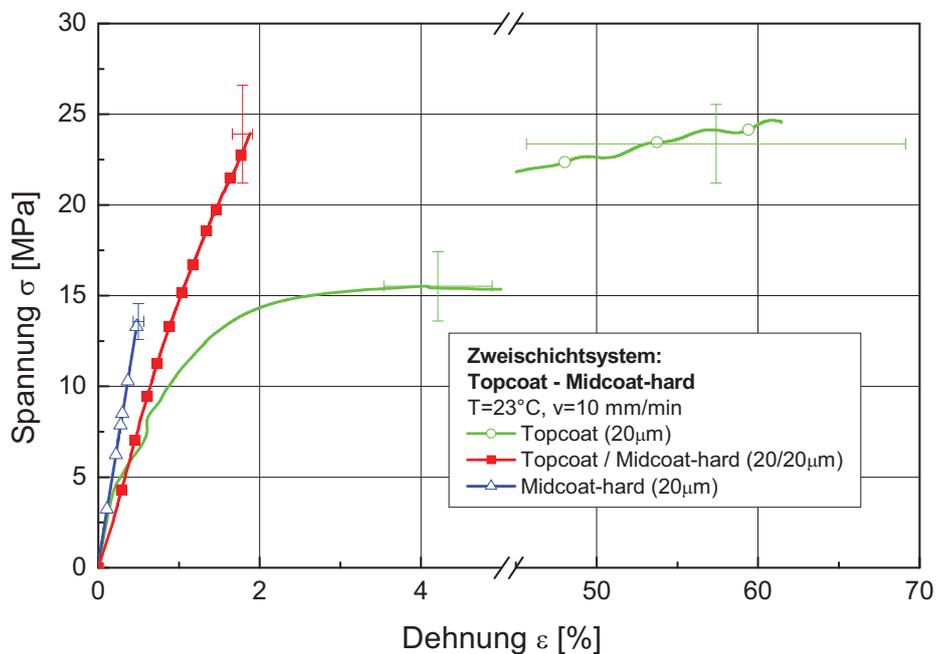


Abb. 4.31: Vergleich der Spannungs-Dehnungs-Diagramme des Zweischichtsystems Topcoat/Midcoat-hard mit den Einzelschichten für die Prüfgeschwindigkeit 10 mm/min.

Die Spannungs-Dehnungs-Kurven für das Zweischichtsystem Topcoat/Midcoat-flexible sind in Abb. 4.32 dargestellt. Diese Kombination zeigte ein ausgesprochen duktilen Materialverhalten mit einer ausgeprägten Streckgrenze bei allen Prüfgeschwindigkeiten. Die Bruchdehnung lag in Bereichen von 13 bis 23 %, wobei die Werte stark streuten. Die Bruchspannung stieg von 12 MPa bei 1 mm/min auf 24 MPa bei 100 mm/min. Der E-Modul bei 1 mm/min betrug ca. 500 MPa und stieg bei einer Prüfgeschwindigkeit von 100 mm/min auf etwa 1300 MPa.

In Abb. 4.33 sind die Kurven für die Prüfgeschwindigkeit 10 mm/min der Einzelschichten mit jenen des Zweischichtsystems Topcoat/Midcoat-flexible gegenübergestellt. Es zeigte sich, dass die Fließspannung des Zweischichtsystems deutlich höher lag als jene der Einzelschichten, wobei sich die zugehörige Fließdehnung nicht veränderte. Hingegen lag die Bruchdehnung des Zweischichtsystems deutlich niedriger als jene der Einzelschichten, während die Bruchspannung im mittleren Bereich zwischen den Werten der Einzelschichten lag. Die Streuung der Fließspannungswerte nahm gegenüber den Einzelschichten deutlich ab.

In Abb. 4.34 sind die beiden Variationen des Topcoats mit Midcoat-hard bzw. Midcoat-flexible für die Prüfgeschwindigkeit 10 mm/min gegenübergestellt. Die duktile Kombination Topcoat/Midcoat-flexible lag mit ihrer Bruchdehnung mit mehr als 15 % deutlich höher als die spröde Kombination Topcoat /Midcoat-hard. Die Bruchspannung der Kombination Topcoat/Midcoat-hard war etwas höher und besaß eine deutlich größere Streuung als die Fließspannung der Kombination Topcoat/Midcoat-flexible. Aufgrund des sehr duktilen Materialverhaltens der Kombination Topcoat/Midcoat-flexible war gegenüber der spröden Variante Topcoat/Midcoat-hard eine bessere Umformbarkeit erkennbar.

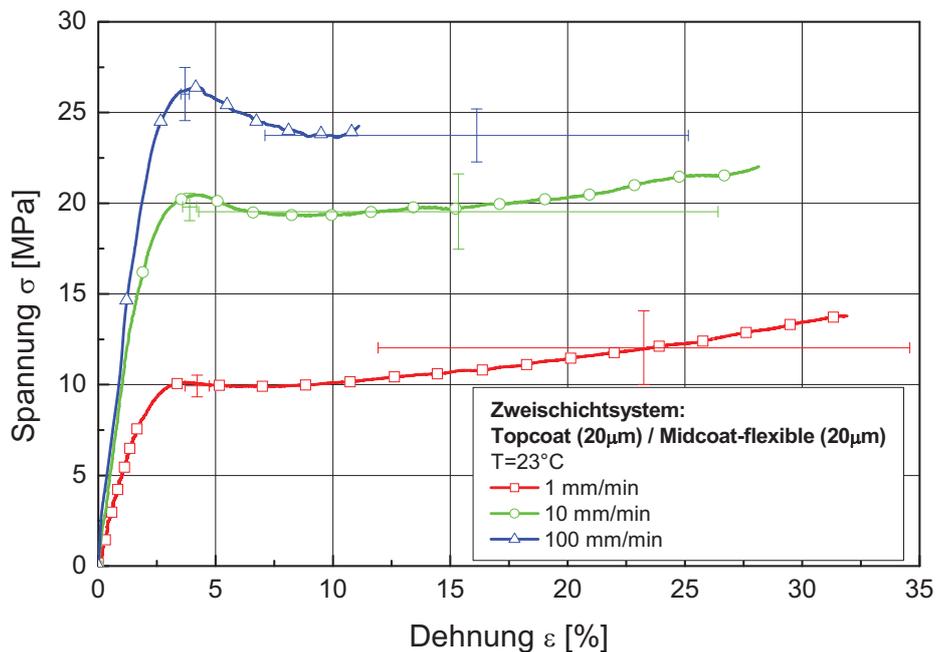


Abb. 4.32: Spannungs-Dehnungs-Diagramm des Zweischichtsystems Topcoat/Midcoat-flexible für Prüfgeschwindigkeiten von 1, 10 und 100 mm/min.

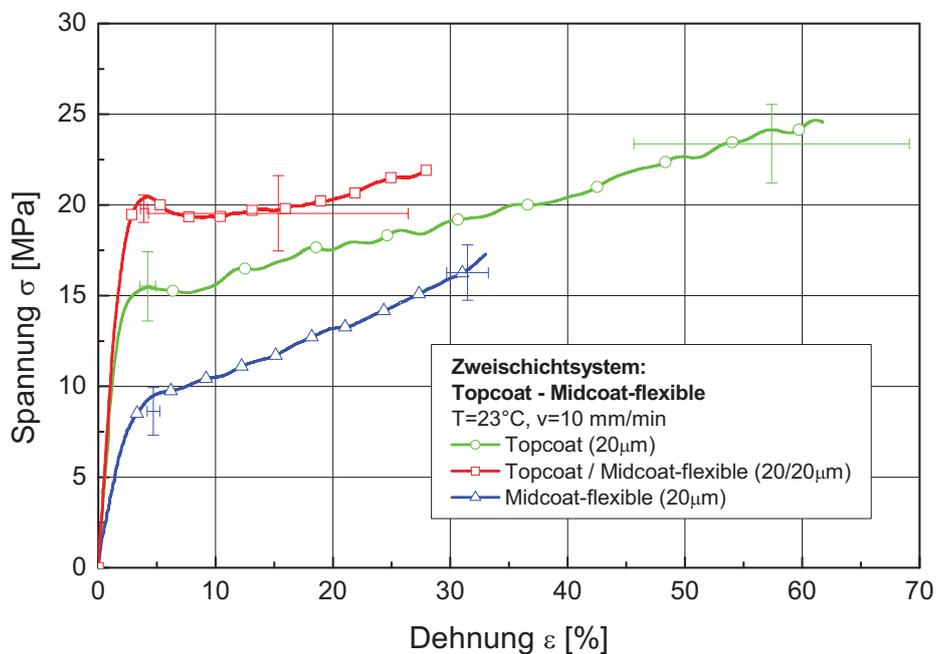


Abb. 4.33: Vergleich der Spannungs-Dehnungs-Diagramme des Zweischichtsystems Topcoat/Midcoat-flexible mit den Einzelschichten für die Prüfgeschwindigkeit 10 mm/min.

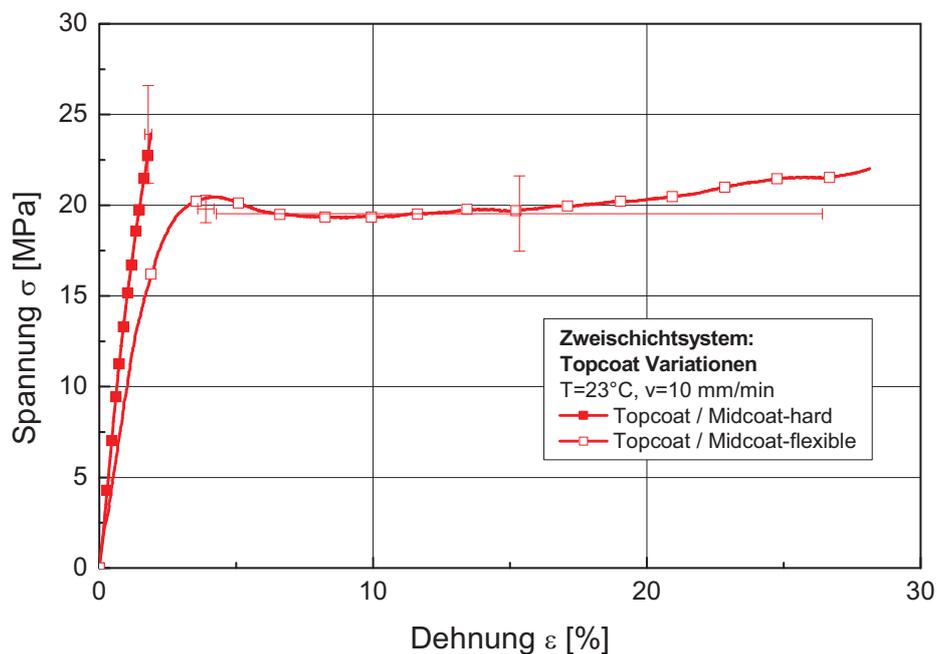


Abb. 4.34: Gegenüberstellung der Spannungs-Dehnungs-Diagramme der Zweischichtvariationen Topcoat/Midcoat-hard und Topcoat /Midcoat-flexible für eine Prüfgeschwindigkeit von 10 mm/min.

Tabelle 4.7: Zusammenfassung der mechanischen Kennwerte für unterschiedliche Prüfgeschwindigkeiten aus dem Zugversuch an Zweischichtsystemen des Prüfprogrammes B.

Zweischichtsystem		E [MPa]	σ_B [MPa]	ε_B [%]	σ_y^{\max} [MPa]	ε_y^{\max} [%]
Primer/Midcoat-hard	1 mm/min	3159	20,79	0,66	-	-
	10 mm/min	4085	21,88	0,55	-	-
	100 mm/min	4195	13,02	0,29	-	-
Primer/Midcoat-flexible	1 mm/min	1910	14,12	0,95	-	-
	10 mm/min	2598	17,82	1,21	-	-
	100 mm/min	3533	26,12	2,12	-	-
Topcoat/Midcoat-hard	1 mm/min	1494	18,80	1,79	-	-
	10 mm/min	1701	23,90	1,79	-	-
	100 mm/min	2069	21,51	1,30	-	-
Topcoat/Midcoat-flexible	1 mm/min	490	12,03	23,25	9,93	4,21
	10 mm/min	1040	19,10	13,30	19,79	3,89
	100 mm/min	1279	23,74	16,12	26,02	3,70

Elastische Verzerrungsenergie

Da der Topcoat ein ausgesprochen duktileres Werkstoffverhalten zeigte, erfolgte an diesem Material im Be- und Entlastungsversuch die Ermittlung der elastischen Verzerrungsenergie (elastic strain energy, ESE). In Abb. 4.35 ist das Spannungs-Dehnungs-Diagramm des Be- und Entlastungsversuchs dargestellt. Ab einer Dehnung von etwa 7 % ging das Material in den Fließzustand über. Die Belastung der Probe erfolgte bis 80 % der Bruchdehnung, die für dieses Material bei 57,5 % Dehnung lag. Daraus ergab sich für den Be- und Entlastungsversuch eine Maximaldehnung von 46 % bis zum Entlastungspunkt. Die Entlastung des Materials wurde so lange durchgeführt, bis die Spannung im Probekörper auf Null abgesunken war. Der Flächeninhalt der Entlastungskurve entspricht der elastischen Verzerrungsenergie ESE und betrug für den Topcoat $0,324 \text{ mJ/mm}^3$.

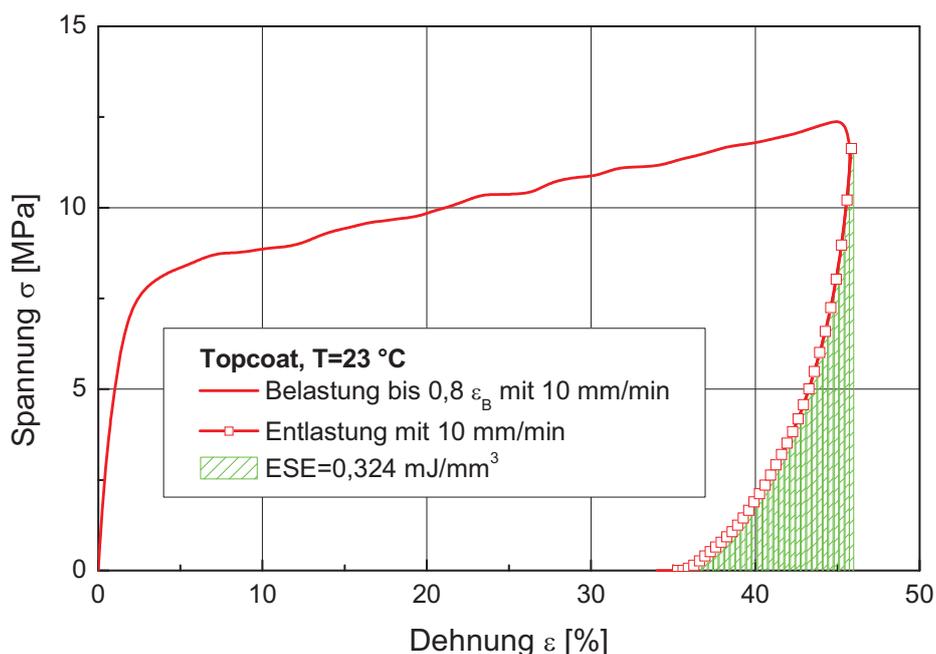


Abb. 4.35: Elastische Verzerrungsenergie ESE für den Topcoat mit Be- und Entlastungsgeschwindigkeit von 10 mm/min bei Raumtemperatur.

Im Rahmen des PCCL-Projekts 2.8 wurden in der Arbeit „Mechanische Charakterisierung von ein- und mehrlagigen Lackfilmen für bandlackierte Stahlbleche“ (Sinic, 2004) die elastische Verzerrungsenergie an ein- und mehrschichtigen Lackfilmen ermittelt. Dabei wurden vergleichbare Werkstoffe

untersucht, deren ESE-Werte von 0,015 bis 0,468 mJ/mm³ reichten, was gut mit der elastischen Verzerrungsenergie des Topcoats übereinstimmt. In der Arbeit von Ueda, 2001 wurden melaminvernetzte Polyesterlacke untersucht, deren Werte für die ESE mit 0,5 bis 1,5 mJ/mm³ um den Faktor 10 höher lagen. Allerdings lagen auch die Bruchspannungen für Lackfilme dieser Arbeit um den Faktor 10 höher.

4.2.5 Mechanische Langzeiteigenschaften

Für die Materialien Topcoat und Midcoat-flexible wurden Spannungsrelaxationsversuche durchgeführt. Als Ergebnis dieser Spannungsrelaxationsversuche wurde entsprechend Gleichung 2.7 der Relaxationsmodul in Abhängigkeit von der Prüfdauer ermittelt. Zum Ausloten der Linearitätsgrenze wurden beim Topcoat Messungen mit unterschiedlichen Dehnungen durchgeführt. Dabei wurden die Probekörper bei Raumtemperatur für die Zeit von 10⁴ Sekunden mit den konstant gehaltenen Dehnungen von 0,25, 0,5, 1 und 2 % gedehnt. Die Ergebnisse für die unterschiedlichen Belastungen sind in Abb. 4.36 dargestellt. Die Kurven der Dehnungen von 0,25%, 0,5% und 1% zeigen eine ähnliche Steigung im Relaxationsmodul, was auf eine reine Zeitabhängigkeit des E-Moduls schließen lässt. Die Steigung des Relaxationsmoduls bei einer Dehnung von 2% zeigt hingegen einen deutlich stärkeren Abfall und weist darauf hin, dass der Relaxationsmodul hier nicht mehr ausschließlich von der Zeit, sondern auch von der aufgetragenen Dehnung und somit von der Belastung abhängig war. Da die Linearitätsgrenze des Materials in einem Bereich um 1% Dehnung lag wurden die weiteren Untersuchungen mit einer Dehnung von 0,5 % durchgeführt.

Bei den in Abb. 4.36 dargestellten Ergebnissen fällt auf, dass der Relaxationsmodul bereits bei kurzen Zeiten niedrige Werte von etwa 100 bis 300 MPa annahm und rasch auf Werte von deutlich unter 100 MPa fiel. Nach etwa 100 Sekunden zeigte sich bei doppelt-logarithmischer Auftragung ein nahezu linearer Modulabfall mit der Zeit. Wie in Abschnitt 2.3.2 beschrieben, ähnelt der Verlauf des Relaxationsmoduls als Funktion der Zeit in doppelt-logarithmischer Auftragung dem Verlauf des Speichermoduls als Funktion der Temperatur. Bei sehr kurzen Zeiten bzw. tiefen Temperaturen befinden sich Polymerwerkstoffe im Glaszustand, in welchem der Modul annähernd konstant ist. Danach folgt das Erweichungsgebiet, wo der Modul sehr rasch abnimmt. Nach dem Erweichungsgebiet nimmt

der Polymerwerkstoff im gummielastischen Bereich wieder einen annähernd konstanten, allerdings deutlich niedrigeren Modul an. Die Glasübergangstemperatur für den Topcoat wurde mit der DMA auf ca. 50 °C bestimmt. Aufgrund der relativen Nähe zur Raumtemperatur lässt sich möglicherweise folgern, dass sich das Material bereits nach sehr kurzer Zeit im Übergangsbereich befand und die dargestellten Ergebnisse nur noch das Ende des Erweichungsgebietes bzw. den gummielastischen Zustand des Materials wiedergaben.

Vergleicht man diese Ergebnisse mit den Resultaten von Ueda, 2001, so erkennt man eine gute Übereinstimmung mit den Erkenntnissen dieser Arbeit. In der erwähnten Studie wurden ebenfalls Spannungsrelaxationsversuche an freistehenden Polyesterharz/Melamin-Lackfilmen durchgeführt, deren Glasübergangstemperaturen in einem vergleichbaren Bereich von 23 bis 25 °C lagen. Auch bei diesen Materialien erfolgte die Abnahme des Relaxationsmoduls sehr rasch und befand sich nach bereits wenigen Sekunden im gummielastischen Zustand.

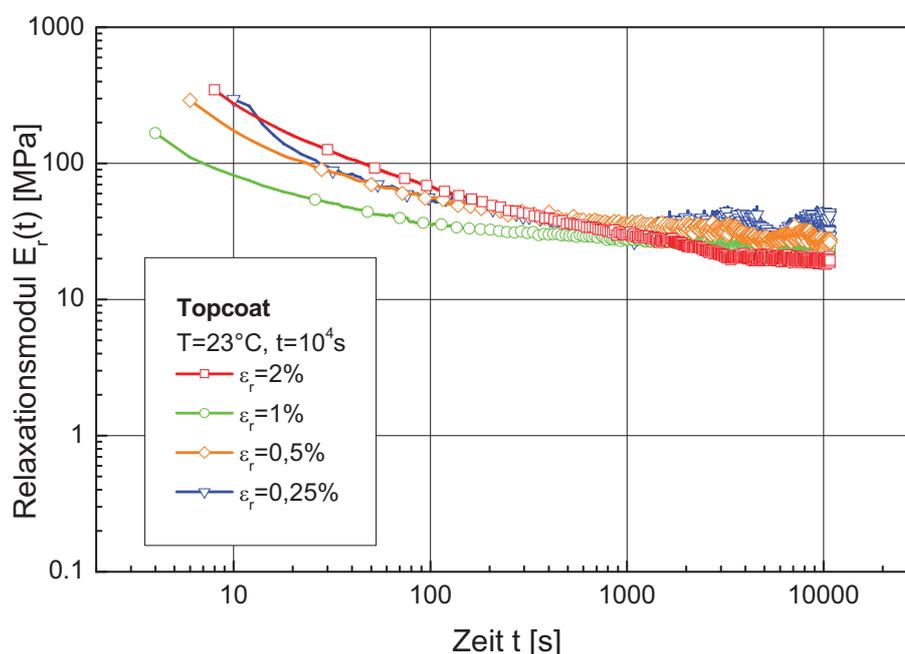


Abb. 4.36: Relaxationsmodul für den Topcoat mit unterschiedlichen Dehnungen bei Raumtemperatur.

In Abb. 4.37 sind der Relaxationsmodul bei einer Dehnung von 0,5 % und einen Belastungszeitraum von 10^4 Sekunden bei Raumtemperatur für den Topcoat und

die unterschiedlichen Vernetzungsvarianten Midcoat-flexible untervernetzt, Midcoat-flexible und Midcoat-flexible übervernetzt zusammengefasst. Die Kurven sind zur übersichtlicheren Darstellung so aufbereitet, dass nur noch der lineare Relaxationsmodul im gummielastischen Bereich dargestellt ist.

Die Ergebnisse zeigen, dass bei den unterschiedlichen Vernetzungstypen des Midcoat-flexible keine signifikanten Unterschiede im Relaxationsmodul erkennbar waren und daher davon auszugehen ist, dass die Vernetzung bei allen drei Typen gleich ausgeprägt war. Bei allen Messergebnissen fiel auf, dass der Modul einen relativ konstanten und niedrigen Wert von weniger als 100 MPa zeigte. Es ist daher anzunehmen, dass sich die Lackfilme bei der Relaxationsmessung bei Raumtemperatur bereits vollständig im gummielastischen Zustand befanden.

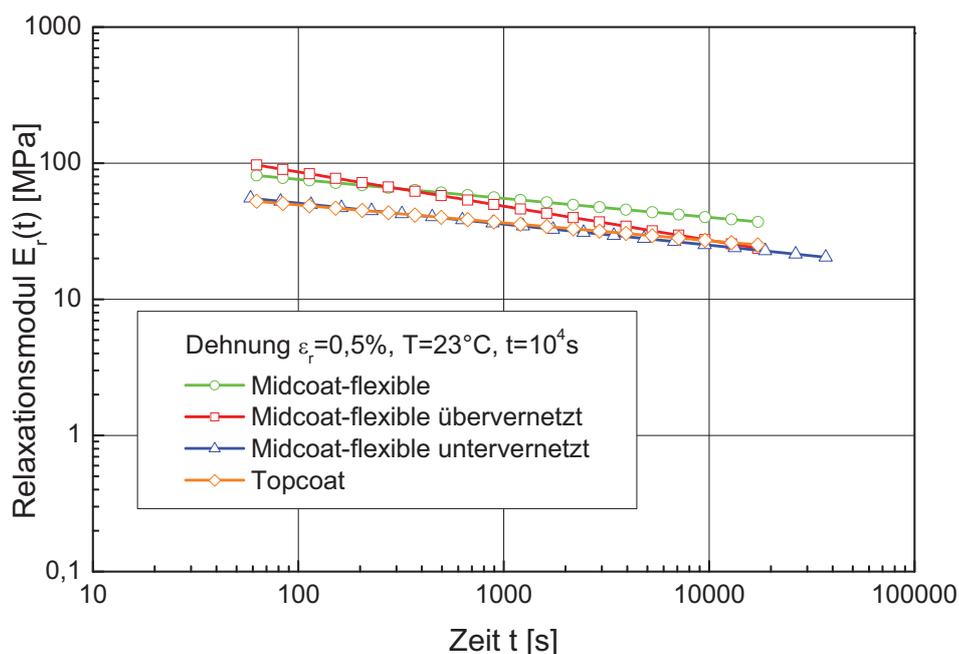


Abb. 4.37: Relaxationsmodul bei 0,5 % Dehnung für den Topcoat und unterschiedliche Vernetzungen des Midcoat-flexible bei Raumtemperatur.

5 ZUSAMMENFASSUNG

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden freistehende Lackfilme für die Bandbeschichtung von Automobilblechen mittels thermomechanischer und mechanischer Messmethoden untersucht. Der Inhalt dieser Arbeit unterteilt sich in die zwei Prüfprogramme A und B, in denen einerseits der Einfluss unterschiedlicher Pigment- bzw. Füllstoffkonzentration auf die (thermo)mechanischen Kennwerte untersucht wurde und andererseits eine umfassende (thermo)mechanische Charakterisierung unterschiedlicher Ein- und Zweischichtlacksysteme mit dem Ziel der Bestimmung relevanter Kennwerte für die Modellierung erfolgte.

Prüfprogramm A: Einfluss der Pigmentierung auf die (thermo)mechanischen Eigenschaften eines Decklacks

Bei den Materialien des Prüfprogrammes A handelte es sich um Variationen des weißen Decklacks CD91-0 welche mit dynamisch-mechanischer Analyse (DMA), thermomechanischer Analyse (TMA) und Zugversuch bei Raumtemperatur untersucht wurden. Die Standardvariation mit einer Titandioxidpigmentkonzentration von 31 Gewichtsprozent wies einen E-Modul von ca. 3800 MPa und eine Bruchdehnung von ca. 2 % auf. Die aus der DMA ermittelte Glasübergangstemperatur befand sich bei etwa 70 °C. Mit der DMA wurde gezeigt, dass sich die Glasübergangstemperaturen für die Materialien unterschiedlicher Pigmentkonzentration und dem Klarlackauszug nicht signifikant veränderten. Daraus ließ sich ableiten, dass die Vernetzungsreaktion beim Einbrennen des Lacks nicht von den Titandioxidpigmenten beeinflusst wurde. Der Verlustfaktor änderte sich mit der Pigmentkonzentration ebenfalls nicht und lag für alle Variationen bei ca. 0,7. Der Ersatz von 5 % Pigment durch die gleiche Menge Füllstoff bewirkte im Vergleich zur Standardvariation eine Erhöhung der Glasübergangstemperatur, was sich durch eine Verschiebung der Speichermodulkurve um etwa 7 K zu höheren Temperaturen bemerkbar machte. Ein Einfluss auf den Verlustfaktor war nicht erkennbar. Bei der Lackvariation ohne Mattierungsmittel zeigte sich eine deutliche Erhöhung der Dämpfung auf etwa 1.

Die Lage des Glasüberganges und der Speichermodul änderten sich jedoch kaum gegenüber der Standardvariante.

Sowohl bei den Speichermodul-Werten der DMA als auch bei den E-Moduln aus dem Zugversuch wurde mit zunehmendem Pigmentgehalt ein linearer Anstieg der Modul-Werte beobachtet. Der Zugversuch demonstrierte anschaulich den Zusammenhang der Zähigkeit des Lacks und der Titandioxidpigmentkonzentration. Während der Standardlack und die Variante mit 5 Gewichtsprozent mehr Pigment sehr spröde bei Dehnungen unterhalb 2 % brachen, zeigte die Abnahme der Pigmentkonzentration eine deutliche Erhöhung der Duktilität. Bei 10 Gewichtsprozent weniger Pigment als in der Standardvariation zeigte der Werkstoff ein ausgesprochen duktileres Verhalten und die Bruchdehnung lag bereits bei rund 10 % Dehnung mit einer Streckgrenze von etwa 3 %. Der Ersatz von 5 Gewichtsprozent Pigment durch die gleiche Menge Füllstoff bzw. das Weglassen von Mattierungsmittel zeigte keinen Einfluss auf die Sprödigkeit des Materials.

Prüfprogramm B: Charakterisierung von thermisch und UV-vernetzten Einschicht- und Zweischichtlacksystemen

Bei den Materialien des Prüfprogrammes B handelte es sich einerseits um Einschichtsysteme eines Primers, eines Topcoats, eines Midcoats hard und eines Midcoats flexible, wobei letztgenannter in drei verschiedenen Vernetzungsvariationen zu Verfügung stand. Andererseits wurden Zweischichtsysteme aus Kombinationen der genannten Einschichtfilme charakterisiert. Da die ermittelten Kennwerte in weiterer Folge zur Modellierung für bandbeschichtete Bleche herangezogen werden sollen, wurde in diesem Prüfprogramm ein höherer Detaillierungsgrad realisiert. Bei den Klarlacken erfolgte die Dickenmessung über eine zu implementierende interferometrische Messmethode.

Zusätzlich zu den Untersuchungen mit DMA und TMA wurden Zugversuche bei unterschiedlichen Belastungsgeschwindigkeiten durchgeführt. Die Wegmessung im Zugversuch erfolgte dabei berührungslos über ein Videoextensiometer. Für den Topcoat wurde über einen Be- und Entlastungsversuch die elastische Verzerrungsenergie bestimmt. Spannungsrelaxationsversuche wurden für die unterschiedlich vernetzten Midcoat-flexible und den Topcoat vorgenommen.

Die interferometrische Schichtdickenmessung ist war bei hochtransparenten Medien möglich. Die ermittelten Dickenprofile des Midcoat-hard und der unterschiedlich vernetzten Midcoat-flexible zeigten einen ausgesprochen welligen Charakter, wobei die größten Abweichungen der Dicke zum Mittelwert bei etwa 10 % lagen.

Mittels DMA wurden für den Topcoat Glasübergangstemperaturen von ca. 50 °C bestimmt. Bei den unterschiedlichen Vernetzungsvarianten des Midcoat-flexible zeigten sich keinerlei Unterschiede in den DMA-Ergebnissen, sodass bei den drei Varianten vermutlich vollständig eingebrannte Lackfilme vorlagen. Die Glasübergangstemperatur der Midcoat-flexible-Filme lag bei 58 °C. Aus der TMA wurden für den Primer und den Midcoat-hard Glasübergangstemperaturen von ca. 51 °C ermittelt. Beim Vergleich mit DMA-Werten war jedoch zu berücksichtigen, dass die Glasübergangstemperaturen der TMA um bis zu mehr als 20 °C unterhalb den Werten der DMA liegen.

Die Zugversuche an den freistehenden Lackfilmen wurden mit den Prüfungsgeschwindigkeiten von 1, 10 und 100 mm/min durchgeführt und ergaben bei allen Materialien geschwindigkeitsabhängige Kennwerte, wobei die Modulwerte mit zunehmender Geschwindigkeit höher wurden und die Bruchdehnungen sanken. Bei den Einschichtfilmen zeigten die Materialien Primer und Midcoat-hard ein deutlich sprödes Werkstoffverhalten. Bei einer Belastungsgeschwindigkeit von 10 mm/min lag für den Primer die Bruchdehnung bei 0,5 %, die Bruchspannung bei 17 MPa und der E-Modul bei 5200 MPa; der Midcoat-hard wies ebenfalls eine Bruchdehnung von 0,5 % bei einer Bruchspannung von 14 MPa und einem E-Modul von 2800 MPa auf.

Die Materialien Topcoat und Midcoat-flexible zeigten ein ausgesprochen duktilen Materialverhalten. Bei einer Belastungsgeschwindigkeit von 10 mm/min wurden beim Topcoat eine Bruchdehnung von 57 % und eine Bruchspannung von 23 MPa bei einem E-Modul von ca. 1700 MPa ermittelt. Die Fließgrenze lag bei einer Dehnung von ca. 4,2 % mit einer Fließspannung von etwa 16 MPa. Bei gleicher Belastungsgeschwindigkeit wurden für den Midcoat-flexible eine Bruchdehnung von 31 %, eine Bruchspannung von ca. 16 MPa und ein E-Modul von ca. 550 MPa ermittelt. Die Fließgrenze dieses Materials lag bei einer Dehnung von ca. 4,7 %

und einer Spannung von etwa 9 MPa. Die drei Vernetzungsvarianten des Midcoat-flexible zeigten keine signifikanten Unterschiede in ihren Kennwerten. Die für den Topcoat zusätzlich durchgeführte Messung der elastischen Verzerrungsenergie ergab einen Wert von $0,324 \text{ mJ/mm}^3$.

Die Spannungsrelaxationsversuche der Vernetzungsvarianten des Midcoat-flexible zeigten keine signifikanten Unterschiede im Relaxationsmodul. Dies unterstützt die Aussage aus der DMA und dem Zugversuch, wonach die Vernetzung bei allen drei Typen etwa gleich ausgeprägt war. Sowohl beim Topcoat als auch beim Midcoat-flexible lag der Relaxationsmodul bei relativ niedrigen Werten von weniger als 100 MPa, woraus zu schließen war, dass sich die Lackfilme bei Raumtemperatur bereits nach sehr kurzer Belastungszeit vollständig im gummielastischen Zustand befanden.

Bei den Zweischichtsystemen wurden jeweils Primer und Topcoat einerseits mit Midcoat-hard und andererseits mit Midcoat-flexible kombiniert. Dabei ergänzten sich die Eigenschaften der Einschichtfilme gegenseitig und gaben dem Zweischichtverbund ein eigenes Materialverhalten. Die DMA-Ergebnisse zeigten, dass durch die unterschiedlichen Glasübergangstemperaturen der Einschichtfilme der Modulabfall des Zweischichtverbundes einen deutlich größeren Temperaturbereich durchlief. Im Verlauf des Verlustfaktors konnten durch zwei signifikante Maxima auf die Einflüsse der Einzelschichten geschlossen werden. Auffallend war, dass in den Zweischichtverbunden der durch den Midcoat-hard verursachte Peak im Verlustfaktor deutlich oberhalb der am Einschichtfilm ermittelten Glasübergangstemperatur lag.

Die Zugversuche ergaben für alle Zweischichtsysteme eine deutliche Abhängigkeit der mechanischen Kennwerte von der Belastungsgeschwindigkeit. Die Variante Primer/Midcoat-hard zeigte ein sehr sprödes Verhalten. Im Vergleich zu den Ergebnissen der Einzelschichten lag das Zweischichtsystem in einem mittleren Bereich, wobei zu berücksichtigen war, dass die Dicke des Primers mit ca. $6 \mu\text{m}$ gegenüber der des Midcoat-hard mit ca. $20 \mu\text{m}$ deutlich geringer war, woraus abzuleiten ist, dass der Einfluss des Primers in dieser Kombination überwog. Das Zweischichtsystem Primer/Midcoat-flexible zeigte ein weniger sprödes Verhalten als die Kombination Primer/Midcoat-hard. Die Ergebnisse zeigten, dass mit

zunehmender Belastungsgeschwindigkeit der Einfluss des relativ duktilen Midcoat-flexible stieg. Das Zweischichtsystem lag in seiner Steifigkeit deutlich näher beim Primer, der trotz seiner viel geringeren Dicke von 6 μm (im Vergleich zum Midcoat mit 20 μm) das Materialverhalten des Zweischichtsystems dominierte.

Der Vergleich der beiden Primer-Variationen zeigte, dass bei etwa gleich bleibender Bruchspannung die duktile Kombination Primer/Midcoat-flexible bei höheren Belastungsgeschwindigkeiten eine deutlich größere Bruchdehnung aufweist als die spröde Kombination Primer/Midcoat-hard. Für das Deformationsvermögen dieser Zweischichtsysteme bedeutet dies, dass bei gleich bleibenden Bruchspannungen bei der Kombination Primer/Midcoat-flexible eine bessere Umformbarkeit zu erwarten ist als bei der Kombination Primer/ Midcoat-hard.

Bei der Topcoat-Variation zeigte die Variante Topcoat/Midcoat-hard ein relativ sprödes Verhalten. Im Vergleich zu den Einzelschichten war zu erkennen, dass im Zweischichtsystem die spröde Eigenschaft des Midcoat-hard übernommen wurde, die Bruchspannung aber bis auf Werte des duktilen Topcoat anstieg. Die Kombination Topcoat/Midcoat-flexible wies bei allen Prüfgeschwindigkeiten ein ausgesprochen duktilen Materialverhalten mit ausgeprägter Streckgrenze auf. Im Gegensatz zu den Einzelschichten lagen die Fließspannung des Zweischichtsystems deutlich höher und die Bruchdehnung deutlich niedriger.

Der Vergleich der Topcoat-Variationen zeigte, dass die „weiche“ Kombination Topcoat/Midcoat-flexible mit ihrer Bruchdehnung deutlich höher lag als die „steife“ Kombination Topcoat/Midcoat-hard. Die Bruchspannung der Kombination Topcoat/Midcoat-hard lag etwas höher als die Fließspannung der Kombination Topcoat/Midcoat-flexible. Aufgrund des sehr duktilen Materialverhaltens der Kombination Topcoat/Midcoat-flexible ist gegenüber der spröden Variante Topcoat/Midcoat-hard eine bessere Umformbarkeit zu erwarten.

6 LITERATUR

Beuschel, G., Bieleman, J., Denking, P., Freitag, W., Gempeler, H., Horn, G., Kruse, A., Lohse, F., Machate, C., Müller, M., Neffgen, B., Ott, J., Scherzer, W., Schneider, W., Sickert, A., Stoye, D., Wieczorrek, W. (1996). „Lackharze – Chemie, Eigenschaften und Anwendungen“, Carl Hanser Verlag, München, D, Wien, A.

Brock, T., Groteklaes, M., Mischke, P. (1998). „Lehrbuch der Lacktechnologie“, Curt R. Vincentz, Hannover, D.

Buder-Stroisznigg, M., Wallner, G., Strauß, B. (2004). „Deformationsverhalten und Erscheinungsbild von bandbeschichteten Stahlblechen für Automobilanwendungen“, BHM, 149. Jg. (2004), Heft **9**, 313-317.

Buder-Stroisznigg, M., Wallner, G., Gruber, D., Strauß, B., Jandel, L., Lang, R. W. (2005). „Kunststofftechnische Aspekte bei der Entwicklung organisch bandbeschichteter Stahlbleche für Automobilanwendungen“, BHM, 150. Jg. (2005), Heft **9**, 293-300.

Ehrenstein, G. W., Riedel, G., Trawiel, P. (1995). „Praxis der Thermischen Analyse von Kunststoffen“, Carl Hanser Verlag, München, D.

Fauster, E., Schalk, P., O’Leary, P. (2005). „Evaluation and Calibration Methods for the Application of a Video-Extensometer to Tensile Testing of Polymer Materials“, Machine Vision Applications in Industrial Inspection XIII, SPIE **Vol. 5679** (2005), 187-198.

Frank, A. (2006). „Dynamisch-mechanische Analyse zur Charakterisierung des Aushärtegrades von Coil-Coating-Lackfilmen“, Studienarbeit, Institut für Werkstoffkunde und Prüfung der Kunststoffe, Montanuniversität Leoben, A.

Lang, R. W. (1999). „Vorlesungsunterlagen zu Werkstoffprüfung der Kunststoffe“, Institut für Werkstoffkunde und Prüfung der Kunststoffe, Montanuniversität Leoben, A.

Menges, G. (1984). „Werkstoffkunde der Kunststoffe“, Carl Hanser Verlag, München, D.

- Oswald, G. (1997). „Charakterisierung des mechanischen Kurz- und Langzeitverhaltens von Kunststoffen von Kunststofffolien für die transparente Wärmedämmung“, Diplomarbeit, Institut für Werkstoffkunde und Prüfung der Kunststoffe, Montanuniversität Leoben, A.
- Retting, W., Laun, M. (1991). „Kunststoff-Physik“, Carl Hanser Verlag, München, D, Wien, A.
- Schatzl, M. (2005). "Vernetzungseigenschaften von Coil Coating Lacken", Dissertation, Institut für Chemische Technologie Organischer Stoffe, Linz, A.
- Schmiedel, H. (1992). „Kunststoffprüfung“, Carl Hanser Verlag, München, D.
- Sinic, J. (2004). „Mechanische Charakterisierung von ein- und mehrlagigen Lackfilmen für bandlackierte Stahlbleche“, Studienarbeit, Institut für Werkstoffkunde und Prüfung der Kunststoffe, Montanuniversität Leoben, A.
- Ueda, K., Kanai, H., Suzuki, T., Amari, T. (2001). „Effects of mechanical properties of paint film on the forming of pre-painted steel sheets“, *Progress in Organic Coatings* **43** (2001), 233–242.
- Ueda, K., Kanai, H., Amari, T. (2002). „Viscoelastic properties of paint films and formability in deep drawing of pre-painted steel sheets“, *Progress in Organic Coatings* **45** (2002), 15–21.
- Ueda, K., Kanai, H., Amari, T. (2002). „Formability of polyester/melamine pre-painted steel sheets from rheological aspect“, *Progress in Organic Coatings* **45** (2002), 267–272.
- www.frt-gmbh.com (24.07.2006). „FRT Sensorblatt“, Fries Research & Technology GmbH, Bergisch Gladbach D.
- www.gom.com (27.07.2006). Gesellschaft für optische Messtechnik, Braunschweig, D.
- Zuiderduin, W. C. J., Westzaan, C., Huétink, J., Gaymans, R. J. (2003). "Toughening of polypropylene with calcium carbonate particles", *Polymer*, Volume **44**, 261-275.

ANHANG A

In Tabelle A.1 bis Tabelle A.4 sind die Ergebnisse der Schichtdickenmessung zusammengefasst. Bei jedem Probekörper mit der freien Einspannlänge von 80 mm und der Breite von 10 mm fand eine Einteilung in acht Segmente Q₀ bis Q₇ mit den Maßen 10 x 10 mm statt, deren durchschnittliche Schichtdicke in den nachfolgenden Tabellen aufgeführt sind. Fett hervorgehoben ist das Segment mit der geringsten durchschnittlichen Schichtdicke. Schattiert dargestellt sind jene Segmente, bei welchen der Bruch im Zugversuch auftrat.

Tabelle A.1: Durchschnittliche Schichtdicke der Segmente der Probekörper vom Material Midcoat-hard. Alle Werte in µm.

Prüfung ^{*)}	Probe	Q ₀	Q ₁	Q ₂	Q ₃	Q ₄	Q ₅	Q ₆	Q ₇	d _{Mittel}
X	18-01	23.549	23.521	24.511	23.537	24.132	22.735	22.861	23.075	23.490
X	18-02	23.005	23.632	22.574	22.702	23.762	24.756	23.696	22.316	23.305
1	18-03	23.385	22.789	23.334	21.939	22.940	23.515	23.772	21.942	22.952
1	18-04	25.826	23.367	23.657	22.852	21.942	23.371	23.855	21.957	23.353
1	18-05	22.446	23.477	22.560	22.165	22.194	22.968	22.945	25.139	22.987
1	18-06	23.633	23.639	22.120	22.922	22.038	22.608	23.885	23.131	22.997
1	18-07	23.734	23.123	24.224	22.704	23.293	22.607	23.630	22.639	23.244
1	18-08	23.222	22.107	25.106	23.217	23.950	22.534	24.178	24.168	23.560
100	18-09	23.518	22.114	24.376	23.161	23.212	22.977	22.546	23.394	23.162
100	18-10	21.745	22.978	23.082	23.311	23.381	23.710	24.422	22.366	23.124
100	18-11	22.792	24.783	23.649	22.877	23.437	22.693	23.571	23.282	23.386
100	18-12	22.024	23.446	22.960	22.354	23.296	24.832	21.867	24.044	23.103
X	18-13	24.194	23.552	23.521	23.631	23.066	23.562	22.923	23.693	23.518
100	18-14	24.765	23.347	23.920	23.359	23.865	23.236	22.935	23.868	23.662
100	18-15	23.456	23.119	24.180	24.133	22.568	23.568	23.457	23.541	23.503
10	18-16	22.844	24.571	23.174	25.117	24.548	25.629	23.754	25.176	24.352
10	18-17	23.889	24.885	24.370	25.261	24.829	24.811	23.511	24.901	24.557
X	18-18	24.807	24.696	24.653	25.269	25.874	24.076	24.662	24.131	24.771
10	18-19	24.264	24.031	25.029	25.246	24.591	24.330	23.935	23.706	24.392
X	18-20	23.685	23.769	25.362	24.629	23.909	24.846	23.794	24.760	24.344
10	18-21	23.984	23.575	25.414	25.044	24.236	24.611	24.174	24.158	24.400
X	18-22	23.423	24.270	23.985	23.675	25.119	23.995	23.261	24.557	24.036
10	18-23	23.842	23.783	23.571	23.327	24.615	23.753	23.828	24.561	23.910
10	18-24	23.158	23.567	23.941	23.596	23.727	23.558	24.030	23.933	23.689
10	18-25	23.821	23.272	24.074	23.430	23.699	23.972	23.235	24.294	23.725

*) Prüfmethode: 1: Zugversuch 1 mm/min, 10: Zugversuch 10 mm/min, 100: Zugversuch 100 mm/min, rel: Spannungsrelaxationsversuch, X: kein Versuch (Reserveprobe, Beschädigung beim Handling)

Tabelle A.2: Durchschnittliche Schichtdicke der Segmente der Probekörper vom Material Midcoat-flexible. Alle Werte in μm .

Prüfung ^{*)}	Probe	Q ₀	Q ₁	Q ₂	Q ₃	Q ₄	Q ₅	Q ₆	Q ₇	d _{Mittel}
rel	19-01	21.893	22.602	21.080	21.304	21.884	20.908	21.462	21.099	21.529
rel	19-02	21.324	21.197	21.409	20.772	22.417	21.054	21.368	22.273	21.477
rel	19-03	21.202	21.045	21.721	22.483	21.384	21.108	21.723	21.889	21.569
1	19-04	22.654	21.477	22.228	23.769	21.934	22.325	22.851	22.319	22.445
1	19-05	21.244	22.573	22.595	21.700	23.723	22.173	22.347	22.496	22.356
1	19-06	22.357	22.333	23.031	22.515	21.372	22.742	21.955	22.360	22.333
100	19-07	21.759	24.089	22.007	23.431	21.537	22.324	22.706	21.854	22.463
100	19-08	22.297	21.790	23.153	21.930	22.084	22.663	22.274	21.438	22.204
100	19-09	22.329	23.333	21.743	23.525	21.839	22.393	22.229	21.936	22.416
10	19-10	22.427	22.943	22.381	23.399	22.909	22.443	21.600	22.278	22.548
10	19-11	24.034	23.480	23.143	23.143	23.647	22.586	24.044	23.254	23.416
10	19-12	23.793	23.251	23.032	22.777	23.251	22.595	22.954	23.495	23.144

*) Prüfmethode: 1: Zugversuch 1 mm/min, 10: Zugversuch 10 mm/min, 100: Zugversuch 100 mm/min, rel: Spannungsrelaxationsversuch

Tabelle A.3: Durchschnittliche Schichtdicke der Segmente der Probekörper vom Material Midcoat-flexible übervernetzt. Alle Werte in μm .

Prüfung ^{*)}	Probe	Q ₀	Q ₁	Q ₂	Q ₃	Q ₄	Q ₅	Q ₆	Q ₇	d _{Mittel}
100	20-01	25.072	24.400	24.400	23.757	25.169	25.162	23.735	25.016	24.589
100	20-02	23.999	24.332	23.745	25.213	25.752	24.637	23.509	24.853	24.505
100	20-03	24.928	23.925	23.591	24.056	23.637	24.452	23.845	25.806	24.280
100	20-04	25.074	25.390	25.259	23.304	23.753	24.032	24.567	24.803	24.523
100	20-05	23.628	23.936	22.701	23.460	24.054	22.682	24.296	25.124	23.735
100	20-06	23.307	23.290	23.231	24.500	23.106	23.618	22.974	23.981	23.501
100	20-07	23.152	25.109	23.445	23.304	25.058	24.020	23.879	24.035	24.000
1	20-08	23.097	24.109	24.219	23.805	24.044	23.394	23.014	24.239	23.740
1	20-09	23.496	23.066	25.146	24.441	23.848	23.747	23.839	23.968	23.944
1	20-10	23.285	23.267	23.029	24.812	23.634	23.284	23.398	23.833	23.568
1	20-11	23.673	23.250	25.259	24.228	23.903	23.841	23.836	24.162	24.019
1	20-12	24.081	24.129	24.869	22.983	23.516	24.916	25.603	24.066	24.270
rel	20-13	23.362	23.526	22.622	23.773	23.557	24.243	23.166	23.600	23.481
rel	20-14	23.154	23.690	24.367	24.137	23.053	24.064	24.121	24.209	23.849
rel	20-15	23.733	23.276	23.334	23.414	24.924	23.164	24.476	23.630	23.744
10	20-16	23.639	23.209	22.861	23.861	22.111	24.739	23.480	24.749	23.581
10	20-17	23.613	23.757	24.670	24.400	24.012	23.818	23.111	23.295	23.835
10	20-18	24.109	24.416	24.887	24.210	23.707	23.997	22.759	23.247	23.917
10	20-19	24.608	24.132	23.929	24.948	24.907	24.447	24.158	23.190	24.290

Prüfung ^{*)}	Probe	Q ₀	Q ₁	Q ₂	Q ₃	Q ₄	Q ₅	Q ₆	Q ₇	d _{Mittel}
10	20-20	24.331	24.627	25.239	24.645	24.835	26.809	25.394	23.699	24.947
10	20-21	24.626	25.731	24.080	24.798	24.604	26.039	24.946	23.374	24.775

*) Prüfmethode: 1: Zugversuch 1 mm/min, 10: Zugversuch 10 mm/min, 100: Zugversuch 100 mm/min,
rel: Spannungsrelaxationsversuch

Tabelle A.4: Durchschnittliche Schichtdicke der Segmente der Probekörper vom Material Midcoat-flexible untervernetzt. Alle Werte in μm .

Prüfung ^{*)}	Probe	Q ₀	Q ₁	Q ₂	Q ₃	Q ₄	Q ₅	Q ₆	Q ₇	d _{Mittel}
100	21-02	22.874	22.411	22.247	22.180	22.845	21.871	22.889	23.016	22.542
100	21-03	24.168	23.403	23.201	22.600	22.329	22.045	22.855	22.103	22.838
100	21-04	23.551	23.296	23.849	22.620	22.880	22.207	22.785	23.451	23.080
100	21-05	24.671	22.596	22.783	23.635	23.976	22.658	23.191	23.782	23.412
100	21-06	24.526	22.486	23.697	23.557	23.130	22.235	23.787	22.227	23.206
100	21-07	24.702	23.529	23.794	22.752	23.695	22.465	21.915	22.723	23.197
100	21-08	24.426	24.924	25.096	23.895	23.666	24.406	23.641	23.399	24.182
1	21-09	23.252	22.611	23.850	24.298	23.569	22.476	23.821	22.498	23.297
1	21-10	23.947	23.524	22.509	23.842	23.341	23.825	22.680	23.463	23.391
1	21-11	23.025	23.469	22.906	23.987	23.153	23.742	23.490	23.538	23.414
1	21-12	24.376	25.309	23.555	23.252	23.471	23.482	22.908	23.420	23.722
1	21-13	24.088	22.778	23.568	22.985	23.032	22.981	23.817	23.296	23.318
rel	21-14	23.968	22.652	23.413	22.603	22.916	23.323	23.388	23.153	23.177
10	21-15	22.271	23.547	22.499	21.977	22.568	21.975	22.047	21.962	22.356
10	21-16	22.219	22.991	22.190	22.577	22.593	21.878	21.672	23.256	22.422
10	21-17	22.426	22.848	22.786	23.679	23.483	24.302	23.738	23.635	23.362
10	21-18	22.710	22.466	21.829	23.186	23.817	23.627	23.332	23.378	23.043
10	21-19	23.470	22.965	23.542	22.619	24.158	23.895	23.915	23.747	23.539
10	21-20	22.774	22.666	22.480	22.149	23.241	22.662	23.656	23.156	22.848
10	21-21	22.948	23.501	23.195	23.589	23.040	23.319	23.243	23.240	23.259

*) Prüfmethode: 1: Zugversuch 1 mm/min, 10: Zugversuch 10 mm/min, 100: Zugversuch 100 mm/min,
rel: Spannungsrelaxationsversuch