

# **Temperierte Zugversuche zur Bestimmung mechanischer Kennwerte und des Erscheinungsbildes von Lack- filmen und bandbeschichteten Blechen**

Diplomarbeit

von

**Franz Wohlscheiber**

erstellt am

**Polymer Competence Center Leoben**

eingereicht am

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



Betreuung: Dipl.-Ing. Michael Buder-Stroisznigg (PCCL)  
Dipl.-Ing. Dr. mont. Gernot Wallner (IWPK)

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

Leoben, Februar 2007

## DANKSAGUNG

Die vorliegende Diplomarbeit wurde in Rahmen des K<sub>plus</sub>-Projekts „Deformation Behaviour and Appearance after Forming of Polymer Coatings Applied on Multi-layer Coil-Coated Steel Sheets“ (Projekt-Nr.: 2.8) an der Polymer Competence Center Leoben GmbH im Rahmen des Kompetenzzentren-Programms K<sub>plus</sub> 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.

Bei meinem Betreuer, Herrn Dipl.-Ing. Michael Buder-Stroisznigg (PCCL), möchte ich mich ganz besonders für die exzellente Zusammenarbeit und seinen Einsatz bei der praktischen Durchführung der Versuche bedanken. Er stand immer für Fragen zur Verfügung und gab mir viele konstruktive Lösungsvorschläge. Besonders hilfreich waren seine sehr guten EDV-Kenntnisse in Bezug auf Origin<sup>®</sup> und Microsoft Office<sup>®</sup>, wo ich viel Nützliches von ihm dazulernen konnte.

Mein besonderer Dank gilt auch Herrn Dipl.-Ing. Dr. mont. Gernot Wallner (IWPK), der mir jederzeit in seiner freundlichen Art zur Seite stand und alle Fragen, die ich an ihn hatte, ausführlich beantwortete. Ganz besonders möchte ich mich für die schnelle und übersichtliche Korrektur der Diplomarbeit bedanken.

Für die Ermöglichung und Begutachtung der Diplomarbeit danke ich dem Vorstand des Instituts für Werkstoffkunde und Prüfung der Kunststoffe an der Montanuniversität Leoben, Herrn o.Univ.-Prof. Dr. mont. Reinhold W. Lang.

Meiner Familie danke ich für die Unterstützung während meines Studiums. Schließlich bedanke ich mich bei meiner Freundin Ute Weitensfelder für die moralische Unterstützung und für das Korrekturlesen dieser Arbeit.

Ebenfalls bedanken möchte ich mich bei Herrn DI Dr. Dieter Gruber für die grundlegende Einführung in die optische Erscheinungsbildcharakterisierung.

Weiterer Dank geht an meinen Kollegen Alexander Lovas, der mir beim Aufbau des Erscheinungsbildmessstandes und den anschließenden Messungen mit Rat und Tat zur Seite stand.

## KURZFASSUNG

In der vorliegenden Diplomarbeit wurden Methoden zur Bestimmung mechanischer und erscheinungsbildrelevanter Parameter von freistehenden Lackfilmen und bandbeschichteten Blechen adaptiert, weiterentwickelt und angewendet. Es wurden Einschicht-Lackfilme untersucht, die sich durch die Formulierung (Bindemittel: Acrylat bzw. Polyester, Vernetzer: Melamin bzw. Isocyanate) und durch die Pigmentierung unterschieden. Die Eigenschaftsprofile von Ein- und Zweischichtfilmen wurden gegenübergestellt.

Die Charakterisierung der Lackfilme erfolgte im monotonen Zugversuch (bei Raumtemperatur und 100 °C). Neben den Zugversuchen bis zum Bruch wurden auch Be- und Entlastungsversuche zur Bestimmung der elastischen Verzerrungsenergie (elastic strain energy, ESE) durchgeführt.

Acrylatfilme erwiesen sich als tendenziell steifer als Polyesterfilme. Die eingesetzten Vernetzer und die Pigmentierung übten einen signifikanten Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften aus. Das Deformationsverhalten von Zweischichtfilmen wurde vornehmlich durch die sprödere Lackkomponente bestimmt.

Mit Hilfe eines entwickelten und implementierten In-situ-Erscheinungsbildmessstandes wurden deformationsbedingte Veränderungen im Erscheinungsbild bandbeschichteter Bleche dokumentiert. Ab Dehnungen von etwa 1,5 % zeigten sich (sowohl bei Raumtemperatur als auch bei 100 °C) signifikante Verschlechterungen des Erscheinungsbildes. Während das Blech mit harter Klarlackschicht das schlechteste Erscheinungsbild aufwies, ergab sich für die Probe mit fluorpolymerhaltiger Klarlackschicht das beste Verhalten. Die Verstreckung bei Temperaturen oberhalb der Glastemperaturen der Lackfilme brachte keine Verbesserung des deformationsabhängigen Erscheinungsbildes.

## **ABSTRACT**

Within this work, methods for the determination of mechanical and appearance-relevant parameters of freestanding paint films and coil coated steel sheets were developed, implemented and applied. For single layer paint films the effects of formulation (variation of binder (acrylate vs. polyester) and curing agent (melamine vs. isocyanate)) and pigmentation on the mechanical properties at ambient temperature and 100 °C, were investigated. Furthermore, the mechanical properties of double-layer films were characterized. Finally the deformation induced appearance of coil coating steel specimens was determined.

Regarding the effect of formulation, acrylate based films exhibited higher stiffness and elastic strain energy values compared to polyester based films. The various curing agents and the pigmentation had a significant effect on the mechanical properties.

Using a novel in situ appearance measuring technique it was shown, that the deformation induced loss of appearance becomes significant at strain values greater than 1.5 %. While for hard clear coats more significant changes were obtained, fluoropolymer modified clear coats yielded the lowest appearance loss. Deformation at temperatures above glass transition of the individual coating layers (100 °C) did not result in improved deformation induced appearance behaviour.

# INHALTSVERZEICHNIS

<b>DANKSAGUNG .....</b>	<b>II</b>
<b>KURZFASSUNG.....</b>	<b>III</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>IV</b>
<b>INHALTSVERZEICHNIS.....</b>	<b>V</b>
<b>1 EINLEITUNG UND ZIELSETZUNGEN .....</b>	<b>1</b>
<b>2 GRUNDLAGEN.....</b>	<b>4</b>
2.1 Lacksysteme für die Bandbeschichtung.....	4
2.1.1 Bindemittel.....	5
2.1.2 Vernetzer und Vernetzung .....	8
2.1.3 Lösungsmittel.....	12
2.1.4 Farbmittel und Füllstoffe.....	13
2.1.5 Additive (Hilfsmittel) .....	15
2.2 Schichtaufbau von Autolacken und Lackierverfahren .....	16
2.2.1 Bandbeschichtungsprozess (Coil-Coating) .....	16
2.2.2 Lackaufbau bandbeschichteter Bleche .....	18
2.2.3 Autokarosserielackierung – Stand der Technik.....	18
2.3 Verformungsverhalten bandbeschichteter Bleche.....	20
2.4 Optische Charakterisierung bandbeschichteter Bleche.....	23
2.4.1 Intensitätsprofilanalyse .....	23
2.4.2 Histogrammanalyse .....	25
<b>3 EXPERIMENTELLES.....</b>	<b>30</b>
3.1 Werkstoffe.....	30
3.1.1 Freie Lackfilme.....	31
3.1.2 Bandbeschichtete Bleche.....	33
3.2 Probenvorbereitung und Geometrie .....	34
3.2.1 Freie Lackfilme.....	34
3.2.2 Bandbeschichtete Bleche.....	36
3.3 Zugversuche .....	37

3.3.1	Durchführung und Auswertung der Zugversuche an freien Lackfilmen.....	38
3.3.2	Bandbeschichtete Bleche.....	46
3.4	Erscheinungsbildmessung .....	46
3.4.1	Aufbau des In-situ-Erscheinungsbildmessstandes.....	47
3.4.2	Optimierung der Abbildungsqualität .....	51
3.4.3	Erscheinungsbildmessung .....	53
<b>4</b>	<b>ERGEBNISSE UND DISKUSSION .....</b>	<b>55</b>
4.1	Einfluss der Pigmentierung auf die mechanischen Eigenschaften von freien Einschicht-Lackfilmen.....	55
4.1.1	Zugversuche bei Raumtemperatur.....	56
4.1.2	Zugversuche bei 100 °C .....	61
4.1.3	Be- und Entlastungsversuche bei 100 °C .....	64
4.2	Einfluss des chemischen Aufbaus auf die mechanischen Eigenschaften von freien Klarlack-Lackfilmen .....	70
4.2.1	Zugversuche bei Raumtemperatur.....	70
4.2.2	Zugversuche bei 100 °C .....	71
4.2.3	Be- und Entlastungsversuche bei 100 °C .....	74
4.2.4	Unterschiede zwischen Hoch- und Niedertemperaturvernetzung ....	80
4.3	Einfluss des Schichtaufbaus auf die mechanischen Eigenschaften von freien Zweischicht-Lackfilmen .....	84
4.4	Erscheinungsbilder von verstreckten bandbeschichteten Blechproben ....	88
<b>5</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG .....</b>	<b>95</b>
<b>6</b>	<b>LITERATUR .....</b>	<b>99</b>
<b>7</b>	<b>ANHANG.....</b>	<b>102</b>
A-1	Manuelle Auswertung der Rohdaten aus den temperierten Zugversuchen .....	102
A-2	Einfluss von Probenfertigung und Versuchsparametern .....	104
A-2.1	Ungleichmäßige Probendicke .....	104
A-2.2	Ungleichmäßige Probenqualität.....	106
A-2.3	Einfluss der Prüfgeschwindigkeit .....	107

---

A-3	Plausibilitätscheck.....	108
A-4	Zusammenstellung der ermittelten $\sigma/\varepsilon$ -Diagramme.....	108
A-4.1	Zugversuche bei Raumtemperatur.....	109
A-4.2	Zugversuche bei 100 °C .....	111
A-4.3	Be- und Entlastungsversuche bei 100 °C .....	115

## **1 EINLEITUNG UND ZIELSETZUNGEN**

Moderne polymerbasierende Lackierungen bestehen aus mehreren aufeinander abgestimmten Lackschichten, wobei jede einzelne Schicht spezifische Aufgaben im Mehrschichtverbund zu erfüllen hat. Hochwertige Beschichtungen bestehen aus bis zu vier separaten Schichten. Dabei übernimmt die zuerst auf das Blech aufgebraachte Grundierung, die auch Primer genannt wird, den Korrosionsschutz. Als guter Steinschlagschutz, zusätzlicher Korrosionsschutz, um Unebenheiten des Bleches auszugleichen und um den Primer vor UV-Strahlung zu schützen, wird zwischen Primer und nachfolgendem Decklack eine Füllerschicht aufgebracht. Als farb- und effektgebende Schicht wird eine als Basis- oder Decklack bezeichnete Schicht appliziert. Die äußersten, zuletzt aufgetragenen ein oder zwei Klarlackschichten sind für den optischen Gesamteindruck, den Schutz gegen Bewitterung (Sonnenlicht, Wetter, Chemikalien) und die Kratzfestigkeit der Lackierung verantwortlich.

Zur Applikation der einzelnen Lackschichten stehen mehrere unterschiedliche Technologien zur Auswahl. Primerschichten werden üblicherweise mittels kathodischer Elektrotauchlackierung (TKL) aufgetragen. Die Lackierung ganzer Bauteile erfolgt meist mittels Spritzapplikation. In der Automobilerstlackierung werden sogenannte Hochrotationszerstäuber eingesetzt, die hohe Investitionskosten und Sicherheitsauflagen mit sich bringen. Der Einsatz bereits fertig bandbeschichteter Bleche stellt eine kostengünstige Alternative dar, die nebenbei auch zur Schonung der Umwelt beiträgt. Die Applikation der Beschichtung erfolgt in diesem Fall bereits beim Stahlhersteller im sogenannten 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 Haushaltsgeräte- und teils in der Automobilindustrie ihren Einsatz. Während die technische Entwicklung von vorgefüllerten Stahlbändern (2-Schicht-Lackierungen) zur Substitution von Elektrotauchlackierung und nachfolgender Füllerlackierung schon weitgehend abgeschlossen ist, soll es in Zukunft auch möglich sein, durch

die Verwendung von decklackierten Stahlbändern (4-Schicht-Lackierung) die komplexe und kostenintensive Spritzlackierung zur Gänze zu ersetzen [1].

Die größten Beanspruchungen im Zuge der Bauteilfertigung erfahren bandbeschichtete Bleche in Formgebungsprozessen wie z.B. dem Tiefziehverfahren, bei dem starke mechanische Verformungen nicht nur von den Blechen, sondern auch von den applizierten Lackfilmen übernommen werden müssen. Die dabei an Kanten und Rundungen auftretenden, teils hohen lokalen Verstreckungen führen zu einer mehr oder weniger starken Verschlechterung des optischen Erscheinungsbildes der Lackierung.

Im Rahmen des K<sub>plus</sub>-Forschungsprogramms werden am Polymer Competence Center Leoben (PCCL, Leoben, A) in Kooperation mit dem Institut für Werkstoffkunde und Prüfung der Kunststoffe der Montanuniversität (Leoben, A), der Voestalpine Stahl GmbH (Linz, A) und der BASF Coatings AG (Münster-Hiltrup, D) 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 [2].

Im Zuge von vorangegangenen Studienarbeiten und Diplomarbeiten wurden die relevanten (thermo)mechanischer Eigenschaften von ein- und mehrlagigen Lackfilmen (Sinic, 2004, [3]; Frank, 2006, [4]) umfassend charakterisiert und Methoden zur Charakterisierung des optischen Erscheinungsbildes von bandbeschichteten Blechen, die den subjektiven Eindruck des menschlichen Auges möglichst gut nachbilden sollen, entwickelt und implementiert (Hinterberger, 2004, [5]).

Ein Hauptziel dieser Arbeit liegt in der Bestimmung von mechanischen Kennwerten freier Lackfilme bei Raumtemperatur und Temperaturen über der Glasübergangstemperatur ( $T_G$ ) im einachsigen Zugversuch von ein- und mehrlagigen Primer-, Deck- und Klarlackfilmen für Anwendungen in der Bandbeschichtung. Dabei soll der Einfluss von Pigmentierung und Art der Vernetzung bei Klarlackfilmen auf die Verformbarkeit von Duromer-Filmen untersucht werden. Zudem sollen Zweischichtsysteme mechanisch charakterisiert werden. Besonderes Augenmerk soll auf die elastische Verzerrungsenergie aus Be- und Entlastungsversuchen gelegt werden.

Das zweite Hauptziel dieser Arbeit liegt im Aufbau und der Implementierung einer In-situ-Methode zur Erscheinungsbildcharakterisierung im temperierten einachsigen Zugversuch. Im Gegensatz zur bereits bestehenden Methode, bei der nur ein Lichtpunkt auf die Probe projiziert und mittels Videoextensiometer erfasst wurde, soll mit Hilfe eines im Rahmen dieser Arbeit zu entwerfenden Versuchsaufbaus ein rechteckiger Lichtspalt auf die bandbeschichtete Blechprobe projiziert und mittels digitaler Spiegelreflexkamera fotografiert werden. Auf diese Weise soll das

Erscheinungsbild bandbeschichteter Bleche während des gesamten Verformungsvorganges dokumentiert werden. Durch die um ein Vielfaches höhere optische Auflösung einer Digitalspiegelreflexkamera im Vergleich zu einer Videokamera sollte die Qualität der Aufnahmen deutlich höher liegen, sodass eine nachträgliche quantitative mathematische Auswertung möglich ist. Der zu implementierende Erscheinungsbildmessaufbau soll zur Charakterisierung des Erscheinungsbildes von unterschiedlichen bandbeschichteten Blechen eingesetzt werden.

Die Motivation zur Durchführung von temperierten Zugversuchen und Erscheinungsbildmessungen bei 100 °C besteht einerseits in der Aufklärung des grundlegenden Werkstoffverhaltens von Lackfilmen bei Temperaturen über der Glasübergangstemperatur ( $T_G$ ). Andererseits soll untersucht werden, ob eine Verformung von bandbeschichteten Blechen unter diesen Bedingungen einen positiven Einfluss auf das optische Erscheinungsbild ausübt.

## 2 GRUNDLAGEN

Im Kapitel Grundlagen werden zuerst die für diese Arbeit relevanten Lacksysteme mit ihren Bindemitteln, Vernetzern, Lösungsmitteln, Farbmitteln (Pigmente, Farbstoffe), Füllstoffen und Additiven beschrieben. Dann folgt die Erläuterung des Bandbeschichtungsprozesses und des sich daraus ergebenden Lackaufbaus. Anschließend wird auf das Verformungsverhalten von bandbeschichteten Blechen eingegangen. Abschließend werden die verfügbaren optischen Charakterisierungsmöglichkeiten für bandbeschichtete Bleche dargestellt und Auswertemethoden (Intensitätsprofilanalyse und Histogrammanalyse) vorgestellt.

### 2.1 Lacksysteme für die Bandbeschichtung

Ein Beschichtungsstoff auf Basis organischer Bindemittel, der einen auf einem Untergrund haftenden, zusammenhängenden, praktisch wasserundurchlässigen, schützenden und ggf. dekorativen Film ergibt, wird laut DIN 55945 als Lack bezeichnet. Die aus dem Lackfilm bestehende Beschichtung wird als Lackierung bezeichnet [7]. Lacke haben in der Regel zwei Funktionen: Zum Einen dienen sie dem Schutz des Substrates vor mechanischen Belastungen und atmosphärischen Störfaktoren wie UV-Strahlung, Wasser, Salzen, Austrocknung, Lösungsmitteln und Detergenzien. Zum Anderen verbessern sie das optische Erscheinungsbild der Oberfläche (Dekoration) [8]. Lackkomponenten werden üblicherweise in flüchtige und nicht flüchtige Bestandteile eingeteilt. Zu den flüchtigen Bestandteilen zählen Lösungsmittel und eventuelle flüchtige Additive. Die wichtigsten nicht flüchtigen Anteile sind Bindemittel (Filmbildner, Weichmacher, Trockenstoffe), Farbmittel (Pigmente, Farbstoffe) und Zusatzstoffe (Füllstoffe, Additive) [7]. Die Einteilung von Lacken erfolgt in dieser Arbeit meist nach ihrer Funktion (z.B. Primer, Decklack, Klarlack). Generell werden Lacke auch noch nach dem Basisbindemittel bzw. Filmbildner oder dem Lösemittelgehalt in verschiedene Gruppen gegliedert.

In Abb. 2.1 sind die wichtigsten Komponenten von Lacken in tabellarischer Form zusammengefasst.

Flüchtige Bestandteile	Lösungsmittel		Lack oder Lackfarbe	
Nichtflüchtige Bestandteile	Bindemittel	Filmbildner Harze Weichmacher Hilfsstoffe		getrockneter Lackfilm
		Farbmittel		
	Zusatzstoffe	Füllstoffe etc.		

**Abb. 2.1:** Lackkomponenten [9]

Im Rahmen dieser Diplomarbeit kamen Lacke auf Acrylat- und Polyester-Basis zum Einsatz. Vernetzt wurden diese Basispolymere entweder mit Hexamethylen-diisocyanat (HDI), Isophorondiisocyanat (IPDI) oder Melaminformaldehyd (MF). Vereinzelt wurden auch Lackfilme, bestehend aus Blends der beiden Basispolymere, untersucht.

### 2.1.1 Bindemittel

Nach DIN 55948 ist das Bindemittel der nicht flüchtige Anteil des Beschichtungstoffes ohne Pigmente und Füllstoffe, aber einschließlich der nicht flüchtigen Hilfsstoffe wie Weichmacher und Trockenstoffe (vgl. Abb. 2.1) [7]. Die Anforderungen an Bindemittel sind, dass sie einen dünnen, gleichmäßigen Film bilden, alle Bestandteile eines Lackes zusammenhalten und die Haftung auf dem Substrat gewährleisten [9]. Die polymeren Komponenten im Bindemittel sind Filmbildner und Harze.

Ein Filmbildner ist entweder ein makromolekularer Stoff (z.B. Alkydharz) oder ein niedermolekularer Stoff, der erst im Verlauf der Lackhärtung in einen makromolekularen Stoff übergeht (z.B. ungesättigte Polyesterharze).

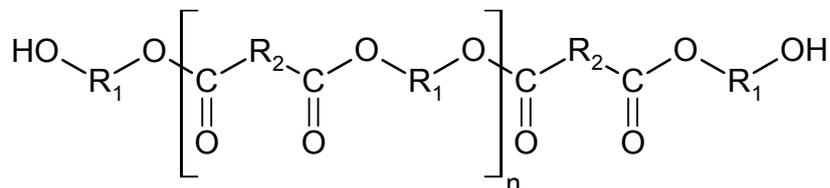
Harze sind natürliche und/oder synthetische Stoffe von glasig-amorpher, harter Konsistenz. Sie sind leicht löslich in organischen Lösemitteln und dienen der

Erhöhung des Feststoffanteiles im Bindemittel, steigern die Filmhärte, verbessern die Haftfestigkeit und erhöhen den Glanz.

Weichmacher ermöglichen einen besseren Verlauf und eine höhere Elastizität des Lackfilmes. Hilfsstoffe (Additive) sind verschiedene Zusatzstoffe, die in geringen Mengen zugegeben werden, um dem Lackfilm spezielle Eigenschaften zu verleihen [9].

### **Polyesterharze**

Gesättigte Polyesterharze (s. Abb. 2.2), die als Rohstoffe für Beschichtungsstoffe eingesetzt werden, sind definiert als „Polyesterharze, bei denen die Komponenten – mehrbasige Carbonsäuren und mehrwertige Alkohole – keine polymerisierbaren Doppelbindungen enthalten“. Sie werden durch Kondensation von di- oder mehrfunktionellen Monomeren, die Hydroxyl- bzw. Carboxylgruppen enthalten, hergestellt. Die Molmasse gesättigter Polyesterharze kann zwischen 1.000 und ca. 30.000 g/mol variiert werden [10].



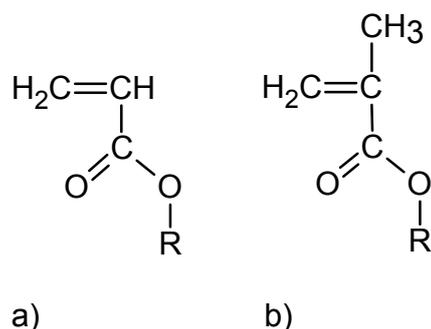
**Abb. 2.2:** Beispiel eines linearen gesättigten Polyesters (hydroxyfunktionell)

Als Vernetzungspartner dienen gesättigten Polyestern Aminoharze (vorwiegend Melaminharze), Phenolharze, Polyisocyanate und Epoxidharze. Im Coil-Coating-Bereich werden aufgrund der hohen Anforderungen meist hoch- oder mittel-molekulare Polyester bevorzugt, die mit Polyisocyanaten oder Melaminharzen vernetzt werden. 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 Monomere, 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. Polyesterharze werden im Bandbeschichtungsprozess vor allem als Bindemittel in Decklacken oder Grundierungen eingesetzt. Zur Herstellung von Füllern für die Automobilierlackierung werden fast ausschließlich gesättigte Polyester als Hauptbindemittel eingesetzt [10].

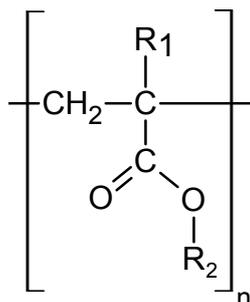
### Acrylatharze

Acrylatharze, die auch als Polyacrylate, Acryl-Harze und Polyacrylat-Harze bezeichnet werden (s. Abb. 2.4), werden durch radikalische Polymerisation von Acrylmonomeren (s. Abb. 2.3) hergestellt. Acrylmonomere sind sowohl einfache, nicht besonders funktionalisierte Ester der Acryl- oder Methacrylsäure als auch Derivate der (Meth-)Acrylsäure mit spezifischer Reaktivität [7].



**Abb. 2.3:** Monomere für Acrylharze: a) Acrylat, b) Methacrylat

Ein bemerkenswerter Unterschied besteht zwischen den Eigenschaften der Polyacrylate und jenen der Polymethacrylate. Acrylester ergeben weichere Polymerisate 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. 2.3), eingeschränkt. Durch Copolymerisation von Estern der Acryl- und Methacrylsäure lassen sich innerhalb gewisser Grenzen Polymerisate verschiedener Härte und Löslichkeit herstellen [10].



**Abb. 2.4:** Beispiel eines Polymethacrylates

Fremdvernetzende Einbrennlacke basieren überwiegend auf der Kombination Polyacryl-Polyol mit Melaminharz oder geblocktem Polyisocyanat. Die Anwendungsbereiche von vernetzungsfähigen Acrylharzen, die sich durch Widerstandsfähigkeit und Witterungsbeständigkeit (keine Vergilbung) auszeichnen, sind Automobil- und Industrielackierungen sowie das Coil-Coating [7].

### 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 Polymere 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 setzt man Hitze, Strahlung oder elektrische Energie ein. Die thermische Härtung mittels Heißluft ist die gebräuchlichste Methode. Bis 80 °C spricht man von wärme-forcierter Trocknung, darüber vom Einbrennen [10].

In diesem Kapitel wird nur auf Vernetzungssysteme eingegangen, die im Rahmen dieser Arbeit im Zuge der Probenherstellung bei der Voestalpine zur Anwendung kamen.

## ***Polyisocyanate***

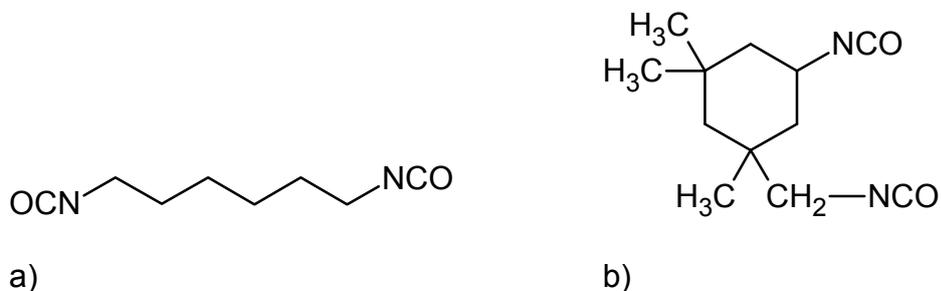
Diisocyanate lassen sich in aromatische und aliphatische Diisocyanate einteilen. Die aromatischen Diisocyanate sind wesentlich reaktiver, weisen jedoch eine geringere Witterungsbeständigkeit auf.

### Hexamethylendiisocyanat (HDI)

HDI ist ein aliphatisches Diisocyanat (s. Abb. 2.5a) und stellt das wichtigste Vernetzungsmittel für aliphatische Folgeprodukte dar. Beschichtungsstoffe auf HDI-Basis haben bis heute noch nicht übertroffene Qualitätsmaßstäbe gesetzt [10].

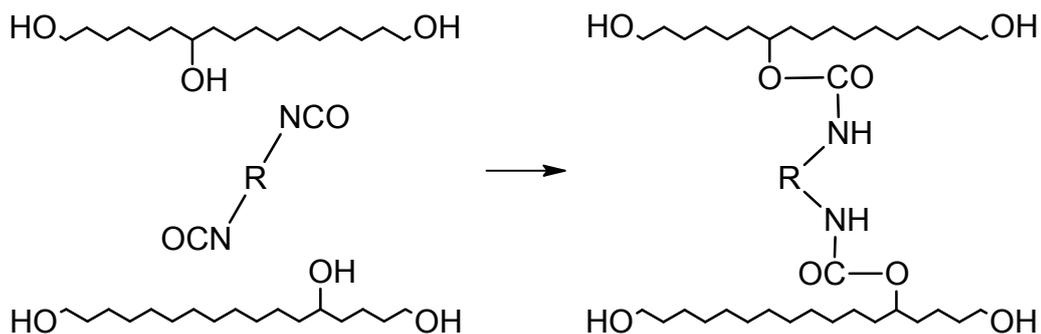
### Isophorondiisocyanat (IPDI)

IPDI ist ebenfalls ein aliphatisches Diisocyanat (s. Abb. 2.5b) und besitzt ein außergewöhnliches Merkmal, das es für gezielte Modifikationen und Synthesen wertvoll macht: IPDI weist zwei Isocyanatgruppen unterschiedlicher Reaktivität auf, wobei die sekundäre aliphatische NCO-Gruppe um ein Vielfaches reaktiver ist als die cycloaliphatische NCO-Gruppe [10].



**Abb. 2.5:** a) Hexamethylendiisocyanat (HDI), b) Isophorondiisocyanat (IPDI)

Die schematische Darstellung der Vernetzung von Hydroxylgruppen (hier einem Polyester) mit einem Isocyanat ist in Abb. 2.6 ersichtlich. Die bei der Vernetzung entstehenden Polyisocyanatharze werden Polyurethane (PUR) genannt.



**Abb. 2.6:** Schematische Darstellung der Vernetzung eines verzweigten hydroxyfunktionellen Polyesters mit Isocyanat (Urethanbildung)

Im Lacksektor kommen wegen ihrer gesundheitsbeeinträchtigenden Wirkung nur selten monomere Isocyanate (z.B. HDI, IPDI) zum Einsatz. Deshalb werden aus monomeren Diisocyanaten Polyisocyanate hergestellt, die meist drei NCO-Gruppen aufweisen [10].

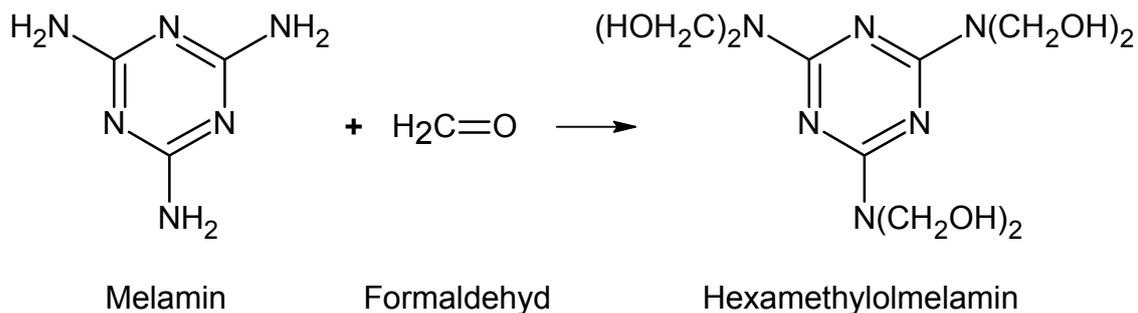
Da Polyisocyanate infolge ihrer Isocyanatgruppen in Gegenwart von Reaktionspartnern oder Feuchtigkeit nicht stabil sind, werden die reaktiven NCO-Gruppen häufig durch Addition von monofunktionellen H-aciden Verbindungen „blockiert“. Bei höheren Temperaturen spalten sich diese „Blockierungsmittel“ wieder ab. Kommerziell verwendete Blockierungsmittel sind unter anderem Phenole, Oxime und  $\epsilon$ -Caprolactam. Im Coil-Coating wird hauptsächlich  $\epsilon$ -Caprolactam eingesetzt.

### **Aminoplaste**

Melaminformaldehyd-Harze (MF-Harze) und Harnstoff-Formaldehyd-Harze (UF-Harze) gehören zur Gruppe der Aminoplaste, worunter man ganz allgemein die Polykondensationsprodukte von Carbonylverbindungen mit NH-gruppenhaltigen Verbindungen versteht. UF-Harze zeigen gegenüber MF-Harzen eine schlechtere Beständigkeit gegenüber Alterung, Feuchtigkeit, Temperatur und pH-Wert, weswegen sie für Außenbeschichtungen nicht so gut geeignet sind [10].

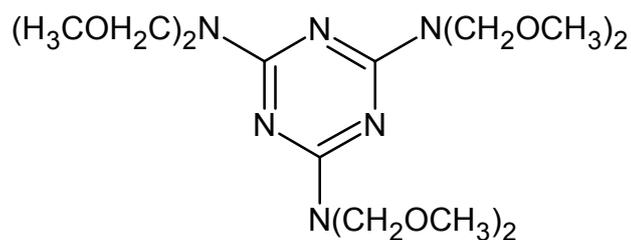
#### Melaminformaldehydharze (MF-Harze)

Die Umsetzung von Melamin mit Formaldehyd liefert Methylolmelamine (s. Abb. 2.7). Diese Methylolmelamine sind in ihrer unmodifizierten Form als Lackrohstoffe ohne Bedeutung.



**Abb. 2.7:** Herstellung eines Melamin-Formaldehyd (MF)-Harzes (Hexamethylolmelamin) [11]

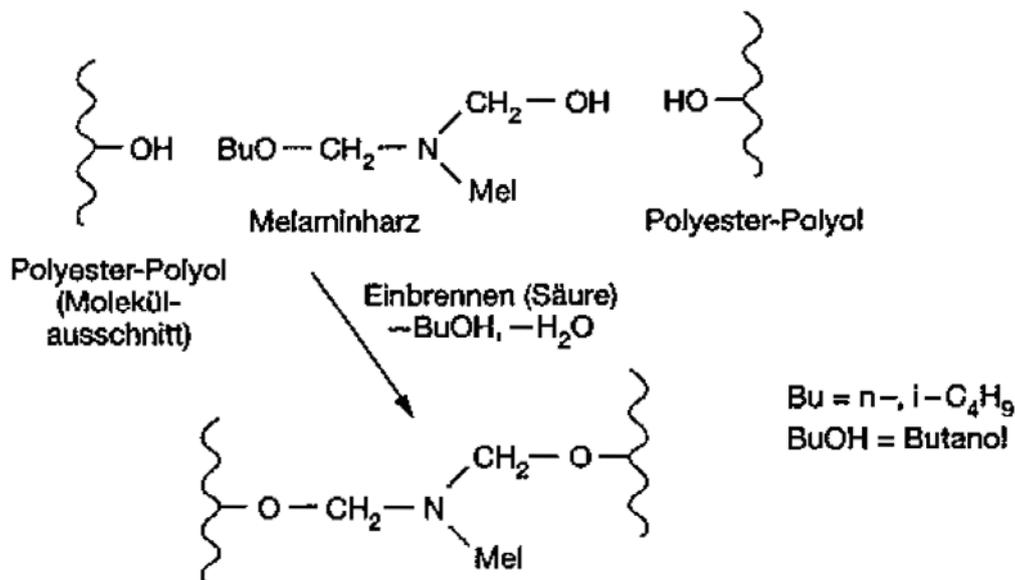
Als Lackrohstoff einsetzbare MF-Harze entstehen erst durch eine nachträgliche Veretherung mit Alkoholen. Ein wichtiges hochverethertes Melaminharz ist das Hexakis(methoxymethyl)melamin-Harz (HMMM-Harz) (s. Abb. 2.8). Als Bindemittelkomponenten sind MF-Harze ungeeignet, da sich infolge zu hoher Vernetzungsdichten sehr spröde Beschichtungen ergeben [10].



**Abb. 2.8:** Hexakis(methoxymethyl)melamin-Harz (HMMM-Harz) [10]

Acrylat-, gesättigte Polyester- und Epoxidharze sind wichtige Reaktionspartner der MF-Harze (s. Abb. 2.9). Die thermische Vernetzung erfolgt durch Reaktion der Alkoxymethylengruppen 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 [10].

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 [7].



**Abb. 2.9:** Schematische Darstellung der Vernetzung von Polyestern mit Melaminharz [7]

### 2.1.3 Lösungsmittel

Ein Lösungsmittel ist eine aus einer oder mehreren Komponente(n) bestehende Flüssigkeit, die Bindemittel ohne chemische Umsetzung zu lösen vermag. Voraussetzung ist, dass das Lösungsmittel bei der Filmbildung flüchtig ist. Die Aufgabe eines Lösungsmittels ist das Auflösen des hochviskosen Bindemittels, um es dadurch gut verarbeitbar zu machen. Je nach Applikationsart liegt der jeweilige Lösungsmittelgehalt zwischen 0 % (Pulverlacke) und 50 % (Polyesterharzlacke, Polyurethanharze). Bei Wasserlacken liegt der Wasseranteil zwischen 3 % und 18 % [7]. Generell gilt: „Ähnliches wird von Ähnlichem gelöst“ (Paracelsus), was bedeutet, dass weniger polare Bindemittel wie z.B. Alkydharze oder modifizierte Acrylate sehr gut mit aliphatischen Lösungsmitteln (Heptan, Cyclohexan) gelöst werden können. Für die „mittelpolaren“ Polyester- und Acrylatharze eignen sich besonders Toluol, Xylol und Solventnaphtha (aromatische Kohlenwasserstoffe). Universell einsetzbare mittelmäßig polare Lösungsmittel stellen Ester (Ethylacetat) und Ketone (Aceton) dar. Für polare Bindemittel wie Melaminharze werden Alkohole verwendet [8].

#### 2.1.4 Farbmittel und Füllstoffe

Farbmittel werden in Farbstoffe und Pigmente unterteilt. Ein Pigment ist ein in Lösungsmitteln oder Bindemitteln praktisch unlösliches organisches oder anorganisches, buntes oder unbuntes Farbmittel. Im Gegensatz zu Pigmenten sind Farbstoffe in organischen Lösungsmitteln löslich. Sie finden in der Lackindustrie jedoch kaum Anwendung [7].

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. Es wird zwischen Weiß-, Bunt-, Schwarz-, Glanz- und Leuchtpigmenten unterschieden [7]. Die wichtigsten Eigenschaften von Pigmenten im Lack sind:

- optische Eigenschaften
- Verhalten und Wechselwirkung in Bindemitteln
- Licht-, Wetter- und Hitzebeständigkeit
- chemische Eigenschaften
- physikalische Eigenschaften

Die optische Wirkung von Weißpigmenten beruht hauptsächlich auf ihrem starken, nichtselektiven Streuvermögen. Als Weißpigment kommt hauptsächlich Titandioxid ( $\text{TiO}_2$ ) zum Einsatz. Titandioxid ist gut chemikalienbeständig und schützt die Beschichtung vor UV-Strahlung. Die bedeutendsten Vertreter der Schwarzpigmente sind die Pigmentruße, die bis zu 99,8 % vom sichtbaren Licht absorbieren können. Sie sind nahezu kugelförmige Teilchen, die zu Strukturen zusammenwachsen. Sie absorbieren UV- und Infrarot-Strahlung. Neben der hohen Farbstärke weisen sie eine gute Licht- und Witterungsbeständigkeit auf. Die wichtigsten Buntpigmente sind anorganische Eisenoxide, die in den Farben gelb, orange, rot, braun und schwarz erhältlich sind. Sie weisen nadelförmige Strukturen auf und sind licht-, wetter- und alkalibeständig. Bei den anorganischen Glanzpigmenten wird unterschieden zwischen Metalleffektpigmenten (Aluminiumplättchen), Perlglanzpigmenten (mit farblosen Metalloxiden beschichtete Glimmerplättchen) und

Interferenzpigmenten (mit färbiger Metalloxidschicht beschichtete Glimmerplättchen) [7].

Das rheologische Verhalten von pigmentierten Lacken sowie deren Licht- und Lösemittlechtheit 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 Fließeigenschaften. Im dispergierten Zustand sind der Verteilungszustand des Pigments im Anwendungsmedium sowie die Wechselwirkungen mit dem Filmbildner und anderen Lackbestandteilen von zentraler Bedeutung [7].

### ***Funktionelle Pigmente***

Unter dieser Bezeichnung werden üblicherweise Pigmentgruppen zusammengefasst, die nicht wegen farbgebender Eigenschaften in Lacken eingesetzt werden, sondern wegen anderer, z.B. korrosionshemmender, Eigenschaften. Unter einem Korrosionsschutzpigment versteht man ein Pigment, welches in Grundbeschichtungen (Primern) eingesetzt, die metallischen Substrate (meist Stahl oder Aluminium) durch in der Regel chemische oder physikalisch-chemische Wirkung vor Korrosion schützen soll. Die beste korrosionshemmende Wirkung erzielen chromhaltige Pigmente wie z.B. Zinkchromat. Wegen ihrer toxikologischen Wirkung kommen inzwischen immer öfter phosphathaltige Korrosionsschutzpigmente zum Einsatz. Einige wichtige Vertreter sind z.B. Zinkphosphat, Chromphosphat und Aluminiumtriphosphat [7].

An der Grenzfläche zwischen Pigment und Medium kommt es zu Wechselwirkungen. Die Größe und Polarität der Pigmentoberfläche beeinflusst diese Wechselwirkungen, von denen wieder viele Eigenschaften des gesamten Systems abhängen [7].

### ***Füllstoffe***

Ein Füllstoff ist eine aus Teilchen bestehende, im Anwendungsmedium praktisch unlösliche Substanz, die zur Vergrößerung des Volumens oder zur Verbesserung technischer Eigenschaften und/oder zur Beeinflussung optischer Eigenschaften

verwendet wird. 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  $\mu\text{m}$  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 sowie Glanz – und sie tragen, da sie i.A. preiswerter sind als Pigmente, zur Verringerung des Preises eines Beschichtungsstoffes bei. Die Hauptanwendungen von Füllstoffen in Lacken sind Grundierungen. In Decklacken werden sie nur in geringem Ausmaß verwendet [7].

### 2.1.5 Additive (Hilfsmittel)

Ein Additiv ist eine Substanz, die einem Beschichtungsstoff in geringen Mengen zugesetzt wird, um diesem oder der daraus hergestellten Beschichtung spezielle Eigenschaften zu verleihen. Die wichtigsten Gruppen von Additiven:

- Entschäumer und Entlüfter verringern die Oberflächenspannung, wodurch z.B. eingeschlossene Luft leichter aus dem Lackfilm entweichen kann.
- Netz- und Dispergiermittel dienen der besseren Pigmentierung des Bindemittels.
- Antiabsetzmittel verhindern im aufgetragenen Lack das Absetzen von schwereren Stoffen in Flüssiglacken.
- Antiausschwimmittel verhindern im aufgetragenen Lack das Aufschwimmen von leichten Zusatzstoffen.
- Haftungsverbesserer verbessern die Haftung zwischen Substrat und Lack.
- Katalysatoren beschleunigen die Vernetzungsreaktion.

- Konservierungsmittel verhindern die Schimmelbildung bei wässrigen Lacken.
- Verlaufmittel dienen der Herstellung möglichst glatter Filme.
- Verdicker und Thixotropiermittel: Verdicker werden häufig bei dünnen Wasserlacken eingesetzt, um deren Viskosität zu erhöhen. Thixotropiermittel verändern das Fließverhalten von Lacken [8].

## 2.2 Schichtaufbau von Autolacken und Lackierverfahren

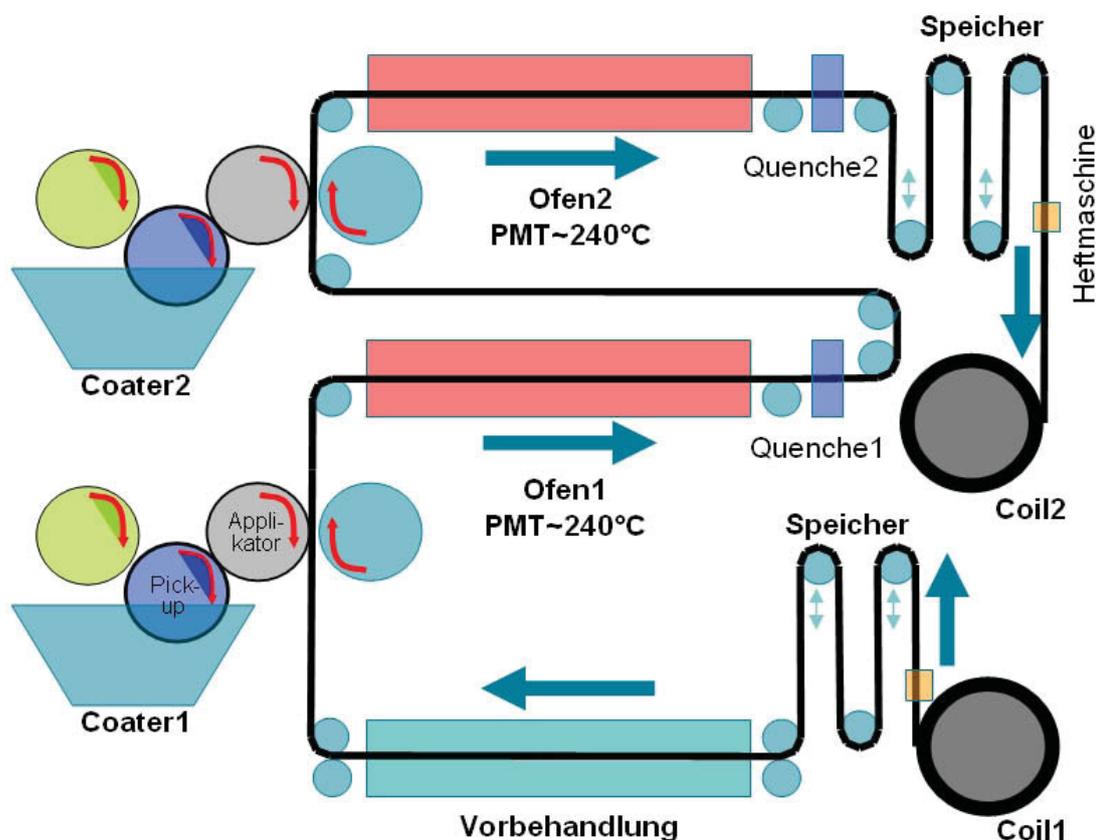
In diesem Abschnitt des Grundlagenteils wird zuerst das Bandbeschichtungsverfahren erläutert. Anschließend erfolgt eine Betrachtung des Schichtaufbaus von bandbeschichteten Blechen. Im letzten Abschnitt wird der Stand der Technik bei der Lackierung von Automobilkarosserien aufgezeigt.

### 2.2.1 Bandbeschichtungsprozess (Coil-Coating)

Beim Coil-Coating-Prozess wird die Metalloberfläche eines dünnen Blechbandes zuerst gereinigt, dann chemisch vorbehandelt und schließlich meist zweiseitig mit organischen Beschichtungsstoffen ein- oder mehrschichtig über Walzenauftrag beschichtet. Als Beschichtungsmaterialien kommen vorrangig Polyesterharze und PVC-Plastisole, aber auch in geringerem Umfang PVDF (Polyvinylidenfluorid), Epoxid-, Acryl- oder Polyurethanharze zum Einsatz [12].

In Abb. 2.10 ist das Verfahrensschema einer Coil-Coating-Anlage im Detail erklärt. Das zu beschichtende Metallband läuft direkt von der Abwickleinrichtung (Coil1) über eine Heftanlage, deren Aufgabe darin besteht, die Metallbahnen beim Rollenwechsel zu verbinden, in die Vorbehandlung. Zwei Streifenspeicher, die sich am Anfang und am Ende der Anlage befinden, ermöglichen eine kontinuierliche Produktionsweise, ohne dass die Geschwindigkeit der Anlage beim Rollenwechsel gedrosselt werden muss. In der Vorbehandlung wird das Blech zuerst physikalisch gereinigt, anschließend entfettet und abschließend noch chemisch vorbehandelt. Danach wird im Coater1 die erste Lackschicht auf beiden Seiten des Bleches aufgetragen. Dazu taucht die Pick-up-Walze in ein Lackbad ein und überträgt den

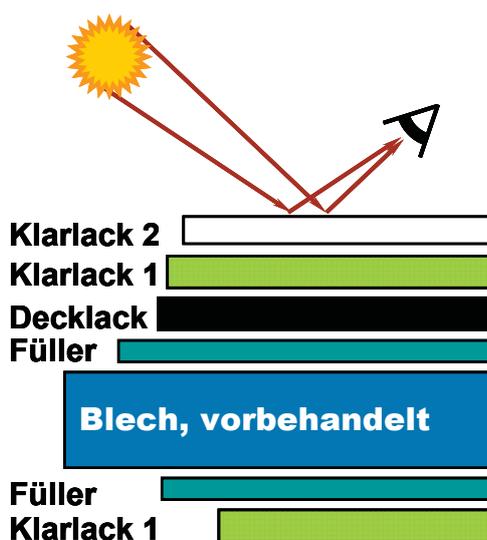
flüssigen Lack auf die Applikator-Walze. Bei Metallic-Lackierungen werden die Pigmente mit Hilfe einer zusätzlichen Walze noch einmal geschert, um die Pigmente gleichmäßig auszurichten. Werden dünne Schichten aufgetragen, läuft die Applikator-Walze in die gleiche Richtung wie das Blech, bei dicken Beschichtungen läuft sie wie in der Skizze angedeutet gegen die Laufrichtung des Bleches. Beim Durchlauf durch den Ofen1 verläuft der Lack, das Lösemittel verdampft, und die Lackschicht wird bei einer maximalen Blechtemperatur („Peak Metal Temperature“, PMT) von etwa 240 °C für eine Dauer von 15 bis 30 Sekunden eingebrannt und vernetzt. In der Quenche1 wird das Blech nach Verlassen des Ofens mittels Luft und Wasser gekühlt. Die zweite Schicht wird analog zur ersten aufgebracht, vernetzt und gekühlt. Vor dem Aufrollen auf die Rolle Coil2 erfolgt die Überprüfung der fertigen Lackierung [13], [14], [15]. Die Durchlaufgeschwindigkeiten betragen bis zu 200 m/min. Die momentan maximal verarbeitbare Blechbreite liegt bei 2100 mm und die maximale Blechdicke bei 3,0 mm [14].



**Abb. 2.10:** Schema einer Coil-Coating Anlage (Coil1...unlackiertes Stahlband, Coater...Beschichter, Quenche...Kühlungsvorrichtung, Coil2...lackiertes Stahlband)

### 2.2.2 Lackaufbau bandbeschichteter Bleche

In Abb. 2.11 ist der typische Aufbau eines bandbeschichteten Blechs für den Automobilbau dargestellt. Auf ein mit Korrosionsschutz vorbehandeltes Blech werden zuerst eine Füller-Lackschicht, anschließend eine farbgebende Decklack-schicht und abschließend eine oder mehrere transparente Klarlackschichten aufgetragen. Die Dicken der einzelnen Lackschichten liegen im Bereich von etwa 20  $\mu\text{m}$ .



**Abb. 2.11:** Typischer Schichtaufbau eines bandbeschichteten Blechs für Automobilaußenhauanwendungen [2]

### 2.2.3 Autokarosserielackierung – Stand der Technik

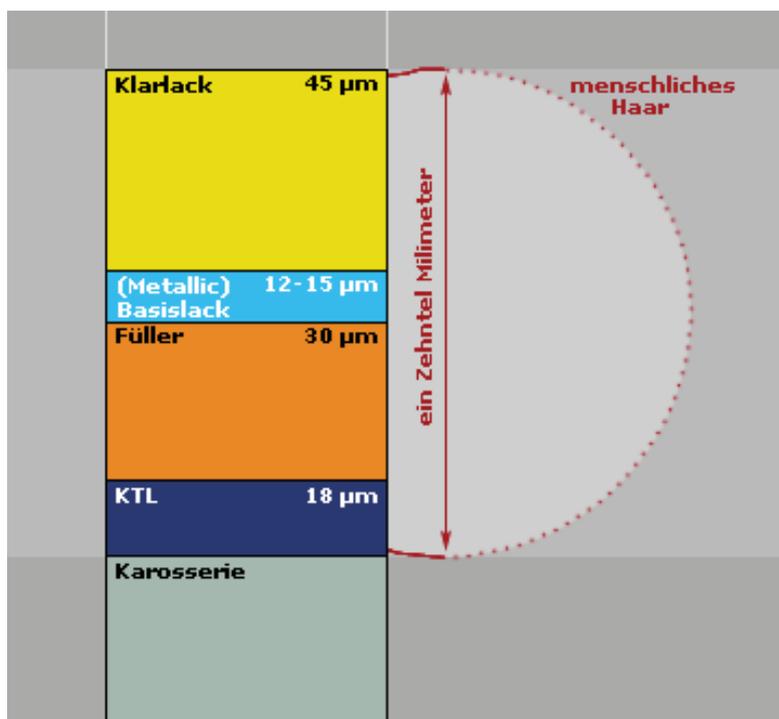
Zuerst wird die Karosserie in der kathodischen Tauchlackierung (KTL) mit einer sogenannten Grundierungsschicht versehen, die vornehmlich die Aufgabe des Korrosionsschutzes wahrnimmt und eine exzellente Oberflächenvorbereitung für die darauf folgenden Aufbauten bereitstellt. Im Bad mit kathodischem Tauchlack werden die Lack-Partikel mit Hilfe von elektrischem Strom am Stahlblech abgeschieden. Anschließend werden die Lackreste abgespült, und in einem Ofen wird der Lack bei etwa 180 °C eingebrannt. Der Füller deckt als zweite Funktionsschicht die KTL-Schicht optisch ab. Füller haben die Aufgabe, Unebenheiten auszugleichen. Zur optionalen Glättung der Oberfläche müssen Füller gut schleifbar sein. Als Zwischenschicht zwischen der KTL-Schicht und dem Decklack realisiert

der Füller zudem einen exzellenten Steinschlagschutz und bietet der KTL-Schicht einen ausreichenden UV-Schutz [13].

Die technische Entwicklung von vorgefüllten Stahlbändern (2-Schicht-Lackierung) zur Substitution von Elektrotauchlackierung und nachfolgenden Füllerlackierung ist bereits weitgehend abgeschlossen [1].

Der Basislack, der mittels aufwändiger Spritzlackierung auf die Autokarosserie aufgetragen wird, übernimmt die Aufgabe der Farbgebung. Angereichert mit den verschiedensten Buntpigmenten und Effektstoffen, trägt er maßgeblich zum optischen Eindruck der lackierten Karosserie bei. Generell wird in diesem Segment zwischen einer Uni- und einer Metalliclackierung differenziert [13].

Der Klarlack bildet den Abschluss des Schichtensystems und wird ebenfalls durch Spritzlackierung aufgetragen. Die alles versiegelnde letzte Schicht ist pigmentfrei. Sie muss besonderen Herausforderungen wie beispielsweise Beständigkeit gegenüber Sonnenlicht und Wetter, aber auch gegenüber Chemikalien aus Industrie und natürlichen, biologischen Einflüssen (Vogelkot etc.), gewachsen sein. Zudem müssen Klarlacke auch nach Alterung eine hohe Kratzfestigkeit aufweisen [13].

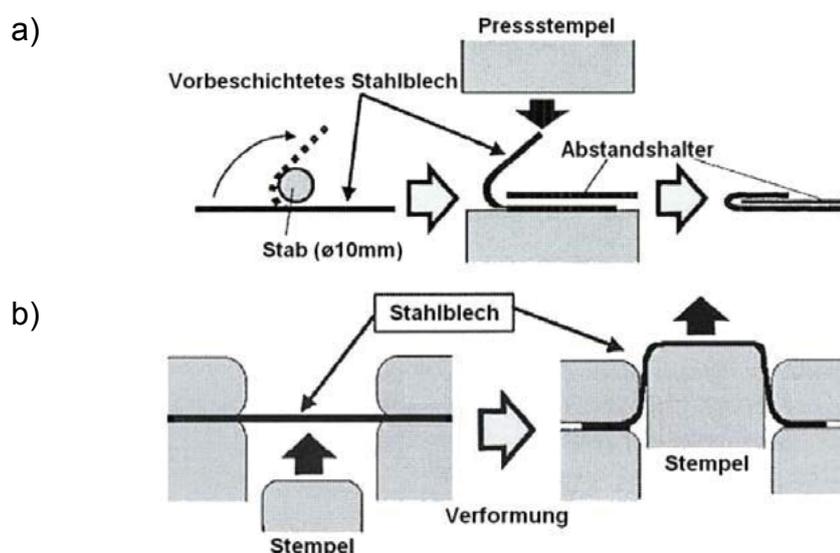


**Abb. 2.12:** Typischer Lackschichtaufbau von Automobilkarosserien [13]

### 2.3 Verformungsverhalten bandbeschichteter Bleche

Die Hauptherausforderung für vorlackierte Bleche stellen die mechanischen Belastungen bei den Umform- und Pressvorgängen dar. Rissfreiheit und ausgezeichnete Haftung der Beschichtung sind eine Grundvoraussetzung. Bei den decklackierten Blechen kommen noch besondere Anforderungen bezüglich des optischen Erscheinungsbildes nach der Umformung hinzu [1].

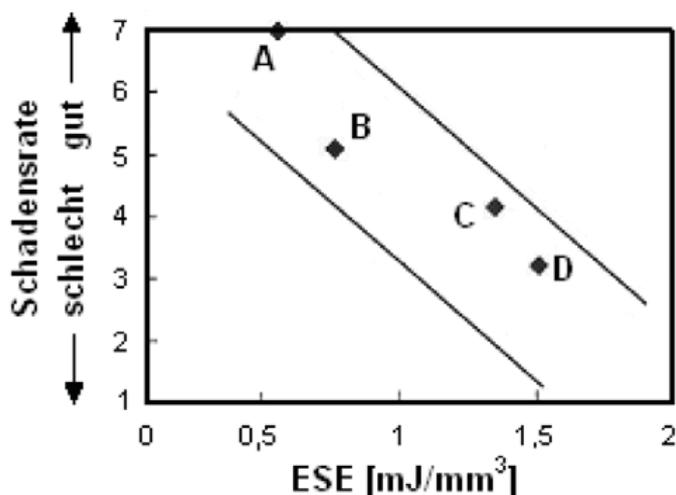
Die bei den Formgebungsprozessen stärksten Deformationen treten bei Biege- und Tiefziehvorgängen auf. In der Studie "Effects of mechanical properties of paint film on the forming of pre-painted steel sheets" [16] wurden Untersuchungen an lackierten Blechen zur Aufklärung der Zusammenhänge zwischen den mechanischen Eigenschaften der Lackfilme und des Umformgrades der Bleche durchgeführt. Dazu wurden Zugversuche an freistehenden Lackfilmen vorgenommen und deren Ergebnisse anschließend dem Erscheinungsbild und der Schadensrate von applizierten Beschichtungen an kontrolliert deformierten Blechen gegenübergestellt. In Abb. 2.13 sind die Versuchsanordnungen für die in dieser Studie durchgeführten Deformationen dargestellt. Die Biegebeanspruchung wurde entsprechend Abb. 2.13a eingebracht, wobei in diesem Fall die Proben in erster Linie auf Zug beansprucht wurden. Im Gegensatz dazu treten beim in Abb. 2.13b demonstrierten Tiefziehversuch zusätzlich zu den Zugbeanspruchungen auch Kontraktionen in Querrichtung der Proben auf [16].



**Abb. 2.13:** a) Biegeversuch und b) Tiefziehversuch als relevante Belastungsfälle bei der Umformung beschichteter Bleche [16]

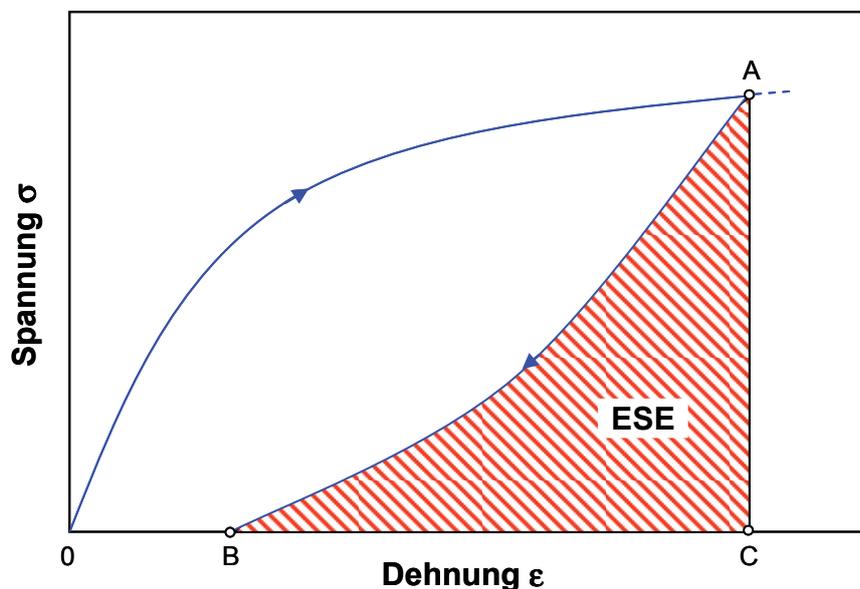
Auf Grundlage des Biegeversuchs am Blech und dem Vergleich der Kennwerte aus dem Zugversuch an den Lackfilmen wurde festgestellt, dass die Verformbarkeit der Bleche ansteigt, wenn auch Bruchdehnung und Zugfestigkeit der Lackfilme ansteigen, solange die Haftung der Lackschichten ausreichend ist. Die Beschichtungen 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 [16], [4].

Zur Charakterisierung der Verzerrungsenergie wurden Be- und Entlastungsversuche an freistehenden Lackfilmen durchgeführt, wobei der Flächeninhalt der Entlastungskurve als elastische Verzerrungsenergie (elastic strain energy, ESE) definiert wurde. Bei diesen Untersuchungen wurde erkannt, dass mit steigender Bruchdehnung und geringerer ESE die Schadensrate im Lackfilm 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 [16], [4].



**Abb. 2.14:** Zusammenhang zwischen der Schadensrate und der elastischen Verzerrungsenergie unterschiedlicher Lackfilme [16]

Die elastische Verzerrungsenergie (englisch „elastic strain energy“, ESE) entspricht der inneren Arbeit  $U$ . Sie ist eine extensive Zustandsgröße und wird als Energieform in  $\text{J/m}^3$  angegeben. Bei Lackfilmen beträgt die ESE bei Raumtemperatur zwischen 0 und ungefähr  $2 \text{ mJ/mm}^3$  [16]. Bei  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  liegen die Werte zwischen 0 und  $0,1 \text{ mJ/mm}^3$ . Die Bestimmung der ESE erfolgt im Zugversuch, indem die Probe zunächst bis zu einer vorgegebenen Dehnung in Zugrichtung verstreckt wird (vom Nullpunkt nach Punkt A in Abb. 2.15). Diese maximale Dehnung wird zuvor im monotonen einachsigen Zugversuch ermittelt und liegt etwas unter der Bruchdehnung. Danach fährt das Querhaupt der Prüfmaschine in die entgegengesetzte Richtung zur Ausgangsposition zurück und zwar mit derselben Geschwindigkeit wie bei der Belastung. Dabei entspannt sich die Probe, so dass die Kraft allmählich absinkt und schließlich am Ende der Messung den Wert Null erreicht. Die ESE wird aus der Fläche zwischen A, B und C unterhalb der Spannungs-Dehnungs-Kurve ab dem ersten Kraftabfall im Kurvenverlauf ermittelt [16]. In Abb. 2.15 ist diese Fläche ABC rot schraffiert eingezeichnet. Um eine absolute Vergleichbarkeit aller ermittelten ESE-Werte herzustellen, wurden die Lackfilme immer bis zum gleichen Dehnungsendwert von 10 % verstreckt.



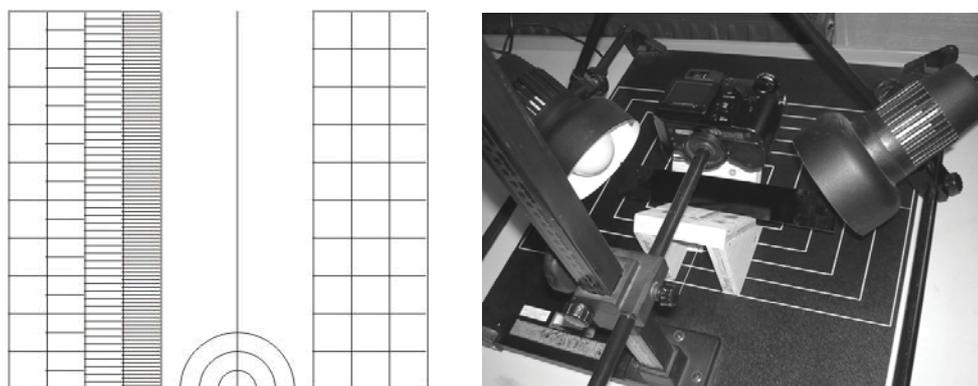
**Abb. 2.15:** Spannungs-Dehnungs-Kurve bei Be- und Entlastung mit schraffiert eingezeichneter Fläche ABC, die der elastischen Verzerrungsenergie entspricht [3]

## 2.4 Optische Charakterisierung bandbeschichteter Bleche

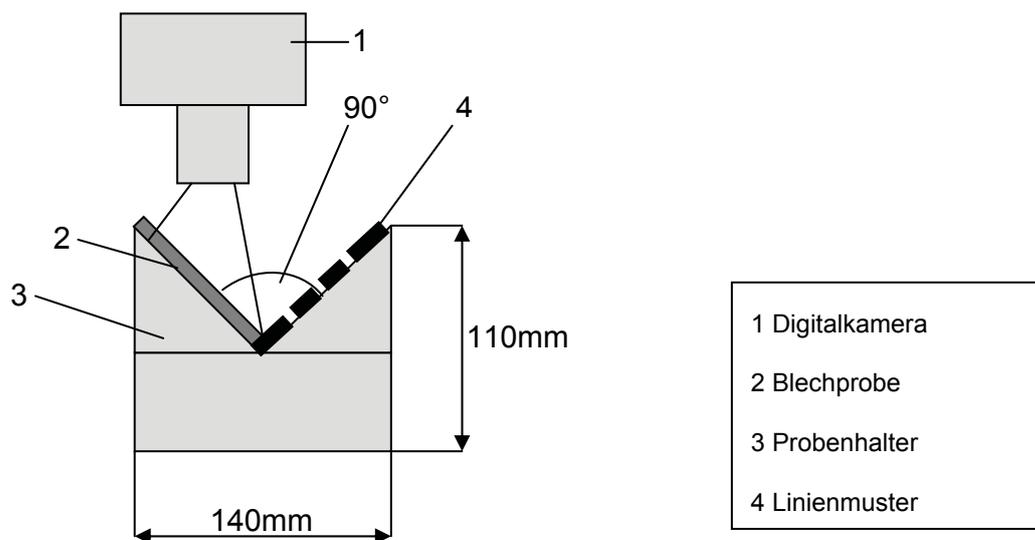
Im Rahmen vorangegangener Projektarbeiten (Studienarbeit Hinterberger [5], [6]) zum Thema der optischen Charakterisierung von bandbeschichteten Blechen wurden die Intensitätsprofilanalyse und die Histogrammanalyse entwickelt. Der Vollständigkeit halber wird in der vorliegenden Arbeit die nicht verwendete Intensitätsprofilanalyse kurz beschrieben. Der bereits bestehende Messaufbau für die Histogrammanalyse von bandbeschichteten Blechproben wurde im Rahmen dieser Diplomarbeit als grundlegendes Modell für den In-situ-Messaufbau an der Zugprüfmaschine genutzt. Der Begriff „In-situ“ (lat. *am (Ursprungs-) Ort, am Platz*) bezeichnet in den Naturwissenschaften allgemein die Untersuchung eines Objektes, einer Reaktion oder eines Prozesses dort, wo diese natürlich auftreten – im Gegensatz zu Untersuchungen in präparierten Umgebungen [19].

### 2.4.1 Intensitätsprofilanalyse

In einem in Abb. 2.16 dargestellten Versuchsaufbau wird das Spiegelbild eines beleuchteten Linienmusters auf unverstreckten und verstreckten beschichteten Stahlblechen im Makromodus einer Digitalkamera fotografiert. Auf einer Vorrichtung werden das Linienmuster und die zu untersuchende Blechprobe im Winkel von  $45^\circ$  zur Beobachtungsrichtung (entspricht der Objektivachse der Kamera) befestigt (s. Abb. 2.17). Zur Beleuchtung des Linienmusters befinden sich seitlich angeordnet zwei Lampen. Die Kamera ist auf einem Stativ knapp oberhalb der Probe montiert (s. Abb. 2.16) [5].



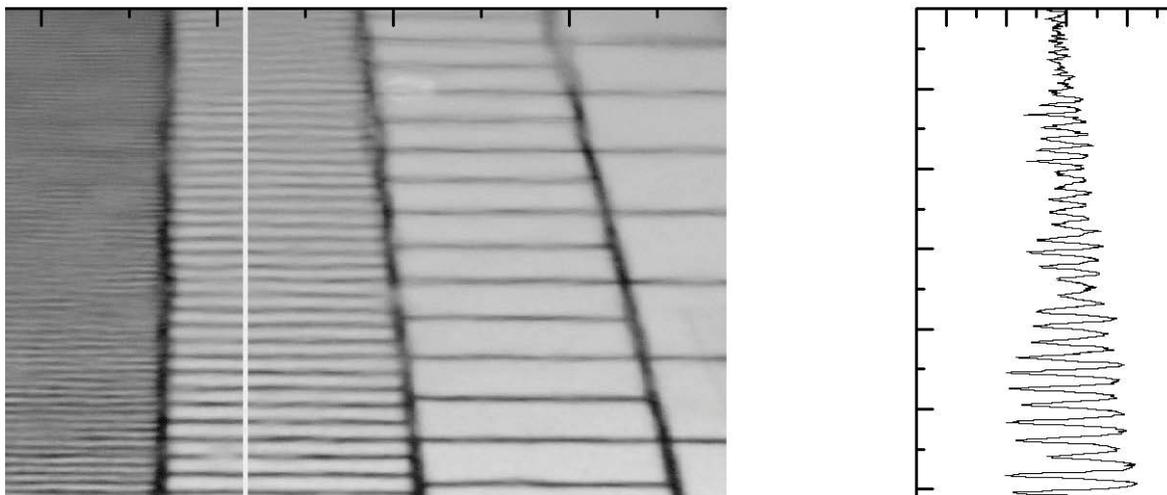
**Abb. 2.16:** Linienmuster (links) und Foto des Versuchsaufbaus (rechts) [5]



**Abb. 2.17:** Prinzipische Skizze des Intensitätsprofilanalyse-Versuchsaufbaus [5]

Die mit dem Versuchsaufbau erzeugte Abbildung von Linienmustern auf dem Probekörper wird anschließend zugeschnitten und in ein Graustufenbild umgewandelt. Mit entsprechender Software wird ein vertikaler Schnitt durch die Aufnahme gelegt und das entstehende Intensitätsprofil erfasst [20].

Im nächsten Schritt werden an das Intensitätsprofil die Einhüllenden gelegt und jene Grenze ermittelt, bei der die Intensität unter jene Grenze fällt, unter der keine determinierten Linienpeaks mehr feststellbar sind, die Abbildung des Linienmusters also in statistisches Rauschen übergeht. Der Übergang ins Rauschen wird als Modulationseinbruch bezeichnet. Dieser Grenzwert entspricht bei der optischen Untersuchung mit freiem Auge jener Stelle, bis zu der eine Unterscheidung der einzelnen Elemente eines Linienmusters möglich ist. Ein grundlegender Unterschied zur Methode der Histogrammanalyse besteht darin, dass bei der Intensitätsanalyse nur Intensitäten in einem eindimensionalen Schnitt betrachtet werden [5].



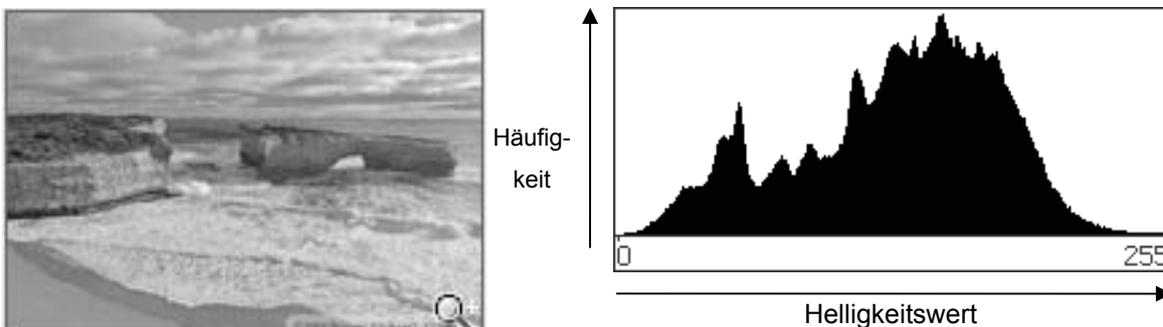
**Abb. 2.18:** Abbildung eines Linienmusters mit dazugehörigem Intensitätsprofil durch einen Vertikalschnitt [5]

#### 2.4.2 Histogrammanalyse

Bei dieser Methode wird das Erscheinungsbild einer Oberflächenstruktur anhand von Histogrammen fotografischer Aufnahmen charakterisiert. Unter einem Histogramm versteht man die Häufigkeitsverteilung der Helligkeitswerte der Bildpunkte, dargestellt in Form eines horizontalen Balkendiagramms. Die Helligkeitswerte liegen im Bereich von 0 bis 255. Anhand des Histogramms lässt sich erkennen, wie viele Pixel pro Helligkeitswert im Bild enthalten sind. Kommen rein schwarze Bereiche in einem Bild vor, werden diese im Histogramm ganz links (Helligkeitswert 0), rein weiße Bereiche (für RGB-Kanäle) ganz rechts (Helligkeitswert 255), aufgetragen. Die Oberfläche der Probe wird dabei als Mosaik kleiner diskreter Spiegelflächen modelliert. Je nach Neigung dieser Spiegelflächen wird unterschiedlich viel Licht in Richtung der Aufnahmeoptik reflektiert, woraus ein Muster unterschiedlich intensiv belichteter CCD Pixel entsteht, welches charakteristisch für eine ganz bestimmte Lackoberflächenstruktur ist. Bei den meisten Bildbearbeitungsprogrammen ist das Histogramm sowohl für den gesamten RGB-Farbraum als auch nur für die roten, grünen und blauen Farbkanäle darstellbar [5].

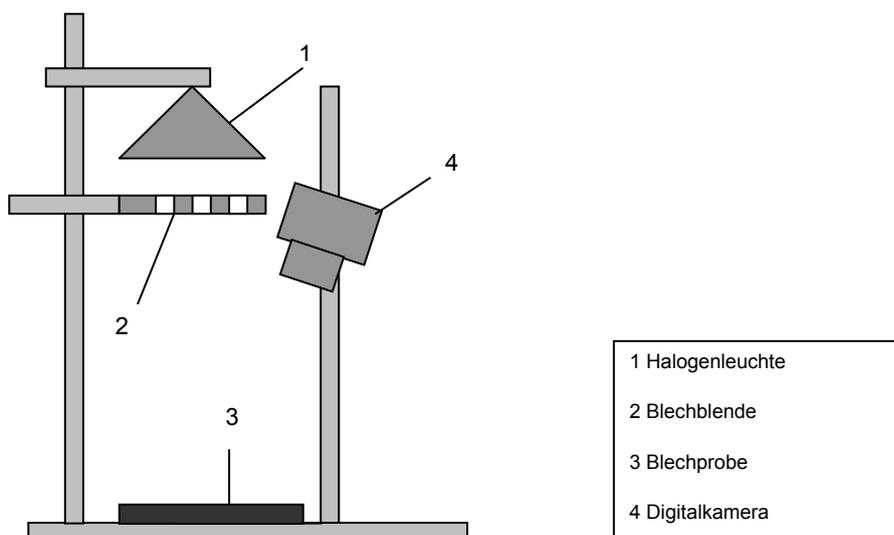
In Abb. 2.19 sind die fotografische Aufnahme einer Meereslandschaft und das dazugehörige Histogramm angeführt. Dabei ist eine relativ gleichmäßige Verteilung um den mittleren Graustufenbereich mit einem breiten Peak im

hellgrauen Bereich beobachtbar. In den schwarzen und weißen Bereichen gibt es keine Peaks. Damit scheint die Aufnahme korrekt belichtet zu sein [5].



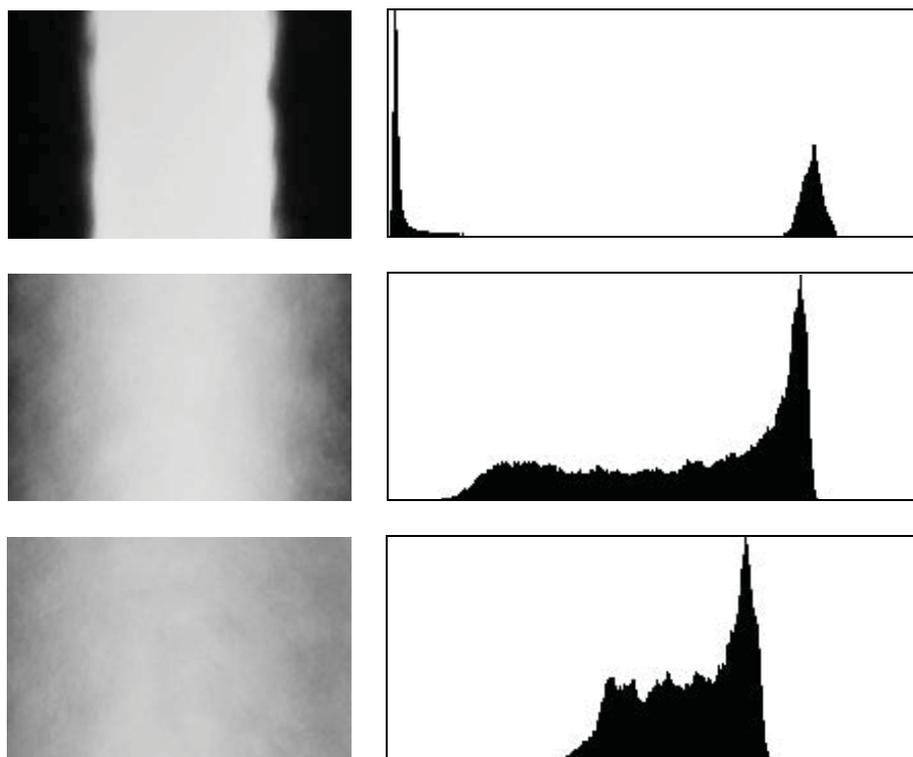
**Abb. 2.19:** Fotografische Aufnahme (links) und dazugehöriges Histogramm (rechts) [21]

Im Versuchsaufbau (siehe Abb. 2.20) wurde in der Studienarbeit Hinterberger [5] das Spiegelbild einer Lichtquelle aufgenommen. Dabei wurde an einen Halogen-scheinwerfer eine Mattscheibe angebracht. Der Proben-tisch, auf dem sich eine unverstreckte oder ver-streckte beschichtete Blechprobe befand, wurde durch ein Blech mit drei genau definierten scharfkantigen Spaltöffnungen beleuchtet. Jede einzelne Spaltöffnung stellte dabei eine homogene Lichtquelle dar. Das auf der Probe sichtbare Spiegelbild der drei Spaltöffnungen wurde mit einer Digitalkamera aufgenommen. Dabei wurde der Aufnahmewinkel möglichst gering gehalten, ohne dass eine Abschattung des Lichtes durch die Kamera erfolgte [5].



**Abb. 2.20:** Prinzipskizze des Histogrammanalyse-Versuchsaufbaus [5]

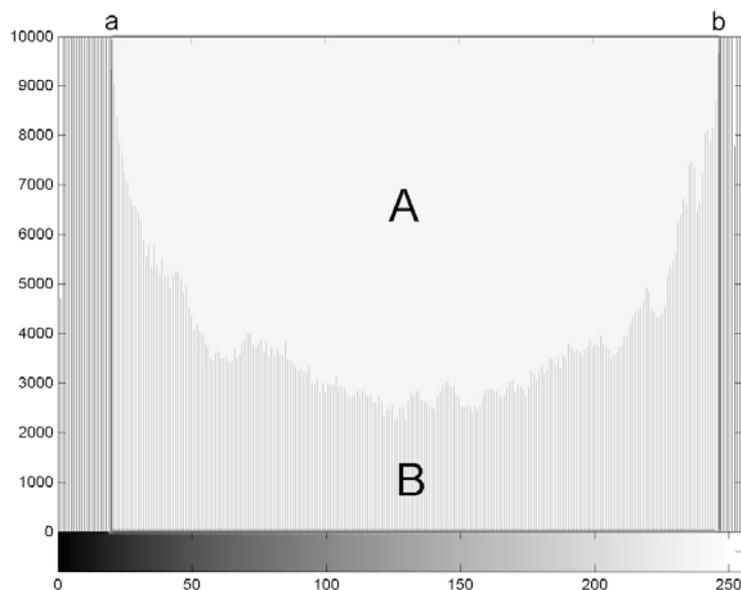
In Abb. 2.21 sind Aufnahmen und Histogramme von unterschiedlich hoch verstreckten bandbeschichteten Blechproben dargestellt. Im ersten Bild sind weiße und schwarze Bereiche weitgehend scharf voneinander abgegrenzt, was sich im Histogramm an den zwei schmalen Peaks im weißen bzw. schwarzen Farbbereich äußert. Im dritten Bild finden sich ausschließlich mittlere Grautöne, was ebenfalls im Histogramm ersichtlich ist.



**Abb. 2.21:** Aufnahmen (links) und Histogramme (rechts) von unterschiedlich ver-streckten bandbeschichteten Blechproben [5]

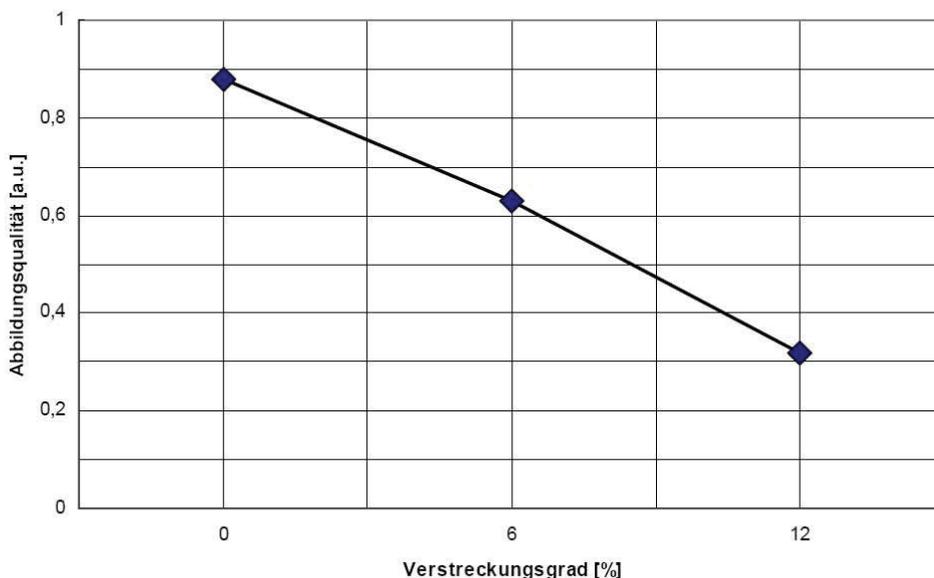
Je stärker die Streuung des einfallenden Lichts durch die Welligkeit und Rauhigkeit der Blechoberfläche ist, umso größer ist der Anteil der mittleren Graustufen im Histogramm. Um zu quantitativen Größen für die Abbildungsqualität zu gelangen, wurde im Bereich zwischen den beiden Peaks die Mächtigkeit der Graustufenwerte B in Relation zum Bereich A gestellt (s. Abb. 2.22). Je mächtiger die Graustufenwerte sind, umso geringer ist die Abbildungsqualität [5].

$$\text{Abbildungsqualität} = \frac{A}{A + B}$$



**Abb. 2.22:** Histogrammauswertung zur Bestimmung der Abbildungsqualität [5]

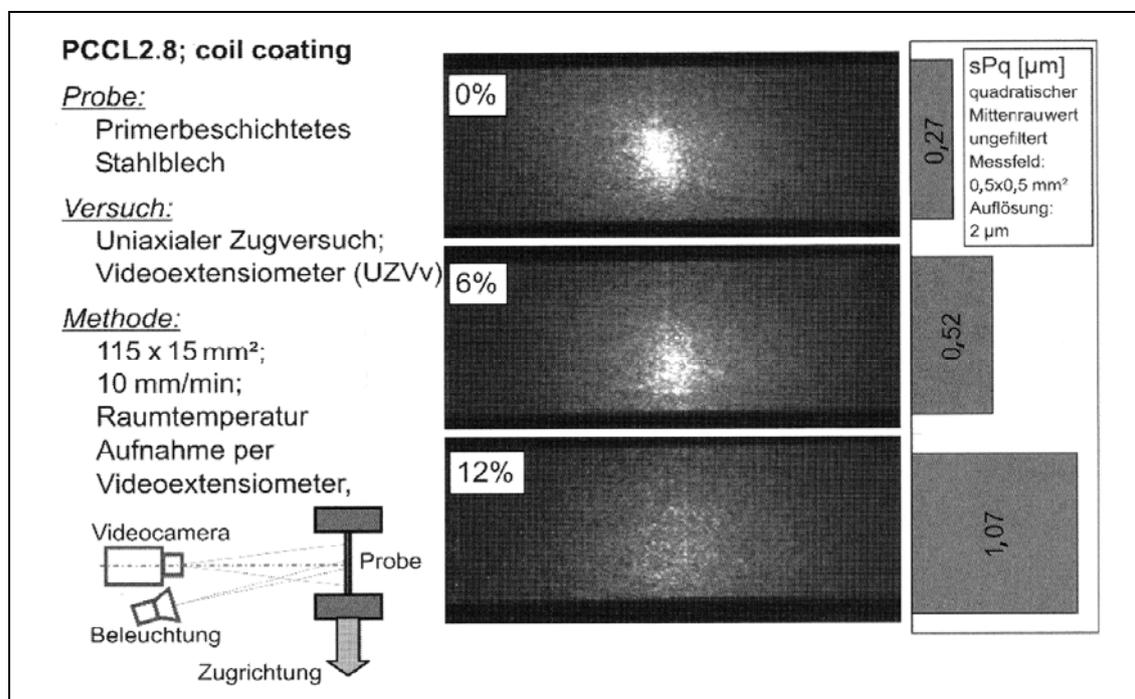
Abbildung 2.22 zeigt die aus den Histogrammen berechneten Abbildungsqualitäten einer bandbeschichteten Blechprobe als Funktion des Verstreckungsgrades. Die Abbildungsqualität nimmt mit steigendem Verstreckungsgrad deutlich ab, was mit den in Abb. 2.21 dargestellten Erscheinungsbildern der Probe gut korreliert.



**Abb. 2.23:** Abbildungsqualität der Blechprobe aus Abb. 2.21 in Abhängigkeit vom Verstreckungsgrad [5]

Die besonderen Vorteile der Histogrammanalyse gegenüber bekannten Methoden wie Wave-Scan® [22] liegen in der flächigen Detektion der Oberfläche, wodurch eine bessere Modellierung des menschlichen Sehempfindens erreicht wird. Ein weiterer Vorteil besteht in der sensibleren Differenzierung der verschiedenen Strukturen, die durch die Verstreckung der zu untersuchenden Bleche hervorgerufen werden. Zudem erfolgt die Messung kontaktlos [5].

Im Rahmen des übergeordneten Projektes wurde die in Abb. 2.24 beschriebene Methode zur In-situ-Charakterisierung der deformationsbedingten Erscheinungsbildveränderung entwickelt. Während der Zugprüfung wurde dabei ein Lichtpunkt auf die lackierte Blechoberfläche projiziert und mit Hilfe eines Videoextensometers erfasst. Die aufgenommenen Bilder konnten zur qualitativen Beschreibung der deformationsbedingten Erscheinungsbildveränderung herangezogen werden [1]. Um die In-situ-Charakterisierung quantitativ auszuwerten, war eine Standardisierung der Beleuchtungssituation erforderlich, die im Rahmen dieser Arbeit mit Hilfe der Methodik der Histogrammanalyse erfolgte.



**Abb. 2.24:** Videoextensometer-Messanordnung zur kontinuierlichen Messung des Erscheinungsbildes und des quadratischen Mittenrauheitswertes während des Zugversuches unterschiedlich verstreckter primerbeschichteter Bleche [1]

### 3 EXPERIMENTELLES

Im diesem Abschnitt werden zuerst die verwendeten Lacksysteme sowie deren Formulierung und Schichtaufbau beschrieben. Anschließend werden die Probenvorbereitung und die Geometrie der freien Lackfilme und der bandbeschichteten Bleche erläutert. Anschließend folgt eine Beschreibung der Zugversuchsdurchführung und der Auswerteprozeduren. Dabei wird insbesondere auf die Auswertung der Be- und Entlastungsversuche eingegangen.

Letztlich folgen die Dokumentation der Vorgangsweise beim Aufbau des In-situ-Erscheinungsbildmessaufbaus an der Zugprüfmaschine, bei der Optimierung der Abbildungsqualität und bei der Durchführung und Auswertung der Erscheinungsbildmessungen an bandbeschichteten Blechen.

#### 3.1 Werkstoffe

Im Teil 1 der vorliegenden Arbeit wurden ausschließlich freie Lackfilme untersucht. Die Lackfilme wurden aus von BASF Coatings AG (Münster, D) bereitgestellten Flüssiglacken bei Voestalpine Stahl Linz GmbH (A) meist zu Proben im DIN A4-Format gefertigt. Die Lacke werden untergliedert in Primer, Decklacke und Klarlacke. Neben Einschichtsystemen wurden auch Zweischichtsysteme untersucht. Die verwendeten Einschicht-Lackfilme sind in Tabelle 3.1 mit Angaben zu Lacknummer, Funktion, Probengruppe, Basispolymer (Bindemittel), Vernetzer, Pigment und Einbrennbedingung zusammengestellt.

Ausgehend von den im Folgenden als „Standardformulierung“ bezeichneten Lacken wurden unterschiedliche Lackformulierungen erzeugt. Als Basispolymere kamen Acrylate, Polyester und deren Blends zum Einsatz. Die verwendeten Vernetzer waren: Melamin, Hexamethylendiisocyanat (HDI), Isophorondiisocyanat (IPDI) und Mischungen aus HDI und IPDI. Diese Formulierungen waren hinsichtlich optimaler Gesamteigenschaften vollständig additiviert. Im Gegensatz dazu waren die als „Modelllacke“ bezeichneten Formulierungen lediglich mit Verlaufs- und Entlüftungsadditiven ausgestattet.

Die Lacksysteme hatten einen Lösungsmittelanteil von 50 %. Als Lösungsmittel wurde eine Kombination aus speziell aufeinander abgestimmten Substanzen mit unterschiedlich hohen Siedepunkten verwendet [3].

In Teil 2 der Arbeit lag das Hauptaugenmerk auf der optischen Charakterisierung von bandbeschichteten Blechen mit unterschiedlichem Lackaufbau. Die Bleche wiesen eine Primerbeschichtung, eine Decklackbeschichtung und unterschiedliche Klarlackbeschichtungen auf. Bei den äußersten Klarlackschichten kamen eine harte, eine weiche und eine fluorpolymermodifizierte Formulierung zum Einsatz.

### 3.1.1 Freie Lackfilme

Die Lacke wurden mittels Rakeltechnik entweder auf eine Polypropylenplatte für die Niedertemperatureinbrennung (NT) oder auf ein mit Teflonfolie beschichtetes Stahlblech für die Hochtemperatureinbrennung (HT) aufgetragen und anschließend in einem Wärmeschrank eingebrannt. Die Niedertemperatureinbrennung erfolgte bei 145 °C und dauerte 60 Minuten. Die Hochtemperatureinbrennung erfolgte bei 300 °C für 20 bis 30 Sekunden. Diese Bedingung entspricht in guter Näherung einer „Peak Metal Temperature“ von 240 °C bei der Applikation des Lackes in der Coil-Coating-Anlage [3].

Ein Großteil der in Tabelle 3.1 und Tabelle 3.2 angeführten Lackfilme wurden durch Hochtemperatureinbrennung hergestellt. Nur die Lackfilme CQ32-771, CQ33-331 und CQ33-333 wurden durch Niedertemperatureinbrennung hergestellt.

Die in Tabelle 3.1 gelb markierten Lackfilme sind sogenannte kreuzpigmentierte Lackfilme. Dabei wurde der jeweils gleiche Klarlackauszug mit Pigmenten aus anderen Lackformulierungen (Decklacke oder Primer) versetzt. Die weißen Bereiche der Tabelle 3.1 zeigen Standard- und Modellklarlackfilme. Im hellgrau hinterlegten Bereich sind Klarlackvariationen aufgelistet. Bei diesen wurde die Anzahl an vernetzbaren Hydroxylgruppen (OH-Gruppen), bezogen auf die Molmasse (MW) des Basispolymers, variiert. Die dunkelgrau hinterlegten Lackfilme sind Blends mit verschiedenem Bindemittelanteil von Polyester und Acrylat. Diese Klarlacke wurden mit einem 50:50-Gemisch aus HDI und IPDI vernetzt.

**Tabelle 3.1:** Einschicht-Lackformulierungen mit Angabe zu Lacknummer, Funktion, Probengruppe, Zusammensetzung (Bindemittel, Vernetzer, Pigment, MW zu OH-Verhältnis bei Klarlacken) und Aushärtungsbedingung

EINSCHICHT-LACKFILME						
Lacknummer	Funktion	Probengruppe	Bindemittel	Vernetzer	Pigment, MW/OH-Verhältnis	Einbrennbedingung
CQ35-986D	Klarlackauszug (CK43-9417 Decklack)	Kreuzpigmentierung	Polyester	Isocyanat	-	HT
CQ35-987D	Klarlackauszug (CK43-9417 Decklack)	Kreuzpigmentierung	Polyester	Isocyanat	Standardpigment	HT
CQ35-988D	Klarlackauszug (CK43-9417 Decklack)	Kreuzpigmentierung	Polyester	Isocyanat	Polyesterprimerpigment	HT
CQ35-989D	Klarlackauszug (CK43-9417 Decklack)	Kreuzpigmentierung	Polyester	Isocyanat	Polyurethanprimerpigment	HT
CQ35-990D	Klarlackauszug (CG21-7040 Polyesterprimer)	Kreuzpigmentierung	Polyester	MF	-	HT
CQ35-991D	Klarlackauszug (CG21-7040 Polyesterprimer)	Kreuzpigmentierung	Polyester	MF	Standardpigment	HT
CQ35-992D	Klarlackauszug (CG21-7040 Polyesterprimer)	Kreuzpigmentierung	Polyester	MF	Decklackpigment	HT
CQ35-993D	Klarlackauszug (CG41-7416 Polyurethanprimer)	Kreuzpigmentierung	Polyester	Isocyanat	-	HT
CQ35-994D	Klarlackauszug (CG41-7416 Polyurethanprimer)	Kreuzpigmentierung	Polyester	Isocyanat	Standardpigment	HT
CQ35-995D	Klarlackauszug (CG41-7416 Polyurethanprimer)	Kreuzpigmentierung	Polyester	Isocyanat	Decklackpigment	HT
CQ35-996D	Klarlackauszug (CG41-7416 Polyurethanprimer)	Kreuzpigmentierung	Polyester	Isocyanat	Korrosionsschutzpigment	HT
CQ35-997D	Klarlackauszug (CG41-7416 Polyurethanprimer)	Kreuzpigmentierung	Polyester	Isocyanat	Titandioxid	HT
CT73-0421	Klarlack	Standardklarlack	Acrylat	Isocyanat	-	HT
CQ33-175D	Klarlack	Modellklarlack	Polyester	HDI	-	HT
CQ33-176D	Klarlack	Modellklarlack	Polyester	IPDI	-	HT
CQ32-763	Klarlack	Klarlackvariation	Acrylat	HDI	12,2	HT
CQ32-765	Klarlack	Klarlackvariation	Acrylat	HDI	40,7	HT
CQ32-766	Klarlack	Klarlackvariation	Acrylat	IPDI	40,7	HT
CQ32-767	Klarlack	Klarlackvariation	Acrylat	HDI	19,4	HT
CQ32-769	Klarlack	Klarlackvariation	Polyester	HDI	28,6	HT
CQ32-770	Klarlack	Klarlackvariation	Polyester	IPDI	28,6	HT
CQ32-771	Klarlack	Klarlackvariation	Polyester	HDI	14,8	HT
CQ32-771	Klarlack	Klarlackvariation	Polyester	HDI	14,8	NT
CQ32-773	Klarlack	Klarlackvariation	Polyester	HDI	8,3	HT
CQ33-331	Klarlack, Blend	Klarlackvariation, Blend	30% Polyester 70% Acrylat	50% HDI 50% IPDI	-	HT
CQ33-331	Klarlack, Blend	Klarlackvariation, Blend	30% Polyester 70% Acrylat	50% HDI 50% IPDI	-	NT
CQ33-332	Klarlack, Blend	Klarlackvariation, Blend	50% Polyester 50% Acrylat	50% HDI 50% IPDI	-	HT
CQ33-333	Klarlack, Blend	Klarlackvariation, Blend	70% Polyester 30% Acrylat	50% HDI 50% IPDI	-	HT
CQ33-333	Klarlack, Blend	Klarlackvariation, Blend	70% Polyester 30% Acrylat	50% HDI 50% IPDI	-	NT

Die in Tabelle 3.2 beschriebenen Zweischicht-Lackfilme wurden analog zur Beschreibung in Tabelle 3.1 durch Hochtemperatureinbrennung in zwei aufeinander folgenden Lackiervorgängen hergestellt. Demzufolge erfuhr die zuerst aufgetragene Lackschicht eine zweimalige Einbrennung bei 300 °C. Im Gegensatz dazu wurde die zweite Schicht nur einmal eingebrannt. Der in der Tabelle 3.2 in der Spalte „Einbrennzeit“ erstgenannte Lack wurde zuerst aufgetragen und demzufolge zweimal eingebrannt.

**Tabelle 3.2:** Verwendete Zweischichtsysteme mit Angabe zur Lacknummer, Funktion, Probengruppe, Zusammensetzung und Einbrennzeit.

ZWEISCHICHT-LACKFILME						
Lacknummer	Funktion	Probengruppe	Bindemittel	Vernetzer	Pigment	Einbrennzeit
BC CK43-9417 CC CT73-0421	Decklack Klarlack	Zweischichtfilm	BC: Polyester CC: Acrylat	BC: Isocyanat CC: Isocyanat	BC: Ruß	bc: 32s -> bc/cc: 32s
BC CK43-9417 PR CG41-7416	Decklack Polyurethanprimer	Zweischichtfilm	BC: Polyester PR: Polyester	BC: Isocyanat PR: Isocyanat	PR: Titandioxid, Korrosionsschutz	pr: 24s -> bc/cc: 32s
BC CK43-9417 PR CG21-7040	Decklack Polyesterprimer	Zweischichtfilm	BC: Polyester PR: Polyester	BC: Isocyanat PR: MF	PR: Titandioxid, Korrosionsschutz	pr: 24s -> bc/cc: 32s

### 3.1.2 Bandbeschichtete Bleche

Im Rahmen von sogenannten „Anlagenversuchen“ an der Bandbeschichtungsanlage (BABE 2) der Voestalpine Stahl GmbH (Linz, A) wurden die in Tabelle 3.3 angeführten Bleche hergestellt. Die Bleche mit den Bezeichnungen „111“ bzw. „112“ trugen über einer Zinkschicht jeweils eine Primer-, eine Decklack- und eine Klarlackschicht. Während die vierte Lackschicht beim Aufbau „111“ als „weiche“ Variante mit dem Standardklarlack CT73-0421 ausgeführt wurde, kam im Aufbau „112“ die IPDI-vernetzte, härtere Variante CT73-0420 zum Einsatz. Bei der Blechbezeichnung „B&K“ handelt es sich um fluorpolymerhaltige Vierschichtsysteme der Firma „Bollig und Kemper“ (Köln, D).

**Tabelle 3.3:** Verwendete bandbeschichtete Blechproben mit Angaben zur Bezeichnung, zum Schichtaufbau und zu den Prüftemperaturen

Blechbezeichnung	Schichtaufbau	Prüftemperaturen
5111326/ <b>111</b> G, I, „Weich“	Blech + Primer Decklack (CK43-9417) 2x Klarlack (CT73-0421)	RT, 100°C
5111326/ <b>112</b> H, J, „Hart“	Blech + Primer Decklack (CK43-9417) Klarlack (CT73-0421) Klarlack (CT73-0420)	RT, 100°C
<b>B&amp;K</b> K	Schichtaufbau B&K	RT, 100°C

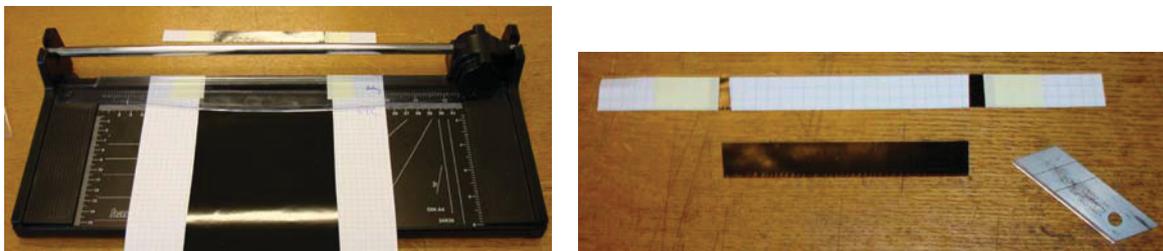
### 3.2 Probenvorbereitung und Geometrie

In diesem Kapitel wird einerseits beschrieben, wie die Lackfilmproben zugeschnitten und zur Einspannung in die Prüfmaschine vorbereitet wurden. Andererseits wird der Umgang mit fertig bandbeschichteten Proben erläutert.

#### 3.2.1 Freie Lackfilme

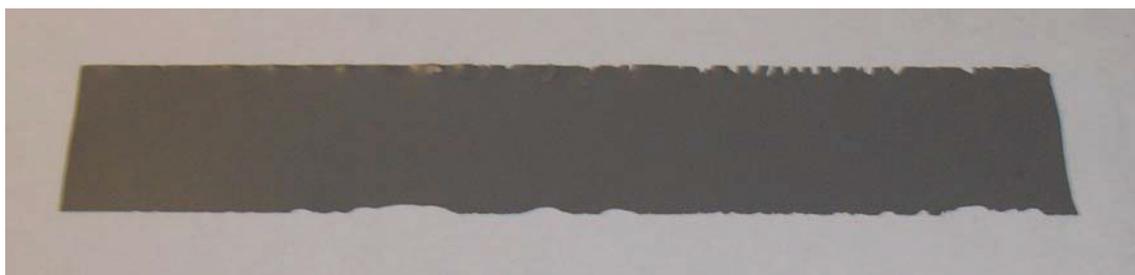
Die mechanische Prüfung der freien Lackfilme erfolgte an Flachproben, die mit Hilfe eines handelsüblichen Rollenschneiders (Hama Pro Cut Office) quer zur Rakelrichtung aus den bereitgestellten Lackfilmen herausgeschnitten wurden. Der verwendete Rollenschneider verfügte über ein selbstschärfendes Rundmesser aus Stahl und ein breites Anpresslineal für den optimalen Halt des Films während des Schneidevorganges. Die Lackfilme wurden auf kariertem Papier mittels Haftnotizzetteln befestigt und dann entlang der Linien geschnitten, um die geforderte Breite von 15 mm möglichst exakt zu erhalten. Die Schnittkanten waren größtenteils optisch einwandfrei. Nur bei sehr spröden Proben kam es vereinzelt vor, dass beim Schnitt eine sägezahnartige Oberfläche entstand. Durch Variation von Schnittgeschwindigkeit, seitlichem Anpressdruck des Messers und Schnittrichtung waren auch bei spröden Proben saubere Schnittkanten erzielbar. Um den Film

möglichst sanft vom karierten Trägerpapier zu lösen, wurde dieser mit einer Rasierklinge neben der Haftnotiz abgeschnitten.



**Abb. 3.1:** Hama Rollenschneider und fertig ausgeschnittene Lackfilmprobekörper

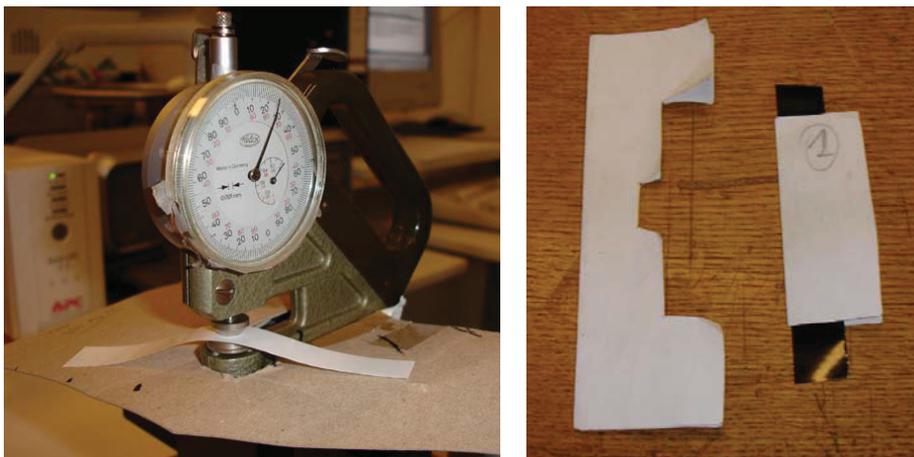
Bei einigen wenigen spröden kreuzpigmentierten Lackfilmen war es kaum möglich, mit dem Rollenschneider zwei saubere Schnittkanten zu erhalten. Wurde eine wie in Abb. 3.2 gezeigte Probe trotzdem geprüft, trat an den vielen kleinen Kerben schon zu Beginn der Messung ein kontinuierliches Risswachstum auf. Dadurch war keine Vergleichbarkeit mit sauber geschnittenen Probekörpern gegeben. Die erreichten Zugfestigkeiten waren um ein Vielfaches niedriger als bei Probekörpern mit glatter Schnittfläche. Daher wurden ausschließlich Probekörper mit sauberer Schnittkante geprüft. Weitere Details zu Probenfertigung und Probenqualität sind im Anhang A-2 erläutert.



**Abb. 3.2:** Spröder Lackfilm mit sägezahnartiger Schnittkante

Für jeden Versuch wurden mehrere rechteckige Proben mit einer Probenbreite von 15 mm und einer Länge von mindestens 90 mm aus den Lackfilmen geschnitten. Bei Proben mit geringer Steifigkeit, die bei 100 °C gemessen wurden, waren manchmal bis zu fünf Probekörper erforderlich, um drei zuverlässig eingespannte Proben zu erhalten. Die korrekte Einspannung der Proben erforderte viel Übung,

da sich die Lackfilme bereits nach wenigen Sekunden in der warmen Umgebung der Temperierkammer verformten und so nicht mehr eingespannt werden konnten. Die Dicke der Filme wurde vor der Zugprüfung mit einem analogen Foliendickenmessgerät an drei Stellen gemessen und anschließend gemittelt. Vereinzelt kam es vor, dass Proben mit vielen kleinen Noppen vermessen werden mussten, da keine fehlerfreien Filme zur Verfügung standen. Es wurde darauf geachtet, dass – sofern möglich – nicht die Dicke der Noppen, sondern die des Films zwischen den Noppen vermessen wurde. Die üblichen Filmdicken lagen zwischen 20 und 90  $\mu\text{m}$ . Um die Einspannung der teils elektrostatisch aufgeladenen Lackfilme zu erleichtern, wurden Einspannhilfen aus Papier gefertigt und verwendet, die den Film beim Einspannvorgang stützten. Bei den temperierten Zugversuchen wurde dadurch der direkte Kontakt des Filmes mit den heißen Einspannbacken beim Einführen des Filmes verhindert.

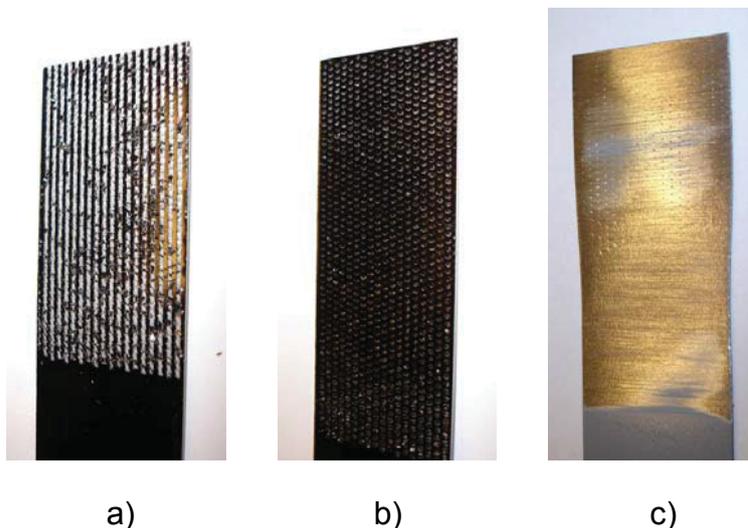


**Abb. 3.3:** Foliendickenmessung (links) und Einspannhilfe aus Papier (rechts)

### 3.2.2 Bandbeschichtete Bleche

Die bandbeschichteten Bleche wurden bereits zugeschnitten geliefert. Sie wiesen eine Breite von 25 mm, eine Länge von 200 mm und eine Dicke von ca. 0,65 mm auf. Da einige Proben aufgrund des bei 100 °C erweichenden Lackfilmes während der Zugprüfung aus den Backen gezogen wurden, wurde eine Vorbehandlung der eingespannten Stelle am Blech getestet. Mit einer Bandschleifmaschine wurde der Lackfilm im Einspannbereich des Bleches vorsichtig entfernt. Mit Hilfe einer

kleinen Modifikation an den Keilspannbacken war die Klemmkraft letztlich doch noch ausreichend, so dass auf das aufwändige Abschleifen des Lackfilmes im Einspannbereich verzichtet wurde. Die auf den fertig zugeschnittenen Blechen angebrachte Schutzfolie wurde kurz vor der Erscheinungsbildmessung entfernt.



**Abb. 3.4:** Geprüfte Blechproben: a) aus den Backen gezogene Probe, b) nicht aus den Backen gezogene Probe, c) abgeschliffener Einspannbereich

### 3.3 Zugversuche

Die Zugversuche an freien Lackfilmen und bandbeschichteten Blechstreifen sowie die Bestimmung der elastischen Verzerrungsenergie wurden auf einer Zug/Druck-Universalprüfmaschine der Firma Instron (Typ: 4505; High Wycombe, UK) durchgeführt. Die Lackfilmproben wurden im Labor bei Normklima (23 °C / 50 % relative Luftfeuchtigkeit) getestet. Die Dehnung wurde über den Weg des Querhauptes der Prüfmaschine bestimmt.

Die Kraft-Weg-Datenpunkte wurden mit der Instron Anwendersoftware „Series IX“ aufgezeichnet, wobei der Datenumfang softwaretechnisch auf 8000 Wertepaare pro Messung begrenzt war. Dadurch war vor der Messung eine Abschätzung der zu erwarteten Bruchdehnung für die Berechnung der maximal möglichen Datenrate erforderlich. Die exportierten Daten wurden entweder automatisch mit einem bestehenden VBA<sup>®</sup>-Makro für Microsoft Excel<sup>®</sup> (erstellt von Michael A. Svoboda) oder händisch, vorrangig bei den 100 °C-Messdaten, durchgeführt.

### 3.3.1 Durchführung und Auswertung der Zugversuche an freien Lackfilmen

#### *Durchführung*

Die freien Lackfilme wurden mit pneumatisch betätigten Einspannbacken geklemmt. Diese wiesen eine Silikonbeschichtung auf und sorgten für eine ausreichende Klemmkraft. Bei den temperierten Zugversuchen war ein geringfügiges Ankleben des Films beobachtbar. Da die beiden Einspannbacken aufgrund einer einseitig angeschlossenen Pneumatikleitung nicht exakt fluchteten, wurde am oberen Gestänge ein Gegengewicht angebracht. Die Einspannlänge der Lackfilme betrug 75 mm. Die Zugversuche bei Raumtemperatur und 100 °C wurden mit einer einheitlichen Probenbreite von 15 mm durchgeführt. Zur Kraftmessung kam eine 1 kN-Kraftmessdose zum Einsatz. Die Prüfgeschwindigkeit betrug bis auf einige wenige Ausnahmen 10 mm/min. Sehr spröde Proben waren lediglich mit 1 mm/min messbar.

Im Allgemeinen wurde keine Vorspannung aufgebracht. Die Bestimmung der elastischen Verzerrungsenergie erforderte jedoch eine geringe Vorspannung, da ansonsten aufgrund des durchhängenden Lackfilmes keine exakten Dehnungsziele erreichbar waren. Die Vorspannkraft betrug ca. 0,01 N, was der niedrigste an der Kraftanzeige registrierbare Wert war. Da sich die Proben bei 100 °C teilweise signifikant ausdehnten, waren manchmal bis zu 5 mm Vorspannweg erforderlich, um die durchhängende Probe leicht vorzuspannen. Mit Hilfe der um den Vorspannweg korrigierten neuen Einspannlänge wurde die zu erreichende Zieldehnung (meist 10 %) definiert. Daraus wurde der an der Steuereinheit der Maschine zu programmierende Prüfweg berechnet. Diese Vorgangsweise ermöglichte sehr präzise und gut vergleichbare ESE-Messungen. Die verbleibende Abweichung zwischen Soll- und Ist-Dehnungswert wurde nachträglich durch eine spezielle ESE-Korrektur bei der Auswertung verringert. Zur Bestimmung der elastischen Verzerrungsenergie wurden Be- und Entlastungsversuche durchgeführt. Die dafür nötige Anleitung zur Maschinenprogrammierung ist in der Studienarbeit Sinic [3] beschrieben.

Die temperierten Zugversuche wurden bei 100 °C durchgeführt, um sämtliche Proben oberhalb der Glasübergangstemperatur zu vermessen. Der Glasübergangsbereich war aus vorangegangenen Messungen (Dynamisch Mechanische Analyse - DMA) bekannt [23]. Bei den 100 °C-Versuchen musste der Ventilator der Temperierkammer während der Messung abgeschaltet werden, um unzulässige Lastschwankungen zu vermeiden. Das führte zu einem geringen Abfall der Temperatur in der Temperierkammer. Daher wurde die leere Temperierkammer auf 102 °C vorgeheizt, die Kammer geöffnet und die Probe eingespannt. Nach dem erneuten Erreichen von 102 °C im Inneren der Kammer wurde der Ventilator der Temperierkammer abgeschaltet. Nach ca. 30 Sekunden, wenn die Luft in der Temperierkammer zum Stillstand gekommen war, erfolgte der Start der Messung. Die Abkühlgeschwindigkeit der Luft in der Prüfkammer (ohne aktive Heizung) betrug 2 °C / Minute.

Bei der Bestimmung der elastischen Verzerrungsenergie betrug die Zieldehnung 10 %, was bei einer Einspannlänge von 75 mm und einer Prüfgeschwindigkeit von 10 mm/min eine Prüfdauer von 90 Sekunden zur Folge hatte. Aufgrund der Abkühlgeschwindigkeit der Luft ergab sich während dem Be- und Entlastungsversuch eine Abkühlung um 3 °C.

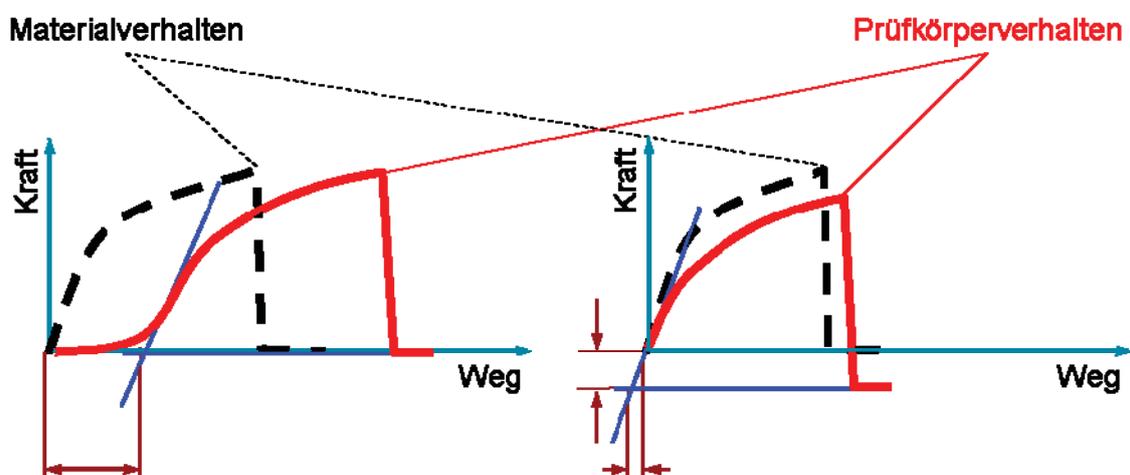
Bei den uniaxialen Zugversuchen bis zum Bruch der Probe war die Prüfdauer durch das Erreichen der Bruchdehnung vorgegeben. Dabei sank die Temperatur aufgrund der teilweise wesentlich höheren Dehnungen noch einige Grade tiefer, bevor es zum Bruch der Probe kam.

### **Auswertung**

Abbildung 3.5 verdeutlicht die teils automatisiert (VBA<sup>®</sup>-Makro) und teils manuell durchgeführten Korrekturen bei der Auswertung der Zugprüfrohdaten.

Bei Raumtemperatur wurden die Lackfilmproben ohne Vorspannung im uniaxialen Zugversuch bis zum Bruch untersucht. Die Nullpunktkorrektur und die Auswertung aller relevanten Werkstoffkennwerte waren mit Hilfe des VBA<sup>®</sup>-Makros bewerkstelligbar. Der Elastizitätsmodul (E-Modul), die Zugfestigkeit ( $\sigma_B$ ), die Bruchdehnung ( $\epsilon_B$ ) und die Spannungs-Dehnungs-Diagramme ( $\sigma/\epsilon$ -Diagramme) wurden automatisch ausgewertet.

## Einspannung ohne Vorspannung      Einspannung mit Vorspannung



**Abb. 3.5:** Schematische Darstellung der Nullpunktkorrektur mit und ohne Vorspannung der Probe bei der Einspannung

Bei den temperierten Zugversuchen (100 °C) musste trotz der sehr geringen Kräfte die 1 kN-Kraftmessdose verwendet werden, da das Gewicht von Backen und Gestänge für die 100 N-Kraftmessdose zu hoch gewesen wäre. Die gemessenen Kraftwerte an den freien Lackfilmen befanden sich unter 1 N, was zu sehr starken Streuungen der einzelnen aufgezeichneten Datenpunkte führte. Dieser Umstand machte eine vollständige Auswertung mit Hilfe des bestehenden VBA<sup>®</sup>-Makros unmöglich.

Bei der manuellen Auswertung wurden die Rohdaten aus dem ASCII-Textfile der Zugprüfmaschinensoftware zuerst mittels bestehendem VBA<sup>®</sup>-Makro in ein Excel<sup>®</sup>-Arbeitsblatt transferiert und dabei in SI-Einheiten konvertiert. Danach erfolgte die manuelle Korrektur der Nulllinie. Anschließend wurden die Kraft-Weg-Daten in Origin<sup>®</sup> übertragen und dort geglättet (s. Abb. 3.6). Sofern am Beginn der Kurve ein Bereich mit geringerer Steigung vorgelagert war, der durch eine eventuell nicht ausreichende Vorspannung des Filmes zustande kam, wurde dieser entfernt. Im annähernd linearen Bereich der Kurve wurde eine Tangente angelegt und ein linearer Fit ( $y=k*x+d$ ) berechnet. Mit Hilfe der Steigung  $k$  und dem Absolutwert  $d$  wurde die Messwertkurve zum Nullpunkt hin extrapoliert und in diesen entlang der x-Achse verschoben (s. Abb. 3.7).

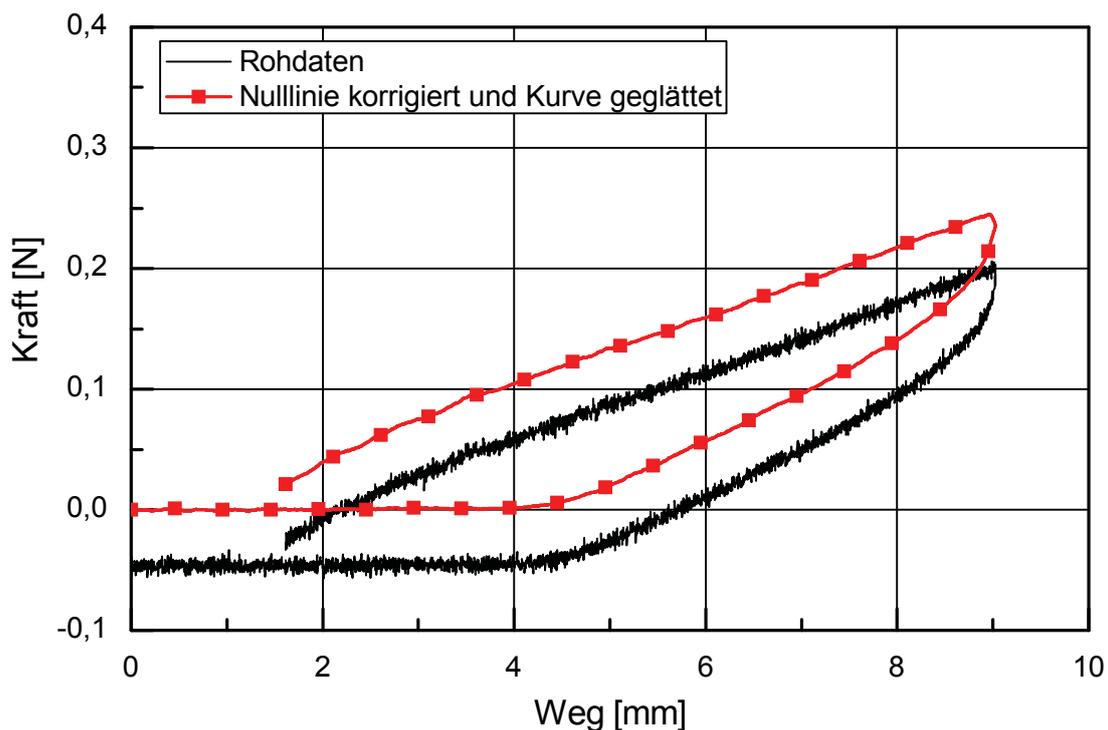


Abb. 3.6: Be- und Entlastungskurven bei 100 °C – Rohdaten und korrigierte und geglättete Daten

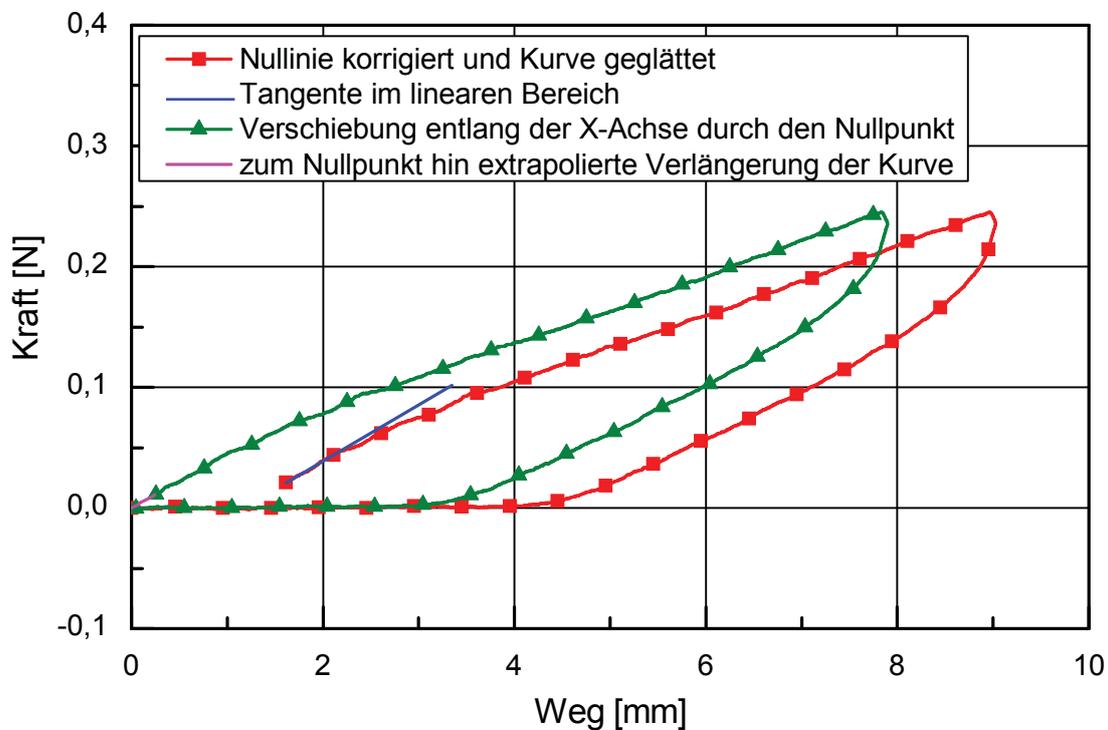


Abb. 3.7: Be- und Entlastungskurven bei 100 °C – Vorgangsweise bei der manuellen Auswertung

Der E-Modul wurde aus der berechneten Steigung  $k$ , der korrigierten Einspannlänge  $l_E^{\text{kor}}$  und dem Probenquerschnitt  $A$  berechnet. Um die Streuung der E-Modulwerte zu verringern, wurde sowohl im Zugversuch als auch bei der ESE-Messung der Elastizitätsmodul berechnet. Die Auswertung der Daten erfolgte bei Zugversuch und ESE-Messung analog, wobei bei den uniaxialen Zugversuchen zusätzlich die Zugfestigkeit ( $\sigma_B$ ) und Bruchdehnung ( $\varepsilon_B$ ) ausgewertet wurden.

Die elastische Verzerrungsenergie (ESE) wurde in Excel<sup>®</sup> durch Aufsummieren der Fläche unter der Spannungs-Dehnungs-Kurve vom ersten Spannungsabfall bis hin zum Nullpunkt berechnet. Um eine gute Vergleichbarkeit der ESE-Werte herzustellen, wurden diese mittels ESE-Korrektur angeglichen. Zusätzlich wurde die gesamte Verzerrungsenergie ( $W_{\text{bel}}$ ) während der Belastung summiert. Der Quotient aus elastischer Verzerrungsenergie (ESE) und gesamter Verzerrungsenergie ( $W_{\text{bel}}$ ) wurde als Indikator für die Kurvenform (mit oder ohne Hysterese) herangezogen und im folgenden elastischer Verzerrungsenergieanteil genannt. Er wird in Prozent angegeben. Je „bauchiger“ eine Be- und Entlastungskurve im  $\sigma/\varepsilon$ -Diagramm aussieht, desto geringer ist der elastische Verzerrungsenergieanteil an der gesamten Verzerrungsenergie. 100 % elastischer Verzerrungsenergieanteil bedeutet, dass die gesamte Verzerrungsenergie bei Belastung in Form von elastischer Energie im Probekörper gespeichert wurde und somit bei darauffolgender Entlastung keine bleibende Dehnung des Lackfilmes zurückbleibt. Im Spannungs-Dehnungs-Diagramm wäre dann die Belastungskurve deckungsgleich mit der Entlastungskurve. Je höher der elastische Verzerrungsenergieanteil ist, desto genauer arbeitet auch die nachträgliche ESE-Korrektur.

Aufgrund der notwendigen minimalen Vorspannung des Lackfilmes bei erhöhten Temperaturen waren die vorgegebenen Dehnungswerte nicht exakt erreichbar. Der Grund dafür liegt darin, dass sich durch die nachträgliche Nullpunktkorrektur (s. Abb. 3.5) der Umkehrpunkt der Be- und Entlastungskurve (10 % Dehnung als Vorgabe) etwas verschiebt, was mit einer geringfügigen Veränderung der prozentuellen Dehnung gleichzusetzen ist (s. Abb. 3.7). Daher ist eine nachträgliche Korrektur der elastischen Verzerrungsenergie (ESE) nötig. Eine erste grobe Korrektur des an der Maschine einzustellenden Verformungsweges

(LS-Controller) zur Erreichung einer Zieldehnung von 10 % war sofort nach bekannter Vorspannung des Lackfilmes zu berechnen. Der sich aus der ESE-Messung ergebende Kurvenverlauf wird durch zwei ähnliche Dreiecke angenähert (s. Abb. 3.8). Da ein Großteil der Filme über der Glasübergangstemperatur ( $T_G$ ) ein annähernd linearelastisches Verhalten zeigt, ist die sich ergebende Abweichung relativ gering. Je geringer die Hysterese, desto genauer ist diese Näherung. Die im Folgenden angeführten Formeln wurden verwendet:

Ähnliche Dreiecke:

$$\frac{\sigma_{10}}{\varepsilon_{10}} = \frac{\sigma_x}{\varepsilon_x} \rightarrow \sigma_{10} = \sigma_x \cdot \frac{\varepsilon_{10}}{\varepsilon_x}$$

Elastische Verzerrungsenergie:

$$ESE_x = \frac{\varepsilon_x \cdot \sigma_x}{2} \rightarrow \sigma_x = \frac{2 \cdot ESE_x}{\varepsilon_x}$$

$$ESE_{10} = \frac{\varepsilon_{10} \cdot \sigma_{10}}{2} = \varepsilon_{10} \cdot \sigma_x \cdot \frac{\varepsilon_{10}}{2 \cdot \varepsilon_x}$$

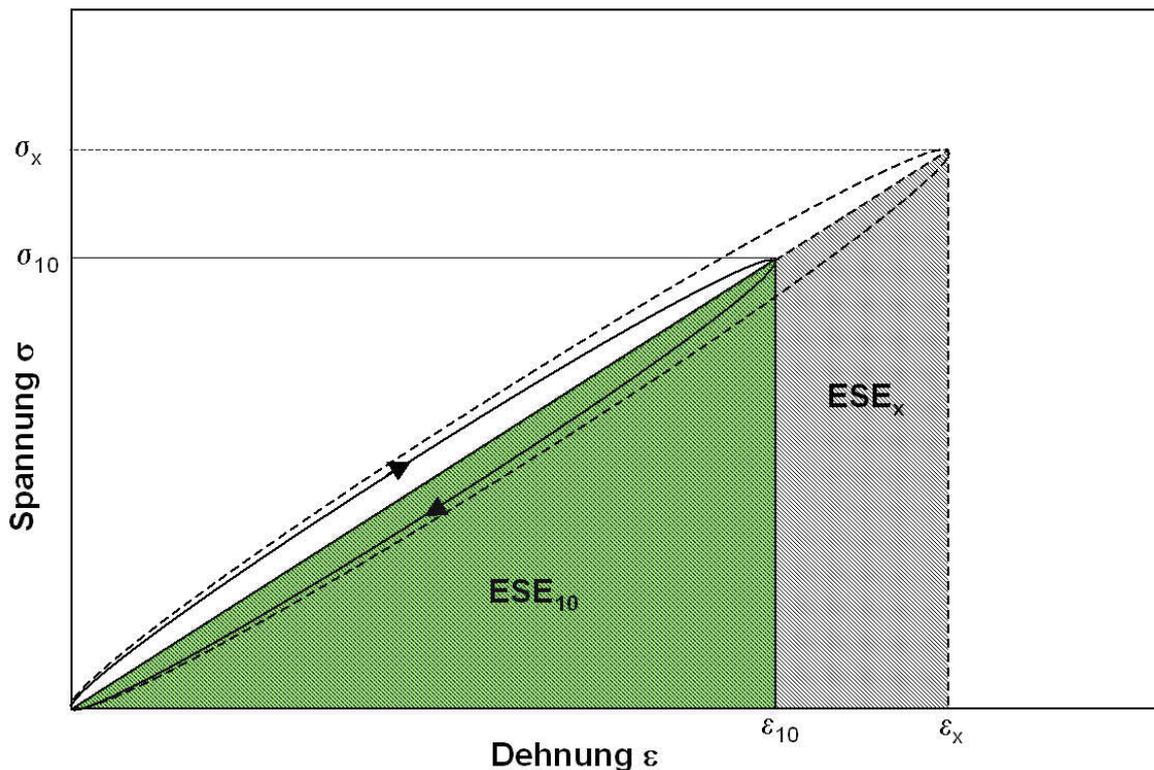
$$ESE_{10} = ESE_x \cdot \left( \frac{\varepsilon_{10}}{\varepsilon_x} \right)^2$$

$\varepsilon_x$  ... Maximalwert der Dehnung im Be- und Entlastungsversuch [ ]

$\varepsilon_{10}$  ... Zielwert der Dehnung im Be- und Entlastungsversuch [ ]

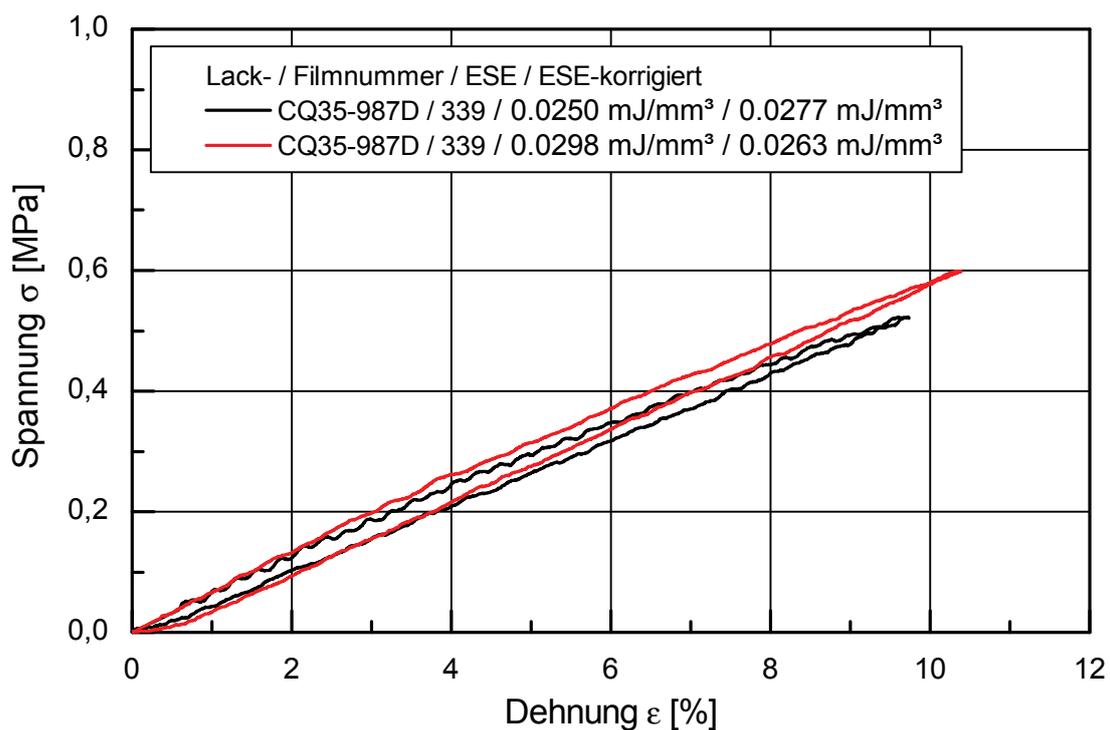
$ESE_x$  ... elastische Verzerrungsenergie bei einer Dehnung von x % [mJ/mm<sup>3</sup>]

$ESE_{10}$  ... elastische Verzerrungsenergie bei einer Dehnung von 10 % [mJ/mm<sup>3</sup>]

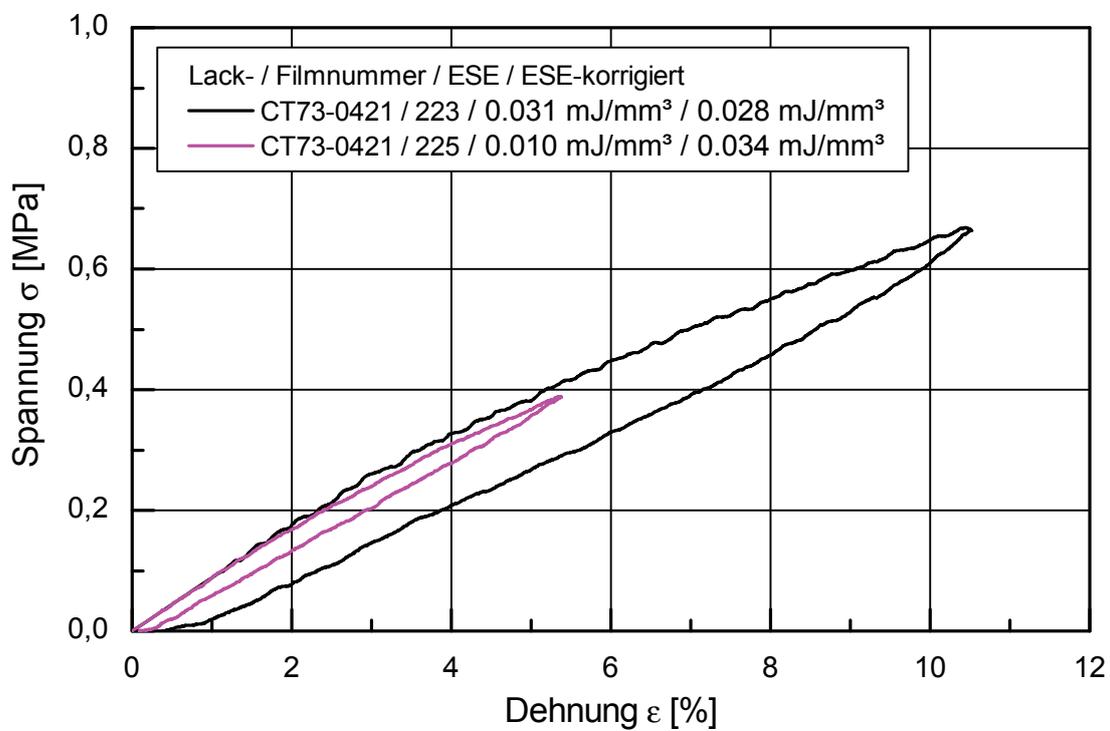


**Abb. 3.8:** Skizze zur ESE-Korrektur bei temperierten Be- und Entlastungsversuchen

In Abb. 3.9 und Abb. 3.10 werden die praktische Anwendung der ESE-Korrektur und ihre Grenzen anhand von zwei Messkurven aufgezeigt. In Abb. 3.9 wird veranschaulicht, dass die ESE-Werte bei annähernd linearem Kurvenverlauf durch die Korrektur sehr genau bestimmbar sind. Der Unterschied zwischen den beiden nicht korrigierten elastischen Verzerrungsenergien liegt vor der Korrektur bei 19 %. Nach der Korrektur dieser beiden ESE-Werte beträgt die Abweichung zwischen diesen nur mehr 5 %. Dadurch wird die Vergleichbarkeit bei unterschiedlichen Dehnungsendwerten verbessert. Abbildung 3.10 verdeutlicht die Probleme der ESE-Korrektur bei weniger linearen Kurvenverläufen und hohen Korrekturen der Dehnungsendwerte. Der Unterschied zwischen den beiden korrigierten ESE-Werten liegt in diesem Fall bei 21 %.



**Abb. 3.9:** ESE-Korrektur am Beispiel von zwei nahezu linearen Kurvenverläufen mit geringer Hysterese



**Abb. 3.10:** ESE-Korrektur am Beispiel von zwei nicht linearen Kurvenverläufen mit ausgeprägter Hysterese und hohen erforderlichen Korrekturen

### 3.3.2 Bandbeschichtete Bleche

Bei den bandbeschichteten Blechproben wurden elektropneumatisch betätigte Keilspannbacken verwendet. Die Klemmkraft war nach einer kleinen Modifizierung mit einer Beilagscheibe ausreichend. Für die Messung wurde eine 10 kN-Kraftmessdose ausgewählt. Die Einspannlänge betrug 150 mm. Die bandbeschichteten Blechproben wurden mit einer Prüfgeschwindigkeit von 1 mm/min vermessen. Aufgrund der hohen Kräfte war die automatisierte Auswertung der Rohdaten aus dem Zugversuch mittels VBA<sup>®</sup>-Makro problemlos möglich.

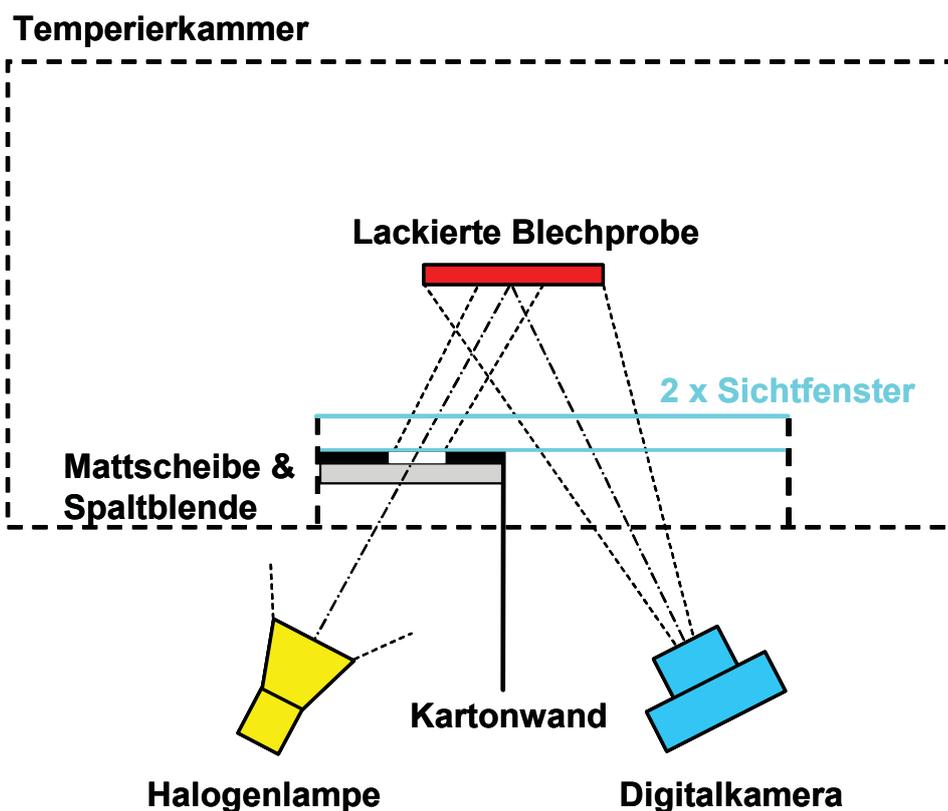
### 3.4 Erscheinungsbildmessung

Die Entwicklung und Implementierung einer Methode zur Erscheinungsbildcharakterisierung von bandbeschichteten Blechproben war das zweite Hauptziel der vorliegenden Arbeit. Die Realisierung erfolgte einerseits in Anlehnung an den Messaufbau, der in der Studienarbeit Hinterberger [5], [6] zur Erscheinungsbildcharakterisierung (Histogrammanalyse) von Blechproben bei Raumtemperatur entwickelt wurde. Andererseits stellt der In-situ-Messaufbau eine Weiterentwicklung der Videoextensiometer-Messanordnung [1] dar. Im Gegensatz zur Videoextensiometer-Messanordnung wurde kein Punkt, sondern ein Lichtstreifen auf die Probe projiziert und mittels Spiegelreflexkamera fotografiert. Der entwickelte In-situ-Erscheinungsbildmessaufbau vereint die jeweiligen Vorteile der beiden zuvor genannten Charakterisierungsmethoden: Erscheinungsbildmessung während der Zugprüfung (auch bei erhöhten Temperaturen) bei gleichzeitig hoher Qualität der Erscheinungsbild-Digitalaufnahmen.

In diesem Kapitel wird zunächst der entwickelte Aufbau zur In-situ-Messung des Erscheinungsbildes detailliert beschrieben. Anschließend wird die Optimierung der Digitalkameraeinstellungen erläutert, welche für eine möglichst hohe Bildqualität der Digitalaufnahmen erforderlich war. Die abschließenden Kapitel erläutern die genaue Vorgangsweise bei der Messung des Erscheinungsbildes zuerst bei Raumtemperatur und anschließend bei 100 °C.

### 3.4.1 Aufbau des In-situ-Erscheinungsbildmessstandes

Der Strahlengang bei der Erscheinungsbildmessung ist in Abb. 3.11 dargestellt. Das mit Hilfe einer Mattscheibe gleichmäßig gestreute Licht einer Halogenlampe (Baustrahler) wurde über eine Spaltblende auf die lackierte Blechprobe projiziert. Der auf der Probe abgebildete Lichtspalt wurde mittels digitaler Spiegelreflexkamera (Canon EOS 20D mit 8,2 Megapixel Auflösung) fotografiert.



**Abb. 3.11:** Prinzipskizze des entwickelten Messaufbaus zur In-situ Erscheinungsbildmessung

Da die verwendete Zugprüfmaschine keinen geeigneten Rahmen zur Befestigung von Digitalkamera und Beleuchtung aufwies, wurde ein Aluminiumrahmen konstruiert und an der Maschine befestigt. Bei der Konstruktion wurde darauf geachtet, dass es zu keinen Behinderungen der beweglichen Teile der Maschine kam und das Öffnen der Temperierkammer gewährleistet war. Durch das Verschrauben der Aluminiumprofile an den Kreuzungspunkten wurde eine hervorragende Steifigkeit des Rahmens sichergestellt. Dadurch waren trotz der langen Belichtungszeiten scharfe Aufnahmen möglich.



**Abb. 3.12:** Zugprüfmaschine mit aufgebautem Aluminiumrahmen (links); Einspannsituation der lackierten Blechprobe (rechts)

Um Reflexionen zu verhindern, wurde die äußerste Scheibe der Temperierkammer entfernt, wodurch sich im Übrigen kein bemerkbarer Einfluss auf das Regelverhalten der Kammer ergab. Durch das direkte Anbringen der Blende an der mittleren Scheibe der Temperierkammer war eine sehr genaue Zentrierung der Blende möglich (s. Abb. 3.13). Mit Ausnahme der Öffnung für das Objektiv der Spiegelreflexkamera wurde der restliche freie Fensterbereich mit Karton verblendet, um den Streulichteinfall zu minimieren. Die Mattscheiben-Blenden-Kombination wurde aus einer ca. 4 mm dicken matten Kunststoffplatte, welche das

Licht der Halogenlampe gleichmäßig streute, und einer dahinter angebrachten Blende aus schwarzem Karton aufgebaut. Um eine exakt senkrechte Projektion des Lichtspaltes auf die Probe zu erreichen, war der vor der Mattscheibe angebrachte Blendenspalt um einige Grad drehbar (s. Abb. 3.13). Da ein nachträgliches Drehen des Fotos durch Bildbearbeitungssoftware nicht möglich war, musste die geforderte senkrechte Projektion mit Hilfe der Blendenverstellung realisiert werden.



**Abb. 3.13:** Außenansicht der an der Temperierkammer befestigten Blende (links); Innenansicht der Blende (rechts)

Die besten Abbildungsergebnisse wurden bei möglichst kleinem Winkel zwischen Halogenlampe und Kamera erzielt. In Abb. 3.14 ist die optimale Positionierung von Lampe und Digitalkamera dargestellt. Zur homogenen Ausleuchtung des Lichtspaltes auf der Probe wurde die Halogenleuchte in vertikaler Richtung an die Höhe des Blendenspalttes angepasst.



**Abb. 3.14:** Optimal ausgerichtete Halogenlampe und Spiegelreflexkamera

Mit der in Abb. 3.15 gezeigten Schutzabdeckung (Karton) des gesamten Aufbaus war eine Abschirmung vom Umgebungslicht sichergestellt. Aufgrund der starken Hitzeentwicklung der Halogenlampe wurde der Luftspalt zwischen Lampe und Kunststoffblende mit einem Ventilator gekühlt. Nach der Justage der Kamera wurde der Bereich hinter der Kamera verschlossen, wodurch das Umgebungslicht nahezu vollständig ausgeblendet war. Der Selbstauslöser der Kamera wurde mit der Hand unter der geschlossenen Abdeckung betätigt.

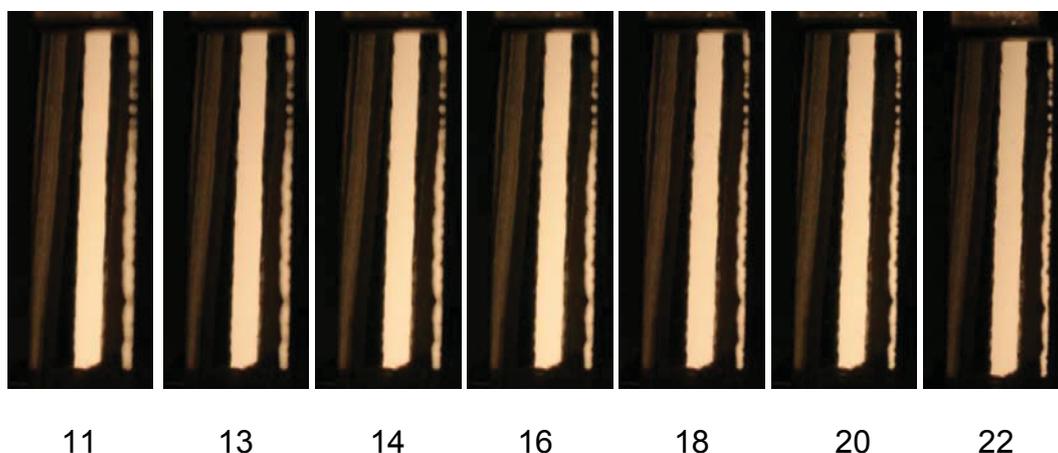


**Abb. 3.15:** Aufbau des Erscheinungsbildmessstandes mit Schutzabdeckung

### 3.4.2 Optimierung der Abbildungsqualität

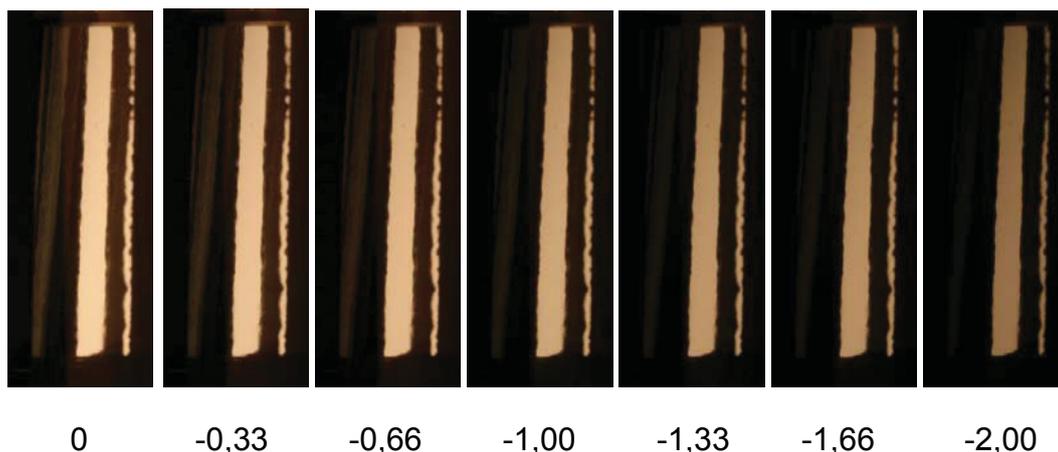
Nach dem Aufbau des Messstandes war die Optimierung der Kameraparameter erforderlich. Zuerst wurde die optimale Blende ermittelt, dann die Belichtung variiert und abschließend der Weißabgleich manuell durchgeführt.

Was die Blendenvariation anlangt, wurden unter identischen Bedingungen mit den möglichen Blendeneinstellungen beginnend mit der größten Blende (11) bis hin zur kleinsten Blende (22) Aufnahmen erstellt. Bei der kleinsten Blende (22) wurden aufgrund der höchsten Schärfentiefe die schärfsten Bilder erhalten (s. Abb. 3.16). Da der Autofokus aufgrund der beiden Glasscheiben der Temperierkammer nicht immer verlässlich funktionierte, wurde manuell fokussiert. Die sich dadurch ergebenden minimalen Unterschiede in der Fokussierung kamen durch die hohe Schärfentiefe bei Blende 22 nicht zum Tragen. Um bei der In-situ-Charakterisierung ein „Verschwimmen“ der Fotos zu vermeiden, musste die Belichtungszeit verringert werden. Mit Blende 16 war ein guter Kompromiss mit etwas geringerer Schärfentiefe jedoch kürzerer Belichtungszeit erzielbar.



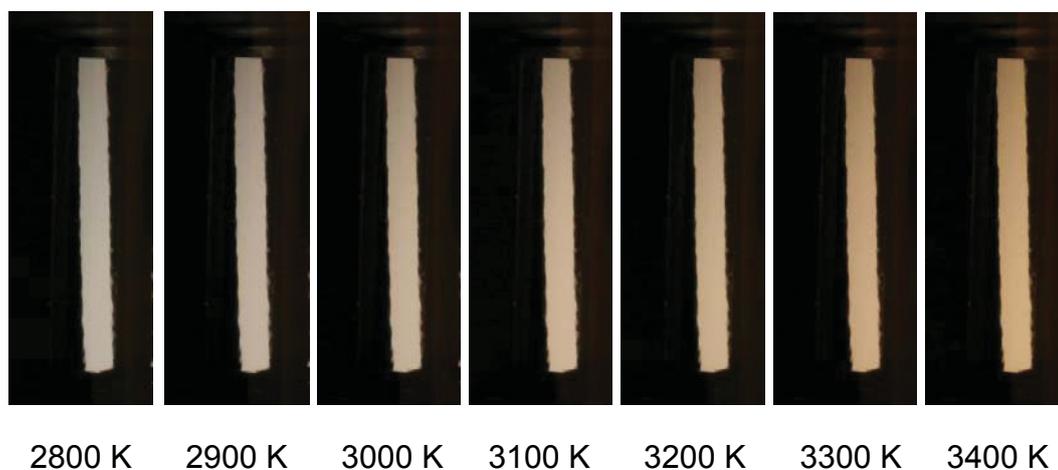
**Abb. 3.16:** Einfluss der Blendeneinstellung auf die fotografischen Aufnahmen

Die in Abb. 3.17 gezeigte Belichtungsreihe wurde mit der fix voreingestellten Blende 22 durchgeführt. Unter identischen Bedingungen wurden sieben Aufnahmen mit immer größer werdender negativer Belichtungskorrektur durchgeführt. Der beste Schwarz-Weiß-Kontrast ergab sich bei einer Belichtungskorrektur von -1,33.



**Abb. 3.17:** Einfluss der Belichtungskorrektur auf die fotografischen Aufnahmen

Der in Abb. 3.18 gezeigte Weißabgleich wurde bei der fix voreingestellten Blende 22 und einer Belichtungskorrektur von -1,33 durchgeführt. Unter gleichen Bedingungen wurden acht Aufnahmen mit Farbtemperaturen von 2800 K bis 3500 K erstellt und diese anschließend mit der Histogramm-Funktion der Software Adobe® Photoshop® analysiert. Dabei wurde das gesamte Digitalfoto zuerst auf die Mittelwerte der drei Grundfarben untersucht. Je geringer die Abweichungen der Mittelwerte von Rot, Grün und Blau untereinander sind, desto besser passt der eingestellte Wert für den Weißabgleich. Wie in Abb. 3.18 dargestellt, zeigt das Bild mit 2800 K Weißabgleich die reinsten Schwarz-Weiß-Töne. Die besten Aufnahmen wurden noch passend auf das Motiv zugeschnitten und nochmals analysiert.



**Abb. 3.18:** Digitalbilder des manuellen Weißabgleichs (eingestellte Farbtemperatur unter dem jeweiligen Bild)

Voruntersuchungen ergaben die folgenden optimalen Kameraeinstellungen (Canon EOS 20D):

- Blende: 16
- Belichtungskorrektur -1,33
- Weißabgleich 2800 K
- Fokus manuell eingestellt
- Empfindlichkeit: ISO 100
- Rauschunterdrückung deaktiviert
- Spotmessung der Belichtung
- Selbstauslöser

Vor der mathematischen Auswertung der Digitalbilder wurden diese in Graustufenbilder konvertiert. Daraus wurde der für die Auswertung relevante Teil des Bildes pixelgenau ausgeschnitten. Um reproduzierbare „Crops“ zu erhalten, wurde die Software Photoshop<sup>®</sup> mit Hilfe einer Automatisierungssoftware ferngesteuert, was den Auswerteaufwand erheblich reduzierte.

### 3.4.3 Erscheinungsbildmessung

Um eine zwischen den Messungen vergleichbare Lichtspaltposition auf dem Digitalfoto zu erhalten, wurden die Proben bei der Raumtemperaturmessung so eingespannt, dass das Blech an der geschlossenen Seite der Backe anlag. Dies ermöglichte einen großteils automatisierten Zuschnitt der Bilder.

Durch die Schließbewegung der Backen kam es zu einer leichten Ausbeulung der Probe. Dies führte zu einer leichten Druckbeanspruchung der Kraftmessdose. Da das erste Foto bei  $\varepsilon = 0$  % Dehnung aufgenommen wurde, erfolgte vor jedem Start der Messung eine manuelle Korrektur der Einspannung, wodurch sich eine Vorspannkraft von ca. 100 N ergab. Der daraus resultierende Fehler (0,003 % Vordehnung der Probe) wurde vernachlässigt. Die In-situ-Messung des

Erscheinungsbildes erfolgte bis zu einer Dehnung von 2 %, in Abständen von 0,25 %, danach in 0,50 % Abständen. Nach Erreichen der Zieldehnung von  $\varepsilon = 12 \%$  wurde die Belastung auf 100 N gesenkt und ein abschließendes Foto aufgenommen.

Im Unterschied zur Messung bei Raumtemperatur wurde die Probe nach der Einspannung bis zum Erreichen der Zieltemperatur (100 °C) vorkonditioniert und anschließend vermessen. Nach Erreichen der Zieldehnung von  $\varepsilon = 12 \%$  wurde die Belastung ebenfalls wieder auf 100 N gesenkt und das Blech fotografiert. Zusätzlich wurden die Erscheinungsbilder der Proben nach Abkühlung der Prüfkammer bei Raumtemperatur festgehalten. Dabei wurde wie schon zuvor eine minimale Vorspannung von ca. 100 N aufgebracht, um eine Wölbung der Blechprobe auszuschließen.

## 4 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Der vorliegende Ergebnisteil besteht aus vier Kapiteln. Die ersten drei Kapitel befassen sich mit mechanischen Eigenschaften von freistehenden Ein- und Zweischichtfilmen. Im vierten Kapitel werden die Ergebnisse der Erscheinungsbildmessungen an lackierten Blechen dargelegt und diskutiert. Was die mechanischen Eigenschaften von ein- und zweischichtigen Lackfilmen anlangt, wird zuerst der Einfluss der Pigmentierung auf die mechanischen Eigenschaften von Einschicht-Lackfilmen beschrieben. Anschließend wird der Einfluss des chemischen Aufbaus auf die mechanischen Eigenschaften von freien Klarlack-Lackfilmen diskutiert. Der dritte Abschnitt widmet sich dem Einfluss des Schichtaufbaus auf die mechanischen Eigenschaften von freien Zweischicht-Lackfilmen. Das abschließende Kapitel befasst sich mit der Beschreibung und Diskussion von Erscheinungsbildern, die während der Verstreckung von bandbeschichteten Blechen aufgenommen wurden.

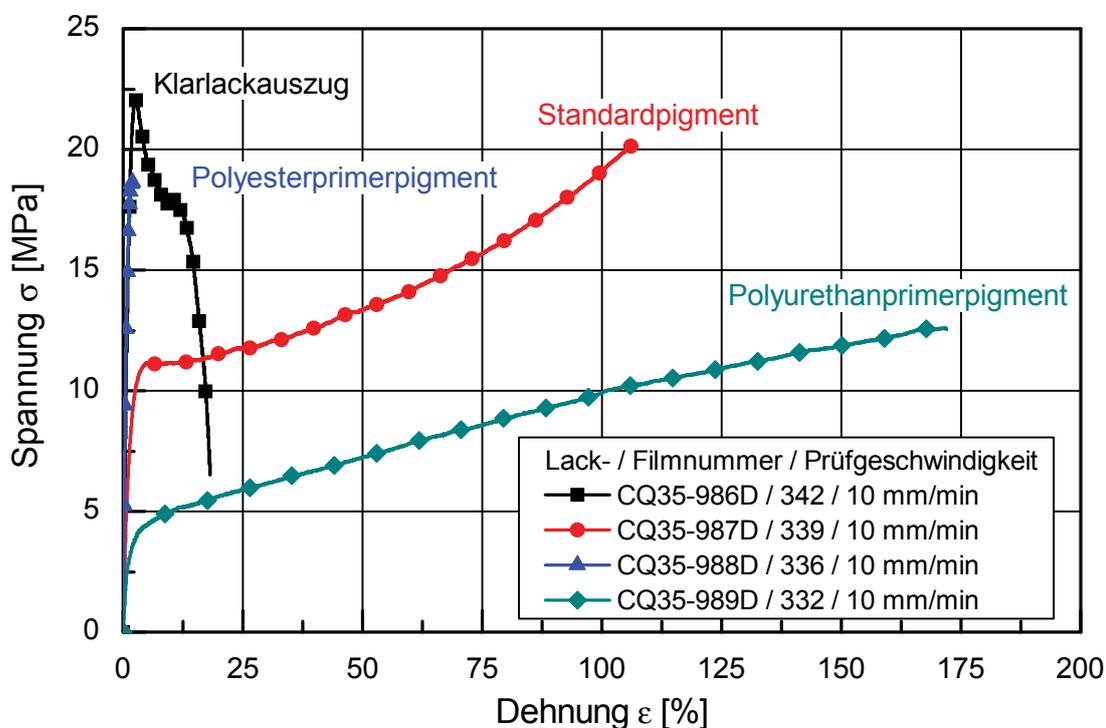
Die dargestellten Spannungs-Dehnungs-Kurven von freistehenden Lackfilmen sind ausgewählte repräsentative Kurven. Bei den Be- und Entlastungskurven für die ESE-Bestimmung wurden jene Messungen dargelegt, die der vorgegeben Zieldehnung von 10 % am nächsten war. Eine Zusammenstellung sämtlicher Spannungs-Dehnungs-Kurven befindet sich im Anhang (A-4).

### 4.1 Einfluss der Pigmentierung auf die mechanischen Eigenschaften von freien Einschicht-Lackfilmen

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse aus dem einachsigen Zugversuch bei Raumtemperatur und 100 °C von kreuzpigmentierten Lackfilmen dargestellt. Bei diesen wurde, ausgehend von der Standardformulierung, ein Austausch der einzelnen Pigmente zwischen Decklacken und Primern vorgenommen. Dadurch soll der Einfluss der eingesetzten Pigmente auf die mechanischen Eigenschaften von Lackfilmen aufgezeigt werden. Geprüft wurde meist mit einer Prüfgeschwindigkeit von 1 mm/min. Einige Proben wurden wegen sehr hohen Bruchdehnungen auch bei 10 mm/min geprüft. Wie im Anhang A-2.3 dargelegt, hatte die Prüfgeschwindigkeit von 1 oder 10 mm/min keinen signifikanten Einfluss auf die Spannungs-Dehnungs-Kurven (s. Anhang A-2.3)

#### 4.1.1 Zugversuche bei Raumtemperatur

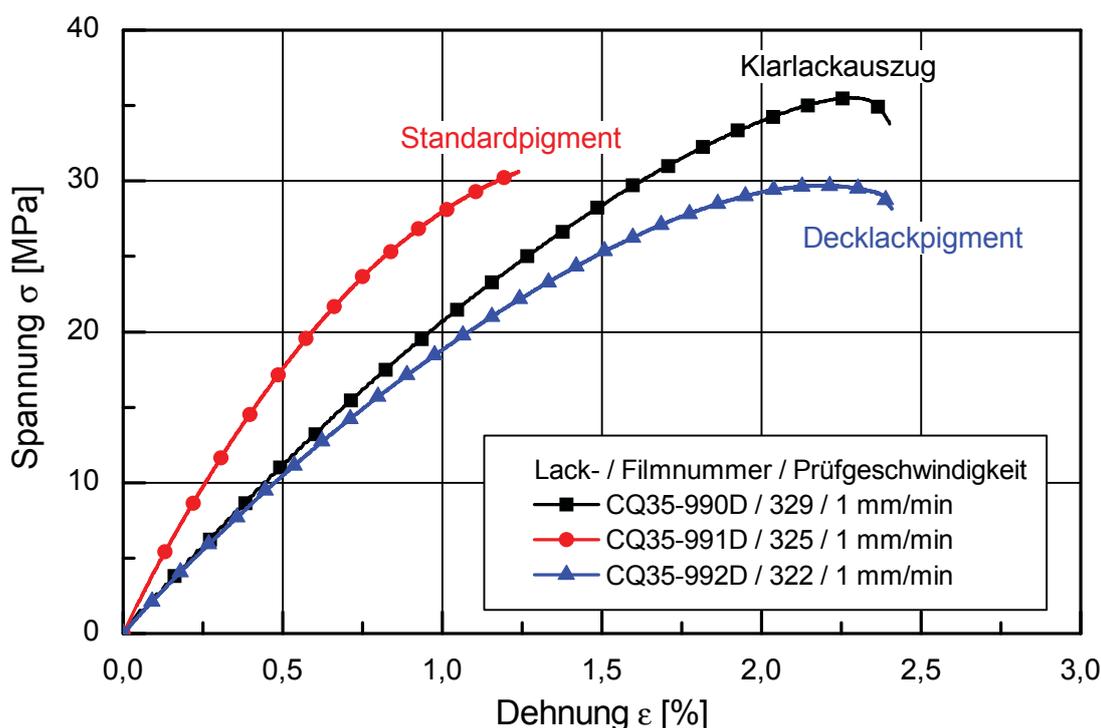
In Abb. 4.1 sind  $\sigma/\varepsilon$ -Kurven verschieden pigmentierter Klarlackauszüge eines mit Isocyanat vernetzten Polyesterlackes ausgehend von der Decklackformulierung CK43-9417 dargestellt. Bei der Probe mit der Lacknummer CQ35-986D (■) handelt es sich um einen reinen Klarlackauszug ohne Pigment, der im Vergleich zu den anderen pigmentierten Proben eine ausgeprägte Streckgrenze mit anschließendem Abfall der Zugspannung aufweist. Die Probe CQ35-987D (●) ist eine Lackformulierung mit dem Standardpigment, welche hohe Bruchdehnungswerte  $\varepsilon_B = 98,7 \pm 0,8 \%$  bei gleichzeitig hoher Bruchspannung  $\sigma_B = 19,3 \pm 2,3 \text{ MPa}$  aufweist. Einen ähnlichen Kurvenverlauf mit jedoch wesentlich niedrigerer Bruchspannung zeigt die Probe CQ35-989D (◆) auf, die das Pigment aus dem Polyurethanprimer (CG41-7417) besitzt. Die sprödeste Probe ist CQ35-988D (▲) mit nur  $\varepsilon_B = 2,1 \pm 0,3 \%$  Bruchdehnung. Bei dieser Probe wurde das Standardpigment durch das Pigment aus dem Polyesterprimer (CG21-7040) ersetzt, was den Schluss nahe legt, dass dieses Pigment zu einer Versprödung des Lackfilmes führt.



**Abb. 4.1:** Spannungs-Dehnungs-Diagramm von kreuzpigmentierten Klarlackauszügen des Decklackes CK43-9417 bei Raumtemperatur.

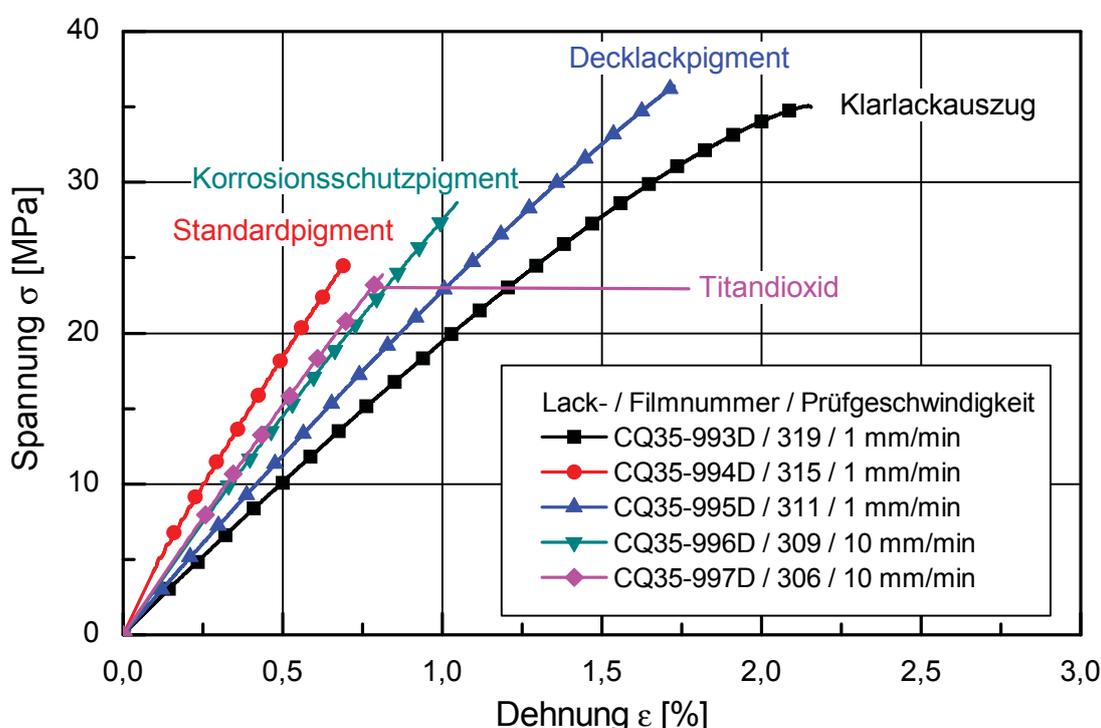
In Abb. 4.2 sind  $\sigma/\varepsilon$ -Kurven der verschiedenen pigmentierten Klarlackauszüge eines MF-vernetzten Polyesterlackes, ausgehend von der Primerformulierung CG21-7040, dargestellt. Die Probe mit der Lacknummer CQ35-990D (■) stellt den reinen Klarlackauszug ohne Pigment dar. Die Probe CQ35-991D (●) enthält das Standardpigment der Primerrezeptur CG21-7040, welches – verglichen mit dem Klarlackauszug des Primers ohne Pigmentierung – zu einer deutlichen Versteifung der Probe führt. Bei der Primerrezeptur CQ35-992D (▲), die mit dem Decklackpigment aus (CK43-9417) versetzt wurde, ist keine zusätzlich versteifende Wirkung durch das Decklackpigment zu erkennen.

Im Vergleich zu den in Abb. 4.1 dargestellten Decklackauszügen ist in Abb. 4.2 und Abb. 4.3 deutlich erkennbar, dass die Bruchdehnungen der Primervariationen unter  $\varepsilon = 2,5\%$  liegen. Die geprüften Primer sind bei Raumtemperatur also deutlich spröder als die Decklackfilme.



**Abb. 4.2:** Spannungs-Dehnungs-Diagramm von kreuzpigmentierten Klarlackauszügen des Polyesterprimers CG21-7040 bei Raumtemperatur.

In Abb. 4.3 sind die  $\sigma/\varepsilon$ -Kurven von fünf verschiedenen pigmentierten Klarlackauszügen eines mit Isocyanat vernetzten Polyurethanprimers CG41-7416 zusammengestellt. Die geringste Steifigkeit wurde wiederum für den Klarlackauszug CQ35-990D (■) erhalten. Die höchste Steifigkeit ergab sich für den Film mit dem Standardpigment der Polyurethanprimerrezeptur CQ35-994D (●). Das Decklackpigment aus der Formulierung CK43-9417 hat wiederum keine signifikante Wirkung (CQ35-995D ▲). Das Pigment Titandioxid, welches in CQ35-997D (◆) eingesetzt wurde, wirkt ähnlich versteifend wie das Standardpigment. Ein vergleichbarer Einfluss ergab sich für das Korrosionsschutzpigment in Probe CQ35-996D (▼).



**Abb. 4.3:** Spannungs-Dehnungs-Diagramm von kreuzpigmentierten Klarlackauszügen des Polyurethanprimers CG41-7416 bei Raumtemperatur.

Die Zugfestigkeiten der untersuchten kreuzpigmentierten Lackfilme liegen zwischen 10 und 40 MPa. Da kein Pigmenteinfluss zu erkennen ist, wurde auf eine zusätzliche grafische Zusammenstellung der Zugfestigkeitswerte bei Raumtemperatur verzichtet.

In Abb. 4.4, Abb. 4.5 und Tabelle 4.1 sind die Einflüsse der Pigmentierung auf die ausgewerteten mechanischen Eigenschaften (E-Modul und Bruchdehnung) dargestellt. Dabei wurden die Klarlackauszüge einfarbig und ohne Füllmuster dargestellt. Der Klarlackauszug der Decklackformulierung CK43-9417 wurde weiß, der des Polyesterprimers CG-21-7040 rosa und der Auszug des Polyurethanprimers CG41-7416 gelb hinterlegt. Das Füllmuster der Diagrammbalken in den verschiedenen Farben kennzeichnet das enthaltene Pigment. Das Standardpigment des Decklackes CK43-9417 wurde schwarz, das Polyesterprimerpigment aus CG-21-7040 blau und das Pigment des Polyurethanprimers CG41-7416 rot dargestellt. Zyan eingefärbt wurde Titandioxid und grün das Korrosionsschutzpigment.

Bei den in Abb. 4.4 zusammengestellten Elastizitätsmodulwerten zeigt sich die versteifende Wirkung des Pigments aus dem Polyesterprimer CG-21-7040 (CQ35-988D, und CQ35-991D). Zudem ist erkennbar, dass das Standardpigment aus der Decklackformulierung CK43-9417 keine versteifende Wirkung zeigt (CQ35-987D, CQ35-992D, CQ35-995D). Kein einheitlicher Trend ist für das Polyurethanprimerpigment feststellbar. Bei der Decklackformulierung bewirkte das Polyurethanprimerpigment eine starke Verringerung des E-Moduls (CQ35-989D), während es als Standardpigment im Polyurethanprimer (CQ35-984D) eine deutlich versteifende Wirkung aufwies. Korrosionsschutzpigment und Titandioxid zeigten eine geringfügig versteifende Wirkung (CQ35-996D, CQ35-997D).

Bezüglich der Bruchdehnungen ist festzustellen: Je höher die Steifigkeit des Lackfilmes war (s. Abb. 4.4), desto geringer fiel die Bruchdehnung (s. Abb. 4.5) aus. Die meisten Decklackformulierungen wiesen hohe Bruchdehnungen auf. Die höchste Bruchdehnung ( $\epsilon_B = 213 \pm 11 \%$ ) war bei der Probe CQ35-988D (Decklackklarlackauszug mit Polyurethanprimerpigment) beobachtbar. Die untersuchten Primerrezepturen zeigten Bruchdehnungswerte kleiner 2,5 %.

Zusammenfassend sind in der Tabelle 4.1 die aus dem einachsigen Zugversuch bei Raumtemperatur ermittelten mechanischen Kennwerte der kreuzpigmentierten Klarlackauszüge zusammengestellt.

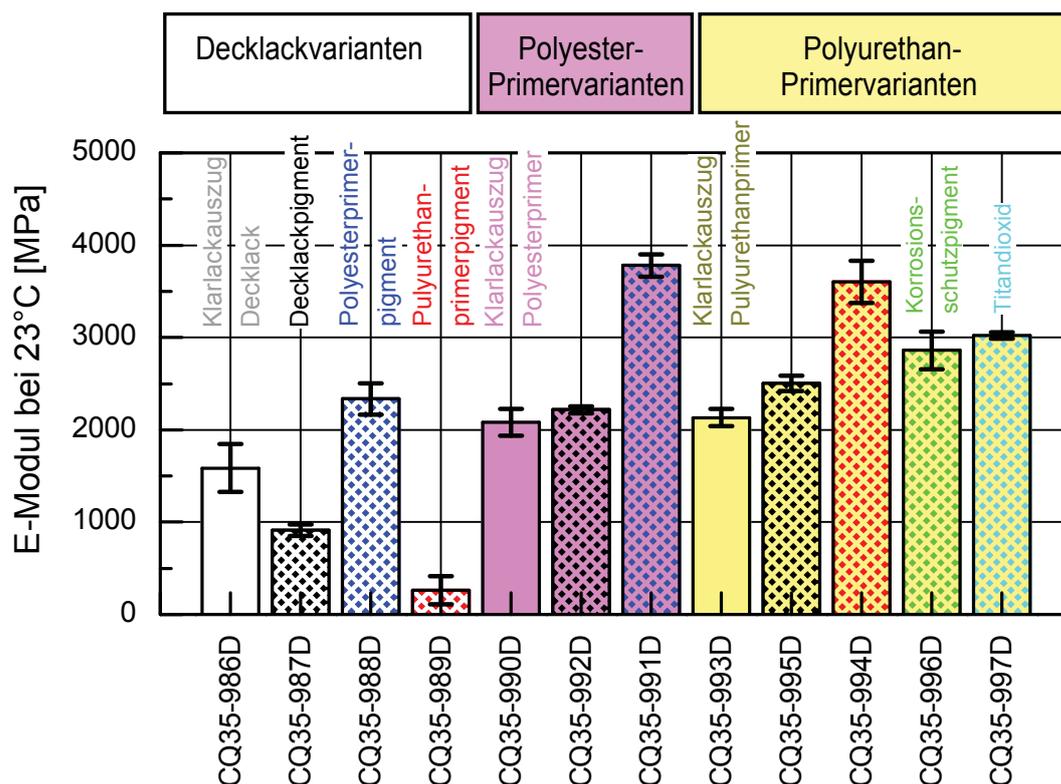


Abb. 4.4: Elastizitätsmodul von kreuzpigmentierten Klarlackauszügen bei Raumtemperatur

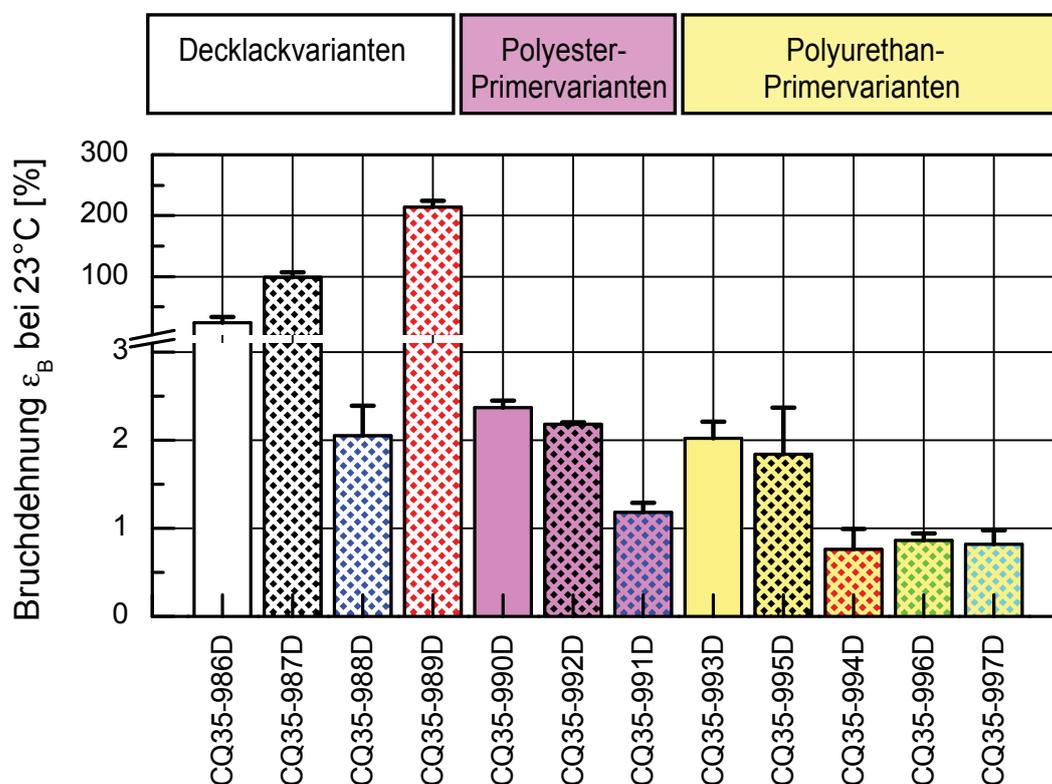


Abb. 4.5: Bruchdehnung von kreuzpigmentierten Klarlackauszügen bei Raumtemperatur

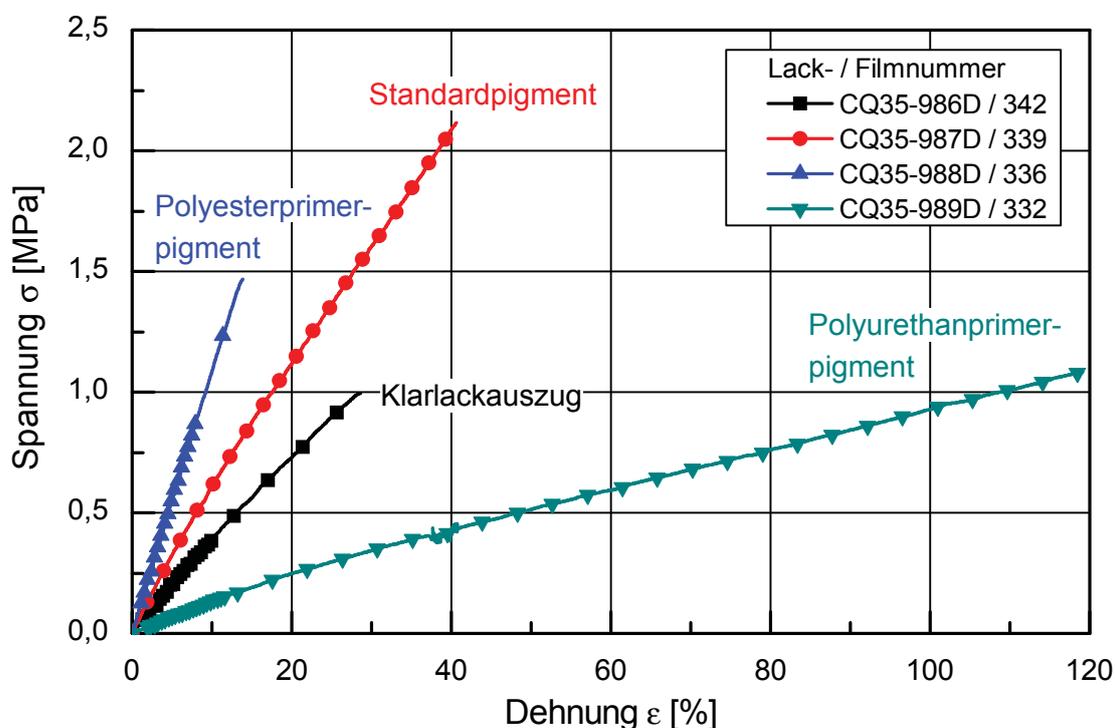
**Tabelle 4.1:** Elastizitätsmodul  $E$  und Bruchdehnung  $\epsilon_B$  der kreuzpigmentierten Klarlackproben bei Raumtemperatur

Lack-nummer	Funktion	Vernetzer	Pigment	$v_{\text{Prüf}}$ [mm/min]	$E$ [MPa]	$\epsilon_B$ [%]
CQ35-986D	Klarlackauszug (CK43-9417 Decklack)	Isocyanat	-	1	1584±259	23,6±9,7
CQ35-987D	Klarlackauszug (CK43-9417 Decklack)	Isocyanat	Standardpigment	1	912±60	98,7±7,8
CQ35-988D	Klarlackauszug (CK43-9417 Decklack)	Isocyanat	Polyesterprimerpigment	1	2335±168	2,1±0,3
CQ35-989D	Klarlackauszug (CK43-9417 Decklack)	Isocyanat	Polyurethanprimerpigment	1	261±151	214,0±11,0
CQ35-990D	Klarlackauszug (CG21-7040 Polyesterprimer)	MF	-	1	2081±145	2,4±0,1
CQ35-991D	Klarlackauszug (CG21-7040 Polyesterprimer)	MF	Standardpigment	1	3780±122	1,2±0,1
CQ35-992D	Klarlackauszug (CG21-7040 Polyesterprimer)	MF	Decklackpigment	1	2217±39	2,2±0,0
CQ35-993D	Klarlackauszug (CG41-7416 Polyurethanprimer)	Isocyanat	-	1	2131±94	2,0±0,2
CQ35-994D	Klarlackauszug (CG41-7416 Polyurethanprimer)	Isocyanat	Standardpigment	1	3603±228	0,8±0,2
CQ35-995D	Klarlackauszug (CG41-7416 Polyurethanprimer)	Isocyanat	Decklackpigment	1	2506±84	1,8±0,5
CQ35-996D	Klarlackauszug (CG41-7416 Polyurethanprimer)	Isocyanat	Korrosionsschutzpigment	1	2860±202	0,9±0,1
CQ35-996D	Klarlackauszug (CG41-7416 Polyurethanprimer)	Isocyanat	Korrosionsschutzpigment	10	2893±238	0,7±0,3
CQ35-997D	Klarlackauszug (CG41-7416 Polyurethanprimer)	Isocyanat	Titandioxid	1	3024±34	0,8±0,2
CQ35-997D	Klarlackauszug (CG41-7416 Polyurethanprimer)	Isocyanat	Titandioxid	10	3038±26	0,9±0,2

#### 4.1.2 Zugversuche bei 100 °C

Die bei 100 °C erreichten Zugfestigkeiten der kreuzpigmentierten Lackfilmproben lagen um ca. eine Zehnerpotenz niedriger als bei Raumtemperatur. Dies ist darauf zurückzuführen, dass bei den geprüften Lackfilmen die Glasübergangstemperatur ( $T_G$ ) bei allen Proben überschritten wurde. Die Glasübergangsbereiche wurden im Rahmen der Studienarbeit Frank [23] bestimmt. Die  $T_G$ -Werte lagen zwischen etwa 50 °C (Klarlackauszug des Decklackes) und etwa 80 °C (TiO<sub>2</sub>-pigmentierter Polyurethanprimer). Bei 100 °C befanden sich die untersuchten Lackfilmproben bereits voll im gummielastischen Bereich. Im Gegensatz zu den Messungen bei Raumtemperatur ergab sich bei den temperierten Zugversuchen ein nahezu linearer Kurvenverlauf der kreuzpigmentierten Proben (s. Abb. 4.6). Wie bei Raumtemperatur ergab sich für den Klarlackauszug des Decklackes mit Polyesterprimerpigment (Probe CQ35-988D ▲) das steifste Werkstoffverhalten.

Analog verhielt sich der Lackfilm CQ35-989D (◆) mit dem Pigment des Polyurethanprimers (CG41-7417), der auch bei 100 °C die geringste Steifigkeit zeigt. Der Klarlackauszug (■) und die Probe mit dem Standardpigment (●) lagen dazwischen.



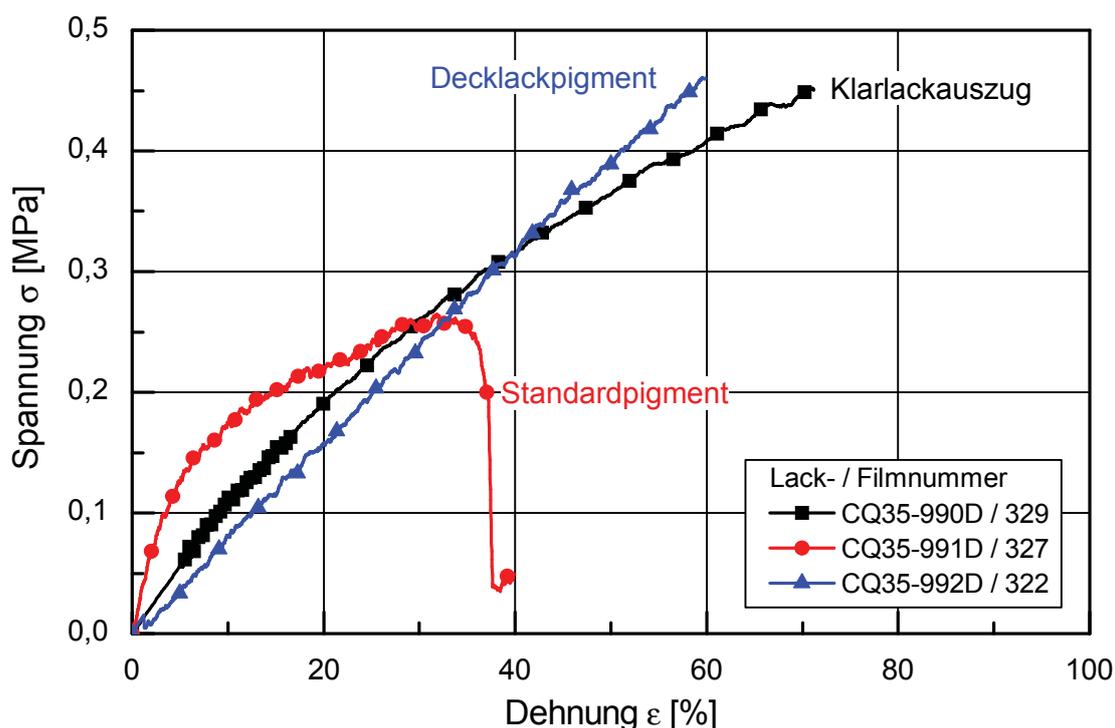
**Abb. 4.6:** Spannungs-Dehnungs-Diagramm von kreuzpigmentierten Klarlackauszügen des Decklacks CK43-9417 bei 100 °C.

Die kreuzpigmentierten Primervariationen (s. Abb. 4.7 und Abb. 4.8) zeigten bei 100 °C hohe Bruchdehnungswerte, die teilweise höher lagen als bei den Decklackvariationen. Bei Raumtemperatur war für keinen Primerlackfilm eine Bruchdehnung größer 2,5 % feststellbar.

Die in Abb. 4.7 dargestellten  $\sigma/\varepsilon$ -Diagramme der Polyesterprimer waren problematisch zu bestimmen. Die freien Lackfilme verformten sich bereits bei der Einspannung. Demzufolge wurde eine Vielzahl von Proben vermessen, um repräsentative Ergebnisse zu erhalten. Bei der Probe CQ35-991D (●) waren die verwendeten Filmproben nicht gleichmäßig durchgehärtet, was zu einer teils sägezahnartigen Schnittfläche der Prüfkörperoberfläche führte. Die in Abb. 4.7 dargestellte Probe (●) zeigte keine visuell feststellbaren Defekte an den Schnittkanten.

Trotzdem dürfte der Kurvenverlauf auf eine ungleichmäßige Probenqualität zurückzuführen sein. Details zur Probenqualität sind im Anhang (A-2.2) erläutert.

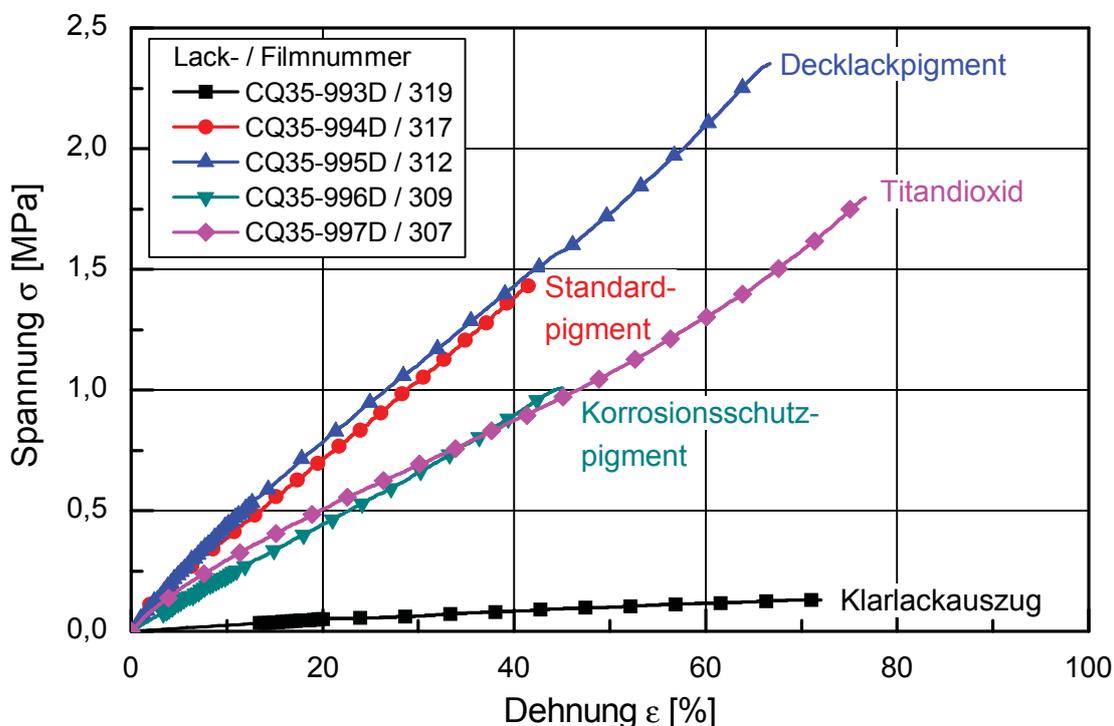
Aufgrund der geringen Festigkeiten der Polyesterprimervarianten bei 100 °C war keine zuverlässige Aussage über den Einfluss der Pigmente ableitbar. Eine versteifende Wirkung des Standardpigments CQ35-991D (●) gegenüber dem reinen Klarlackauszug CQ35-990D (■) war jedoch erkennbar. Diese versteifende Wirkung war auch bei Raumtemperatur beobachtbar.



**Abb. 4.7:** Spannungs-Dehnungs-Diagramm von kreuzpigmentierten Klarlackauszügen des Polyesterprimers CG21-7040 bei 100 °C.

Die kreuzpigmentierten Klarlackauszüge des Polyurethanprimers CG41-7416 sind in Abb. 4.8 zusammengefasst. Die versteifende Wirkung der Pigmente war bei diesen Proben deutlich erkennbar. Der Klarlackauszug CQ35-993D (■) hatte bei 100 °C eine sehr niedrige Festigkeit. Die höchste versteifende Wirkung war wiederum für das Standardpigment der Polyurethanprimerrezeptur CQ35-994D (●) feststellbar. Aus der Reihe fiel im Polyurethanprimer CQ35-995D (▲) das Decklackpigment der Formulierung CK43-9417. Im Gegensatz zu den vorangegangenen Messungen bei Raumtemperatur scheint das Pigment bei 100 °C eine versteifende Wirkung zu besitzen. Die Pigmente Titandioxid in CQ35-997D (◆)

und das Korrosionsschutzpigment in CQ35-996D (▼) zeigten wieder eine moderat versteifende Wirkung.



**Abb. 4.8:** Spannungs-Dehnungs-Diagramm von kreuzpigmentierten Klarlackauszügen des Polyurethanprimers CG41-7416 bei 100 °C.

#### 4.1.3 Be- und Entlastungsversuche bei 100 °C

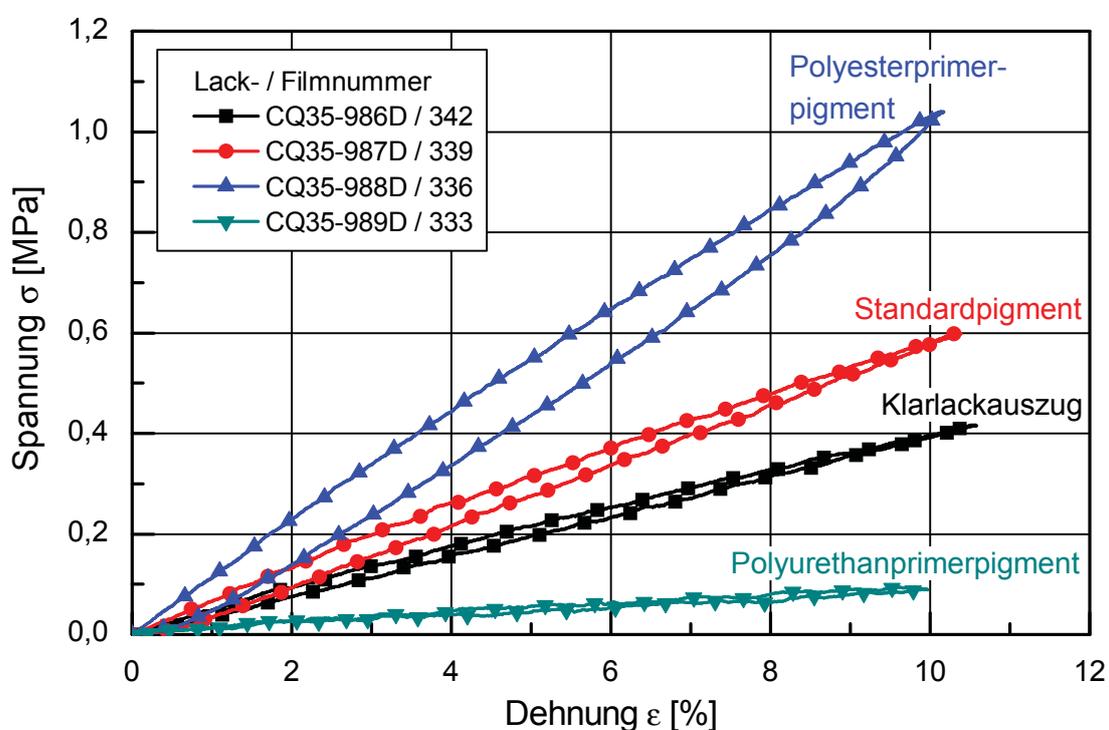
In Abb. 4.9, Abb. 4.10 und Abb. 4.11 sind Be- und Entlastungs-Diagramme zur ESE-Bestimmung der untersuchten kreuzpigmentierten Klarlackauszüge bei 100 °C zusammengestellt.

In Abb. 4.9 sind Be- und Entlastungs-Kurven der untersuchten kreuzpigmentierten Klarlackauszüge des Decklacks CK43-9417 dargestellt. Die vier Decklackfilmproben zeigten ein weitgehend linearelastisches Werkstoffverhalten. Nur die Lackfilmprobe mit dem Polyesterprimerpigment CQ35-988D (▲) zeigte eine geringe Hysterese. Sie wies von den geprüften unterschiedlich pigmentierten Klarlackauszügen des Decklacks CK43-9417 die höchste Steifigkeit auf.

In Abb. 4.10 und Abb. 4.11 sind Be- und Entlastungs-Diagramme der untersuchten kreuzpigmentierten Klarlackauszüge des Polyesterprimers CG21-7040 (Abb. 4.10)

und der kreuzpigmentierten Klarlackauszüge des Polyurethanprimers CG41-7416 (Abb. 4.11) dargestellt. Während für den Großteil der Lackfilme geringe Hysteresen feststellbar waren, zeigten die mit dem Standardpigment versetzten Primerklarlackfilme eine ausgeprägte Hysterese. Zudem zeigte der Lackfilm CQ35-991D (●) eine höhere Steifigkeit.

Laut DMA-Untersuchungen zeigt die Standardpigmentierung im Vergleich zum unpigmentierten System eine deutlich höhere Steifigkeit über den gesamten Temperaturbereich. Außerdem liegt mit etwa 60 °C die Glasübergangstemperatur des standardpigmentierten Lackfilms CQ35-991D etwas niedriger als die der beiden anderen Polyesterprimervarianten (~70 °C) [23]. Dieses unterschiedliche Verhalten könnte auf eine geringere Vernetzung zurück zu führen sein. Laut Diskussion mit den Projektpartnern (BASF, Voestalpine) kann dies durch eine Wechselwirkung zwischen Pigment und Reaktionskatalysator nicht ausgeschlossen werden. Die Hysterese kann als Aufbrechen physikalischer Vernetzungspunkte (Lösen von Verschlaufungen bzw. Abgleiten der Polymerketten am Pigment) interpretiert werden [25].



**Abb. 4.9:** Be- und Entlastungskurven von kreuzpigmentierten Klarlackauszügen des Decklacks CK43-9417 bei 100 °C.

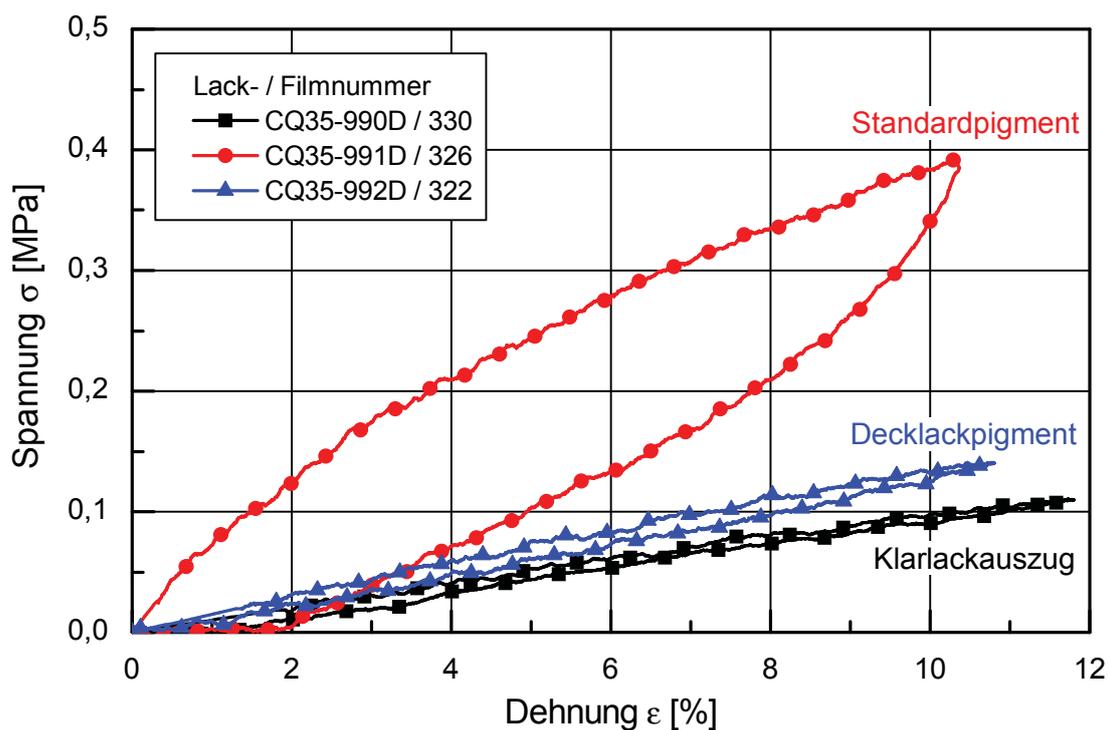


Abb. 4.10: Be- und Entlastungskurven von kreuzpigmentierten Klarlackauszügen des Polyesterprimers CG21-7040 bei 100 °C.

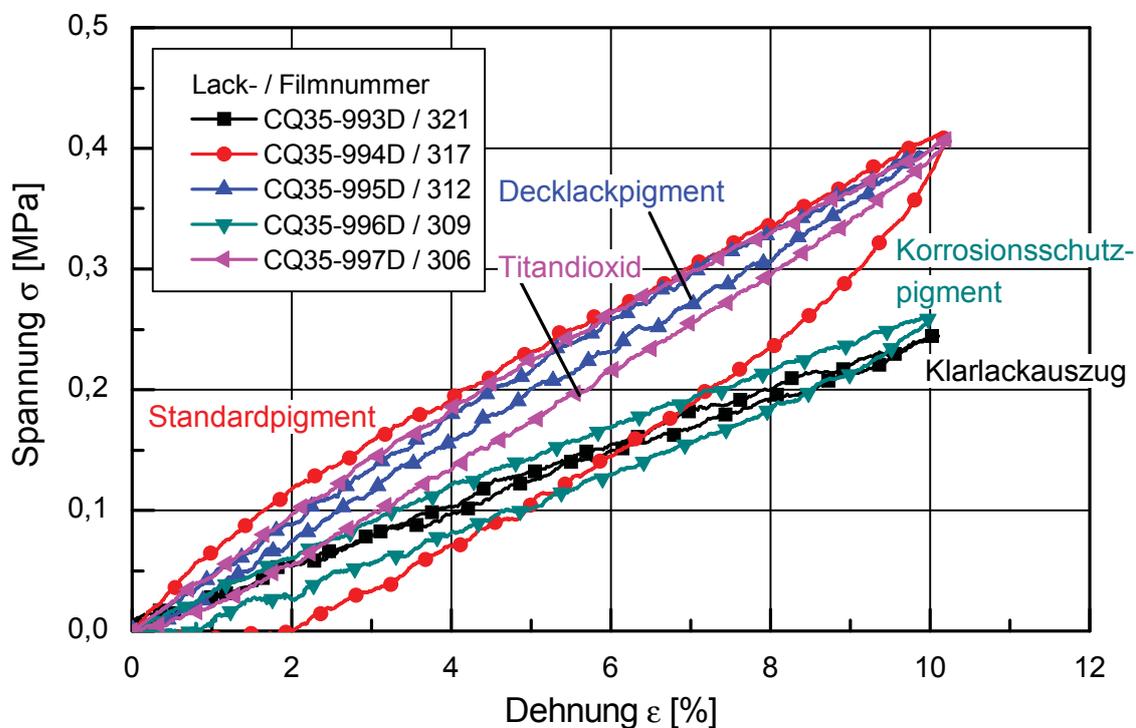
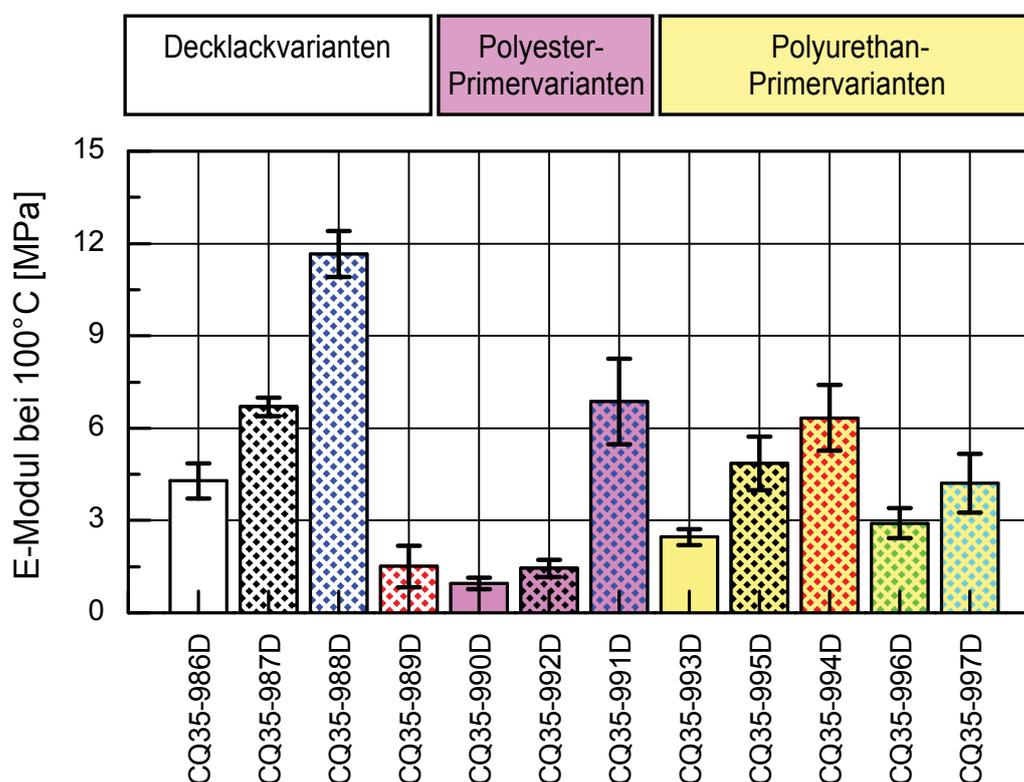


Abb. 4.11: Be- und Entlastungskurven von kreuzpigmentierten Klarlackauszügen des Polyurethanprimers CG41-7416 bei 100 °C.

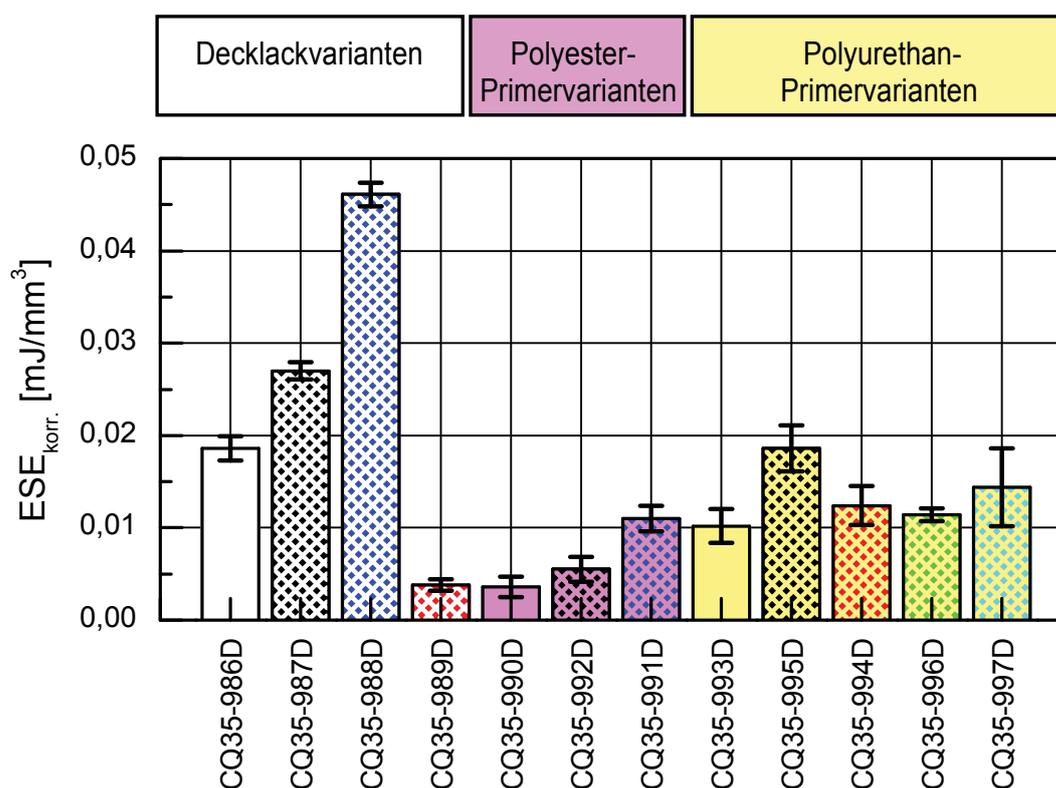
In Abb. 4.12 sind die E-Module der kreuzpigmentierten Lackvariationen bei 100 °C zusammengestellt. Das Polyesterprimerpigment bedingte die höchsten Modulwerte (CQ35-988D, CQ35-991D). Für das Standardpigment aus der Decklackformulierung (CK43-9417) in den Proben CQ35-987D, CQ35-992D und CQ35-995D waren geringere Modulwerte feststellbar. Das Polyurethanprimerpigment, welches in der Decklackformulierung CQ35-989D zu einer starken Verringerung des E-Moduls führte, zeigte als Standardpigment im Polyurethanprimer CQ35-994D deutlich versteifende Wirkung gegenüber dem Klarlackauszug. Titandioxid und Korrosionsschutzpigment zeigten kaum Wirkung auf den E-Modul (CQ35-996D, CQ35-997D). Die bei 100 °C ermittelten E-Modulwerte stimmten generell gut mit Werten aus der DMA-Analyse [23] überein. Details sind im Anhang A-3 dargelegt.



**Abb. 4.12:** Elastizitätsmodul von kreuzpigmentierten Klarlackauszügen bei 100 °C

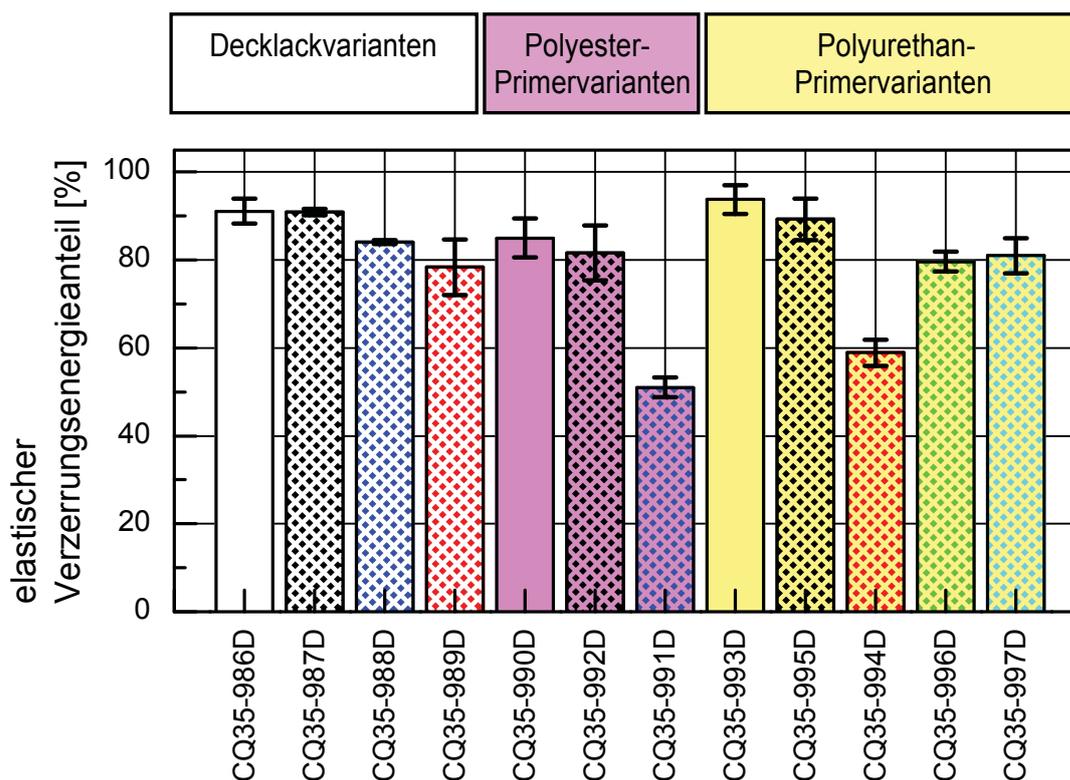
In Abb. 4.13 sind die korrigierten ESE-Werte der kreuzpigmentierten Klarlackauszüge zusammengestellt. Abbildung 4.13 verdeutlicht, dass die kreuzpigmentierten Proben des Decklack-Basispolymers CK43-0417 verhältnismäßig hohe ESE-Werte (0,02 - 0,05 mJ/mm<sup>3</sup>) aufwiesen. Lediglich die Probe CQ35-989D, die mit dem Polyurethanprimerpigment versehen wurde, zeigt einen niedrigen Wert. Die

kreuzpigmentierten Primerklarlackvarianten machen deutlich, dass mit der Pigmentzugabe eine tendenzielle Erhöhung der elastischen Verzerrungsenergie einhergeht. Der stärkste Effekt war für das Polyesterprimerpigment feststellbar (CQ35-988D, CQ35-991D). Dieser dürfte, wie bereits früher erwähnt (s. Abb. 4.10), auf eine geringere Vernetzung zurück zu führen sein [23].



**Abb. 4.13:** Korrigierte elastische Verzerrungsenergie von kreuzpigmentierten Klarlackauszügen bei 100 °C

In Abb. 4.14 sind die elastischen Verzerrungsenergieanteile der geprüften kreuzpigmentierten Lackfilmproben zusammengefasst. Die Klarlackauszüge ohne Pigmentierung wiesen elastische Verzerrungsenergieanteile von 85 ÷ 95 % auf. Bei den pigmentierten Proben liegen die elastischen Verzerrungsenergieanteile im Bereich von 80 ÷ 90 %. Ausnahmen bilden die Primerklarlackauszüge in deren jeweiliger Standardpigmentierung (CQ35-991D und CQ35-994). Bei diesen Proben liegen die Werte zwischen 50 % und 60 %. Das plastische Verhalten der Probe CQ35-991D deutet wiederum auf eine geringere Vernetzung hin (s. Abb. 4.10) [23]. Eine Zusammenstellung der mechanischen Kennwerte der kreuzpigmentierten Lackfilme bei 100 °C ist in Tabelle 4.2 angeführt.



**Abb. 4.14:** Elastischer Verzerrungsenergieanteil von kreuzpigmentierten Klarlackauszügen bei 100 °C

**Tabelle 4.2:** Elastizitätsmodul E, (korrigierte) elastische Verzerrungsenergie ESE und elastischer Verzerrungsenergieanteil ( $ESE / W_{bel}$ ) der kreuzpigmentierten Klarlackfilme bei 100 °C (Prüfgeschwindigkeit: 10 mm/min)

Lack-nummer	Funktion	Vernetzer	Pigment	E [MPa]	ESE [ $\mu\text{J}/\text{mm}^2$ ]	ESE <sub>kor</sub> [ $\mu\text{J}/\text{mm}^2$ ]	ESE / W <sub>bel</sub> [%]
CQ35-986D	Klarlackauszug (CK43-9417 Decklack)	Isocyanat	-	4,3±0,6	21,4±0,6	19,0±1,3	91,1±2,9
CQ35-987D	Klarlackauszug (CK43-9417 Decklack)	Isocyanat	Standardpigment	6,7±0,3	27,4±3,4	27,0±1,0	90,9±0,8
CQ35-988D	Klarlackauszug (CK43-9417 Decklack)	Isocyanat	Polyesterprimerpigment	12,0±0,7	48,2±2,0	46,1±1,3	84,1±0,4
CQ35-989D	Klarlackauszug (CK43-9417 Decklack)	Isocyanat	Polyurethanprimerpigment	1,5±0,7	4,8±0,7	3,8±0,6	78,1±6,3
CQ35-990D	Klarlackauszug (CG21-7040 Polyesterprimer)	MF	-	1,0±0,2	4,8±1,9	3,6±1,1	85,0±4,5
CQ35-991D	Klarlackauszug (CG21-7040 Polyesterprimer)	MF	Standardpigment	6,8±1,4	12,8±0,1	11,0±1,4	51,0±2,3
CQ35-992D	Klarlackauszug (CG21-7040 Polyesterprimer)	MF	Decklackpigment	1,5±0,3	6,4±1,0	5,5±1,3	81,6±6,3
CQ35-993D	Klarlackauszug (CG41-7416 Polyurethanprimer)	Isocyanat	-	2,5±0,3	12,7±2,5	10,2±1,8	93,8±3,3
CQ35-994D	Klarlackauszug (CG41-7416 Polyurethanprimer)	Isocyanat	Standardpigment	6,3±1,1	12,3±2,2	12,4±2,1	58,9±3,0
CQ35-995D	Klarlackauszug (CG41-7416 Polyurethanprimer)	Isocyanat	Decklackpigment	4,9±0,9	19,6±2,6	18,6±2,5	89,3±4,7
CQ35-996D	Klarlackauszug (CG41-7416 Polyurethanprimer)	Isocyanat	Korrosionsschutzpigment	2,9±0,5	10,7±0,3	11,4±0,7	79,6±2,2
CQ35-997D	Klarlackauszug (CG41-7416 Polyurethanprimer)	Isocyanat	Titandioxid	4,2±1,0	15,8±3,7	14,4±4,2	81,0±4,0

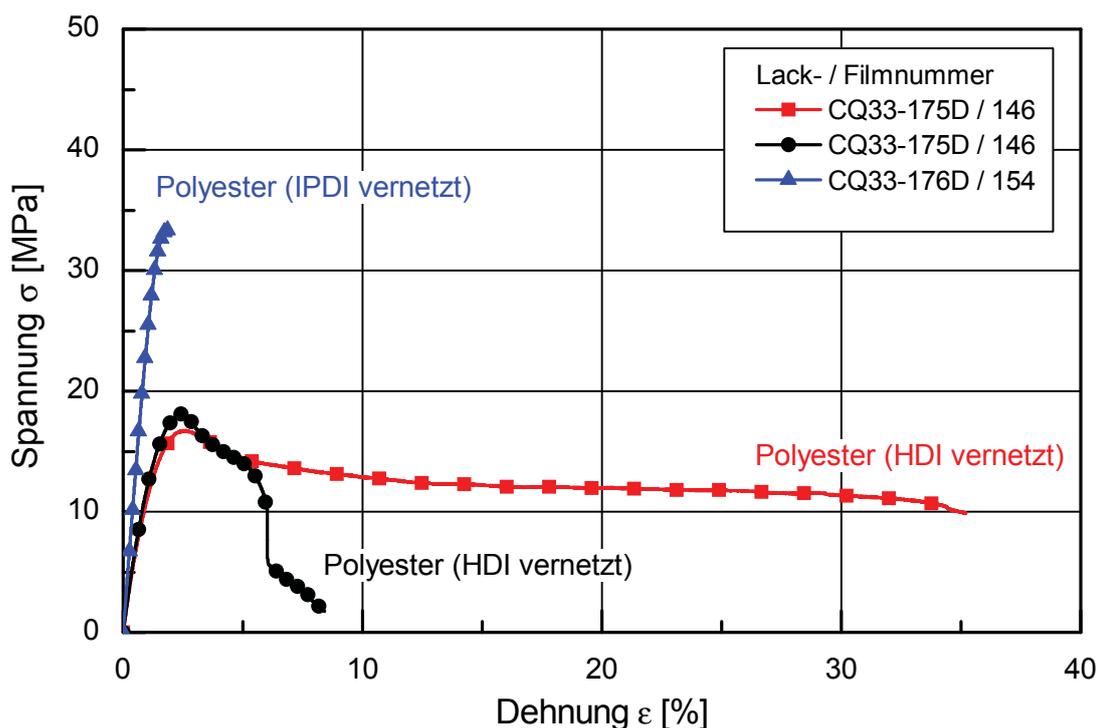
## 4.2 Einfluss des chemischen Aufbaus auf die mechanischen Eigenschaften von freien Klarlack-Lackfilmen

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse aus einachsigen Zugversuchen bei Raumtemperatur und 100 °C an verschiedenen Klarlackfilmen beschrieben und diskutiert. Dabei sollen die Einflüsse von chemisch unterschiedlich aufgebauten Binde- und Vernetzungsmitteln auf die mechanischen Eigenschaften von Klarlackfilmen erläutert werden.

### 4.2.1 Zugversuche bei Raumtemperatur

Bei Raumtemperatur wurden die beiden Modellklarlacke CQ33-175D und CQ33-176D geprüft. Die Probe mit der Bezeichnung CQ33-175D ist ein HDI-vernetzter Polyester, die Probe CQ33-176D ein IPDI-vernetzter Polyester.

Die Spannungs-Dehnungs-Kurven der Modellklarlacke (s. Abb. 4.15) zeigen, dass der mit IPDI-vernetzte Modellklarlackfilm ( $E = 2440 \pm 150$  MPa) ( $\blacktriangle$ ) wesentlich steifer war als der HDI-vernetzte Lackfilm ( $E = 1310 \pm 60$  MPa) ( $\blacksquare, \bullet$ ). Die Ursache dafür liegt in der 2-dimensionalen chemischen Struktur des IPDI Vernetzers. Aufgrund der starken Streuung der Bruchdehnungen der Probe CQ33-175D konnte keine repräsentative Kurve ausgewählt werden. Daher wurden zwei sehr unterschiedliche Kurven zur Veranschaulichung herangezogen. Die HDI-vernetzten Proben besaßen im Unterschied zu den IPDI-vernetzten Proben eine ausgeprägte Streckgrenze. Der IPDI-vernetzte Lackfilm wies eine Bruchdehnung von nur  $\varepsilon_B = 1,6 \pm 0,3$  % auf. Die Zugfestigkeit lag bei  $\sigma_B = 28,3 \pm 4,3$  MPa. Im Gegensatz dazu lagen die Bruchdehnung der HDI-vernetzten Probe bei  $\varepsilon_B = 20,4 \pm 13,0$  und die Streckspannung bei  $\sigma_S = 16,1 \pm 1,5$  MPa.



**Abb. 4.15:** Spannungs-Dehnungs-Diagramm der HDI- und IPDI-vernetzten Modellklarlackfilme bei Raumtemperatur

#### 4.2.2 Zugversuche bei 100 °C

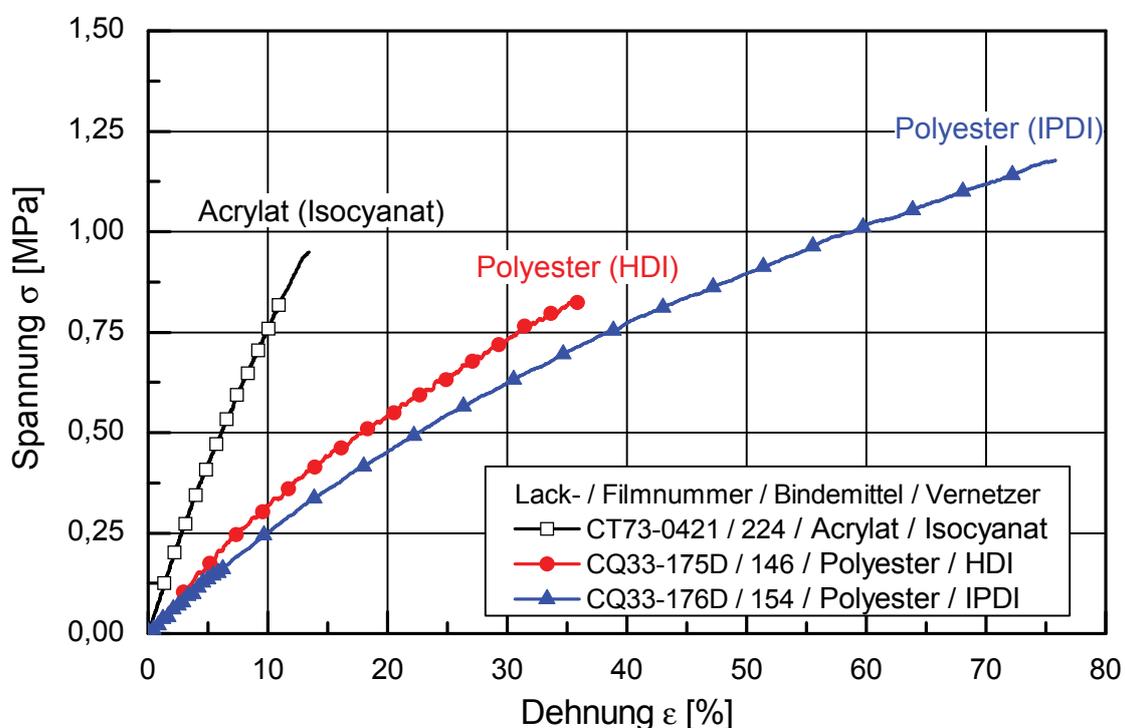
In Abb. 4.16, Abb. 4.17 und Abb. 4.18 sind Spannungs-Dehnungs-Diagramme der untersuchten Klarlackfilme bei 100 °C zusammengestellt.

In Abb. 4.16 sind die  $\sigma/\epsilon$ -Kurven des mit Isocyanat vernetzten Standardacrylat-Klarlackfilms CT73-0421 und der Polyestermodellklarlackfilme CQ33-175D und CQ33-175D dargestellt. Der Standardklarlackfilm ( $\square$ ) zeigte verglichen mit den Modellklarlackfilmen ( $\bullet$ ,  $\blacktriangle$ ) bei 100 °C deutlich höhere Modulwerte. Anders als bei 100 °C zeigten die unterschiedlich vernetzten Modellklarlackfilme bei Raumtemperatur (s. Abb. 4.15) ein unterschiedliches Verformungsverhalten. Der bei Raumtemperatur sprödere IPDI-vernetzte Polyesterlackfilm CQ33-176D ( $\blacktriangle$ ) wies bei 100 °C eine etwa zweifach höhere Bruchdehnung auf als der HDI-vernetzte Polyesterlackfilm CQ33-175D ( $\bullet$ ) auf.

In Abb. 4.17 sind die  $\sigma/\epsilon$ -Kurven von Acrylatklarlackfilmen mit unterschiedlichem MW/OH-Gruppen-Verhältnis des Acrylatbasispolymers und unterschiedlichem Vernetzer zusammengestellt. Die Acrylatklarlackfilme zeigten ähnliche, weit-

gehend lineare Spannungs-Dehnungs-Verläufe. Die erreichten Bruchdehnungen lagen zwischen 10 und 20 %. Erkennbar ist, dass die Steifigkeit der HDI-vernetzten Acrylatklarlackfilme ( $\triangle$ ,  $\nabla$ ,  $\diamond$ ) mit steigender Anzahl an reaktiven OH-Gruppen (bezogen auf die Molmasse) im Polymer leicht zunahm. Vermutlich führte die höhere Anzahl an OH-Gruppen im Basispolymer zu einer engmaschigeren Vernetzung, was eine höhere Steifigkeit des Polymers bedingt haben dürfte. Das eingesetzte Vernetzungssystem übte keinen signifikanten Einfluss auf die bei 100 °C geprüften Acrylatklarlackfilme aus.

Die in Abb. 4.18 dargestellten  $\sigma/\varepsilon$ -Kurven der Polyesterklarlackfilme zeigten ein weitgehend lineares Verhalten. Eine Ausnahme bildete die IPDI-vernetzte Probe CQ32-770 ( $\blacktriangle$ ), die zudem eine deutlich höhere Steifigkeit aufwies. Die unterschiedliche OH-Gruppenzahl in den Polyesterbasispolymeren der Proben CQ32-769 ( $\blacktriangledown$ ) und CQ32-773 ( $\blacklozenge$ ) übte im Gegensatz zu den in Abb. 4.17 aufgetragenen Acrylatlackfilmen keinen signifikanten Einfluss auf die Steifigkeit aus. Die Bruchdehnungen der Polyesterklarlackfilme lagen je nach Probe zwischen 15 und 75 %.



**Abb. 4.16:** Spannungs-Dehnungs-Diagramm von Standard- und Modellklarlackfilmen bei 100 °C

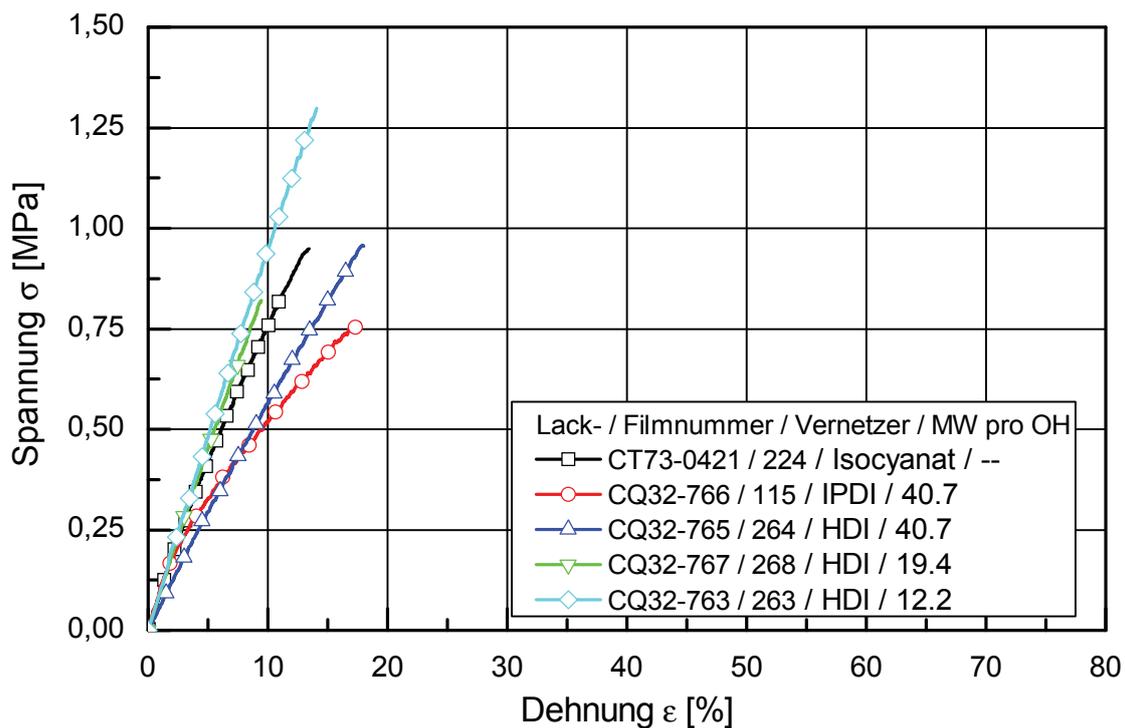


Abb. 4.17: Spannungs-Dehnungs-Diagramm von verschiedenen vernetzten Acrylatklarlackfilmen bei 100 °C

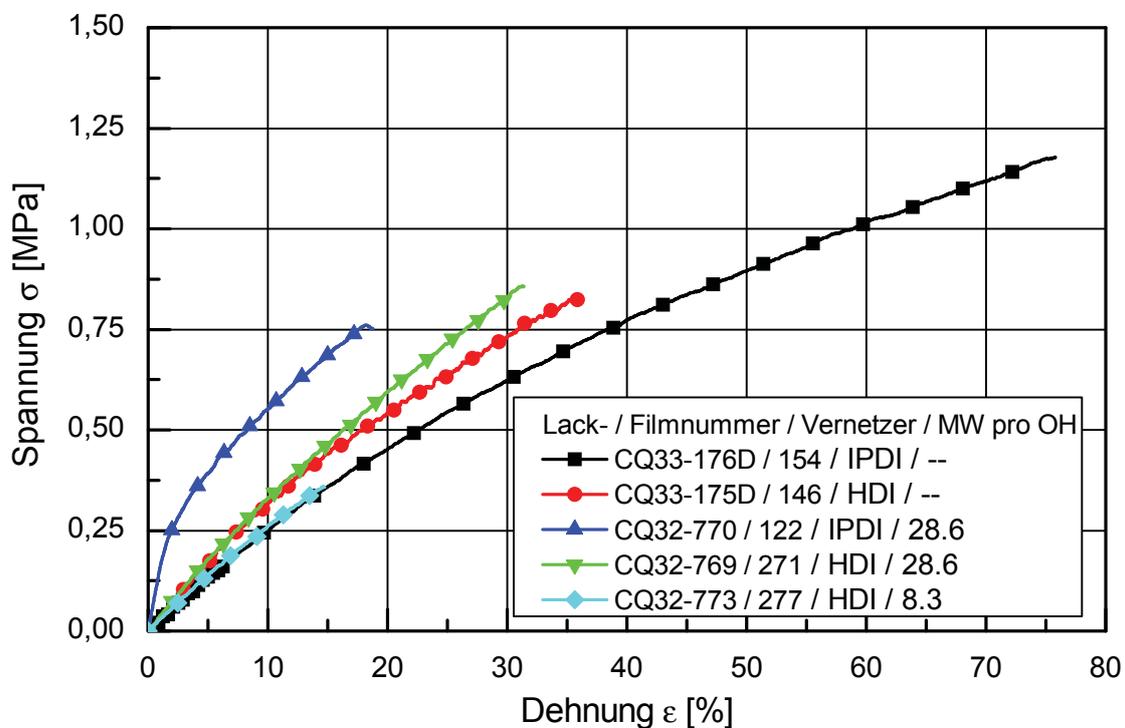
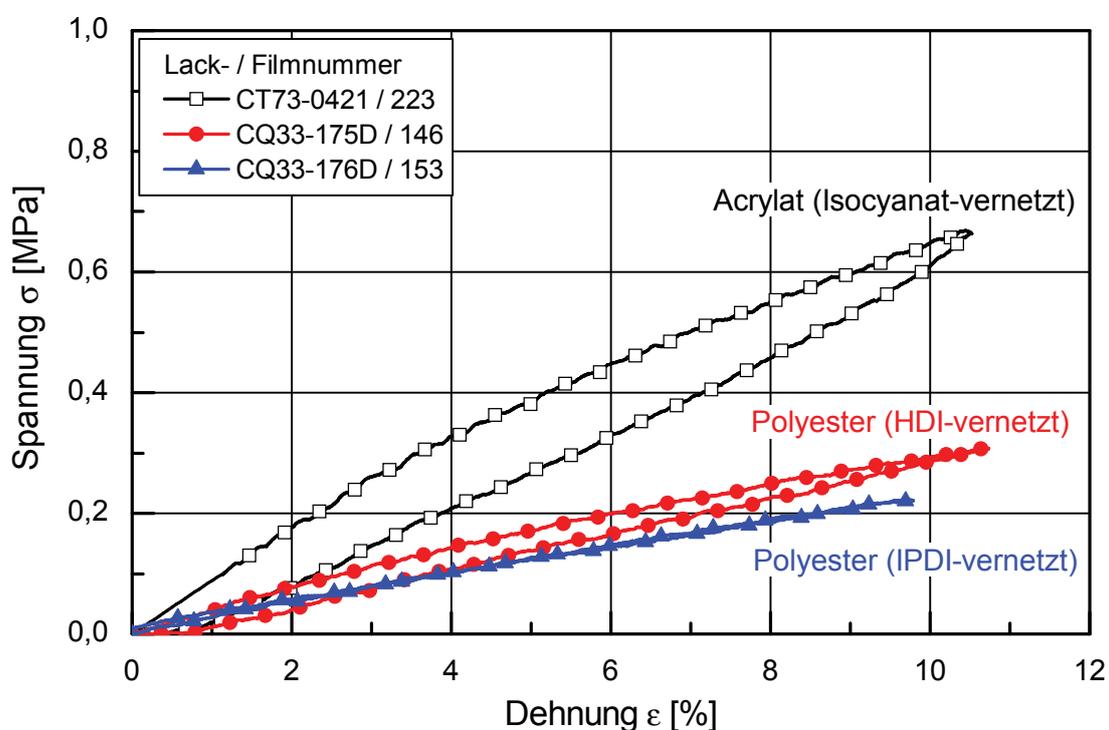


Abb. 4.18: Spannungs-Dehnungs-Diagramm von verschiedenen vernetzten Polyesterklarlackfilmen bei 100 °C

### 4.2.3 Be- und Entlastungsversuche bei 100 °C

In Abb. 4.19 bis Abb. 4.22 sind die Be- und Entlastungskurven der unterschiedlichen Klarlackfilme bei 100 °C zusammengestellt. Der in Abb. 4.19 dargestellte IPDI-vernetzte Modellpolyesterfilm CQ33-176D ( $\blacktriangle$ ) zeigte ein bei IPDI-vernetzten Klarlacken sonst eher unübliches, weitgehend linearelastisches Werkstoffverhalten. Der Standardklarlackfilm CT73-0421 ( $\square$ ) wies im Gegensatz zu den Modellklarlackfilmen ein plastischeres Verhalten mit einem elastischen Verzerrungsenergieanteil von  $83\pm 6\%$  auf.



**Abb. 4.19:** Be- und Entlastungskurven von zwei Modellklarlackfilmen und einem Standardklarlackfilm bei 100 °C

Bei den in Abb. 4.20 und Abb. 4.21 gezeigten Be- und Entlastungskurven der Acrylatklarlackfilme (Abb. 4.20) und Polyesterklarlackfilme (Abb. 4.21) fällt auf, dass die IPDI-vernetzten Klarlackfilme deutlich plastischer waren. Die elastischen Verzerrungsenergieanteile lagen unter 60 %.

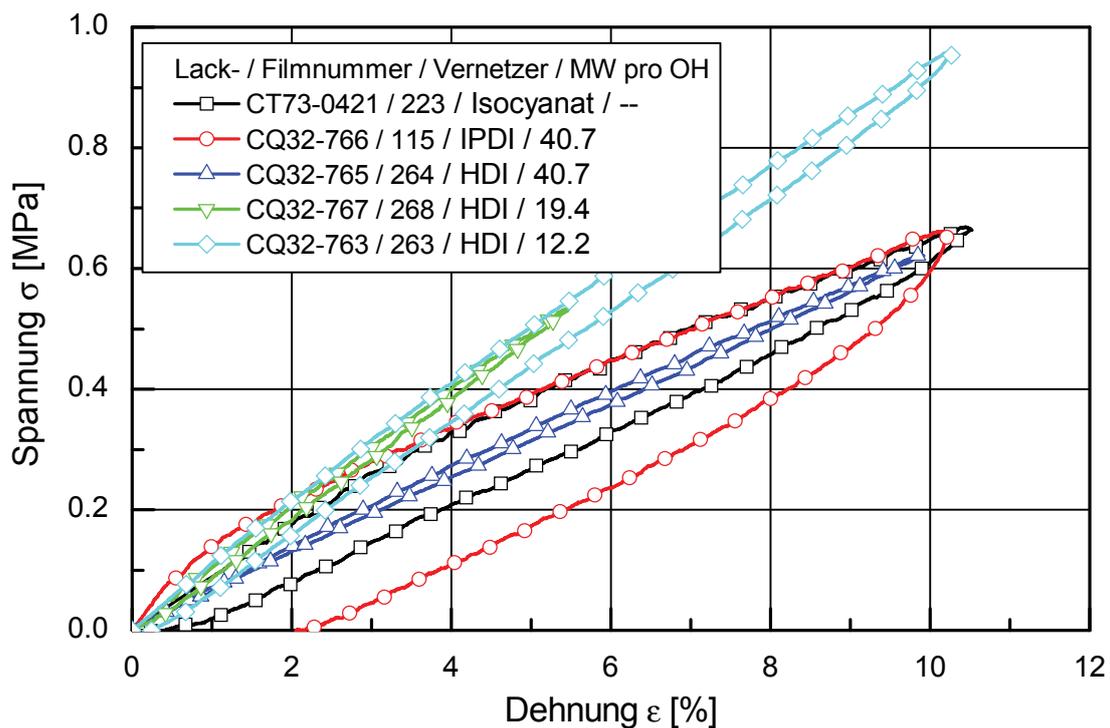


Abb. 4.20: Be- und Entlastungskurven von Acrylatfilmen mit unterschiedlichem MW/OH-Gruppen-Verhältnis und verschiedenen Vernetzern bei 100 °C

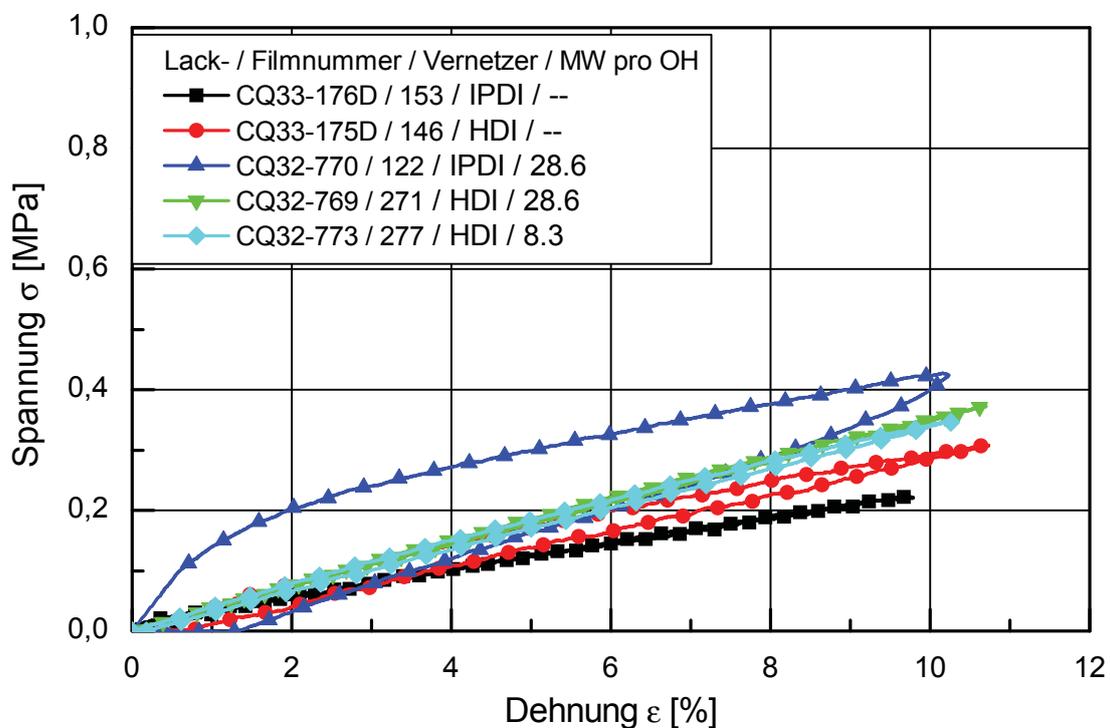
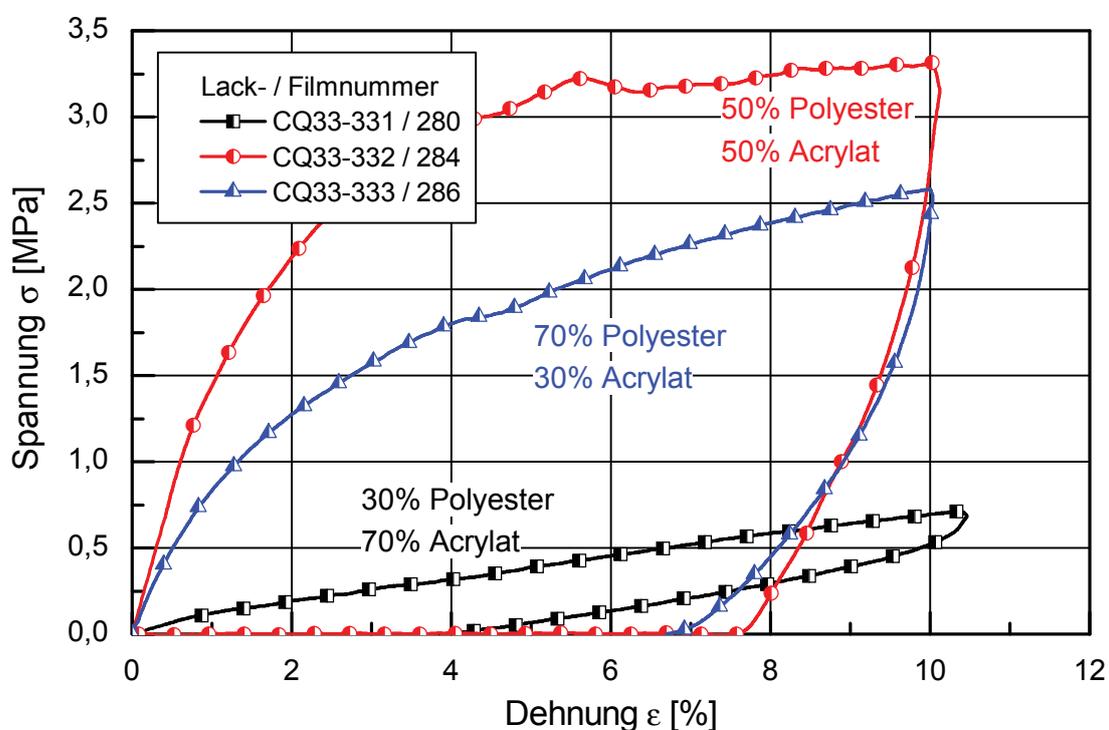


Abb. 4.21: Be- und Entlastungskurven von Polyesterfilmen mit unterschiedlichem MW/OH-Gruppen-Verhältnis und verschiedenen Vernetzern bei 100 °C

In Abb. 4.22 ist ersichtlich, dass sich die Be- und Entlastungskurven der Klarlack-Blend-Filme signifikant von den Klarlackfilmen ohne Bindemittel-Blends unterscheiden. Die Blends weisen unterschiedliche Polyester/Acrylat-Verhältnisse (30, 50 bzw. 70 % Acrylat) auf und wurden mit einer 50:50-Mischung aus IPDI und HDI vernetzt. Die Klarlackprobe CQ33-331 (■) mit dem höchsten Acrylatanteil von 70 % zeigt die geringste Steifigkeit. Der elastische Anteil der Gesamtverzerrungsenergie liegt bei lediglich  $40\pm 0,7\%$ . Die Klarlack-Blends mit geringerem Acrylatanteil (●, ▲) sind steifer, jedoch auch plastischer. Der elastische Verzerrungsenergieanteil liegt unter 20 %.



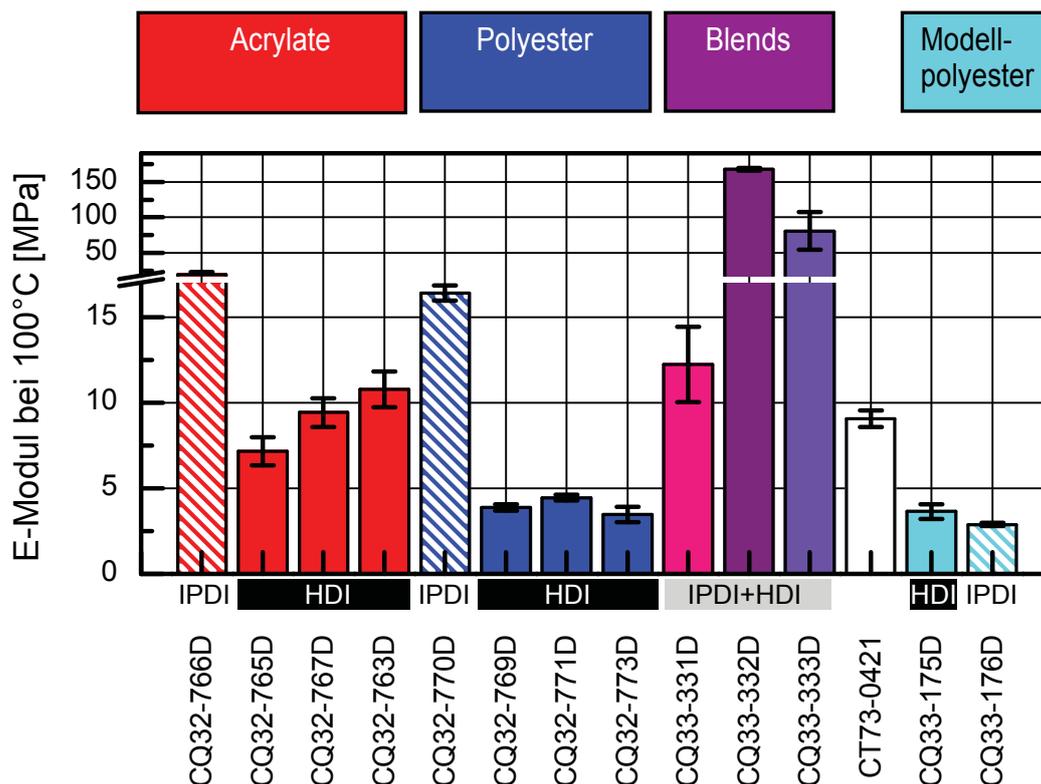
**Abb. 4.22:** Be- und Entlastungskurven von hochtemperaturvernetzten Klarlack-Blend-Filmen mit unterschiedlichem Polyester/Acrylat-Verhältnis bei 100 °C

In Abb. 4.23 bis Abb. 4.25 sind die mechanischen Kennwerte E-Modul, elastische Verzerrungsenergie und elastischer Verzerrungsenergieanteil bei 100 °C zusammengestellt.

Bezüglich des E-Moduls (s. Abb. 4.23) fällt auf, dass ein Großteil der IPDI-vernetzten Klarlackfilme deutlich steifer ist, und dass die HDI-vernetzten

Acrylatklarlackfilme deutlich höhere E-Modul-Werte aufweisen als die HDI-vernetzten Polyesterklarlackfilme. Bei den HDI-vernetzten Acrylatfilmen ist zudem eine Abhängigkeit des E-Moduls von der Anzahl der reaktiven OH-Gruppen pro Molmasse im Acrylatbasispolymer erkennbar. Die Probe CQ32-765 (MW/OH = 40,7) mit der geringsten Anzahl an OH-Gruppen im Basispolymer zeigt relativ gesehen den niedrigsten E-Modul. Dieser steigt bei der Probe CQ32-767 (MW/OH = 19,4) etwas an und erzielt bei der Lackfilmprobe CQ32-763 (MW/OH = 12,2) den höchsten Wert. Der E-Modul der Acrylatklarlackfilme (CQ32-763 bis CQ32-767) nimmt mit zunehmender Anzahl an OH-Gruppen im Basispolymer zu. Vermutlich kommt es bei steigender Anzahl an reaktiven OH-Gruppen im Bindemittel zu einer Zunahme der Vernetzungsdichte.

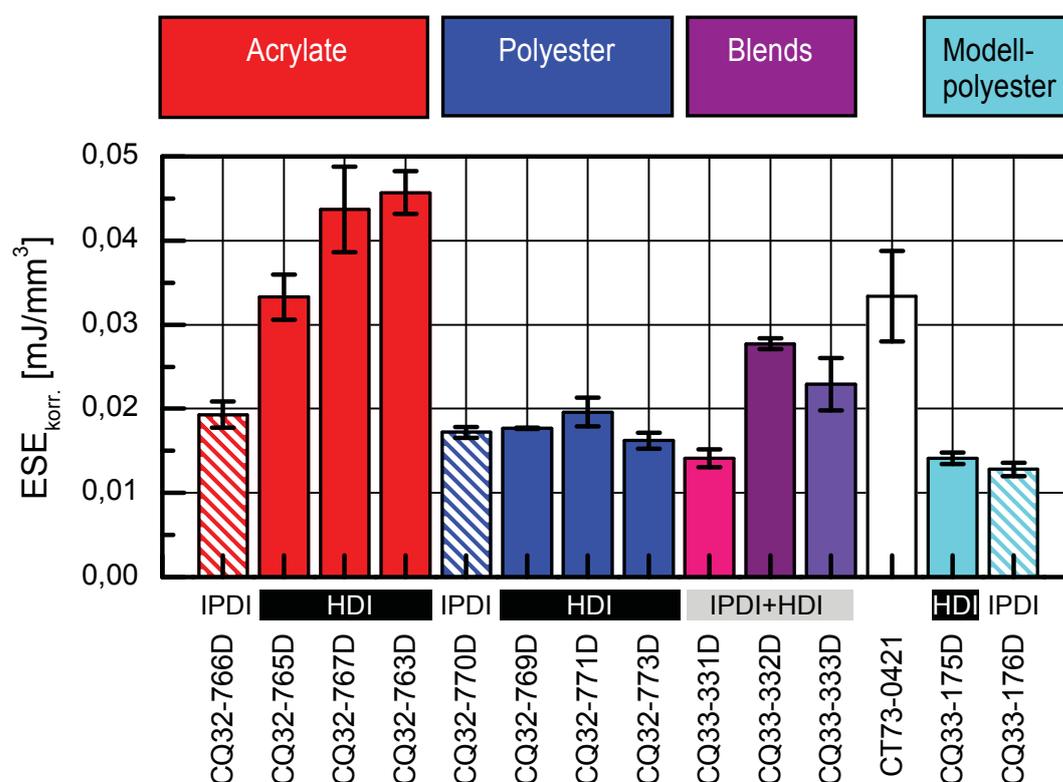
Im Gegensatz dazu ist bei den HDI-vernetzten Polyesterlackfilmen (CQ32-769 bis CQ32-773) keine Abhängigkeit des E-Moduls vom MW/OH-Verhältnis beobachtbar. Mit Ausnahme des Modellpolyesterfilms CQ33-176D zeigen die IPDI-vernetzten Filme CQ32-766 und CQ32-770 deutlich höhere Elastizitätsmodulwerte. Die mit einer 50:50-Mischung aus IPDI und HDI vernetzten Blendfilme, welche mindestens 50 % Polyesteranteil am Basispolymer aufweisen, besitzen E-Module über 80 MPa. Der hohe E-Modul deutet, wie auch die stärkere Hysterese im Be- und Entlastungsversuch, darauf hin, dass die Prüftemperatur noch innerhalb des Glasübergangsbereichs lag (vgl. [23]). Der Acrylat-reiche Klarlack-Blend-Film CQ33-331 weist einen relativ niedrigen E-Modul von  $12,2 \pm 2,2$  MPa auf. Die Elastizitätsmodulwerte der Modellpolyesterfilme CQ33-175D (HDI-vernetzt) und CQ33-176D (IPDI-vernetzt) sind vergleichbar. Dies steht im Gegensatz zu den übrigen IPDI-vernetzten Klarlackfilmen, die im Allgemeinen deutlich steifer sind als die HDI-vernetzten Klarlackfilme. Der Standardklarlackfilm CT73-0421, ein mit Isocyanat vernetzter Film, zeigt in etwa die gleichen E-Modul-Werte wie die HDI-vernetzten Acrylatfilme (CQ32-763 bis CQ32-767).



**Abb. 4.23:** Elastizitätsmodulwerte von unterschiedlich vernetzten Klarlackfilmen bei 100 °C

In Abb. 4.24 sind die korrigierten elastischen Verzerrungsenergien von unterschiedlich vernetzten Klarlack-, Klarlack-Blend-, Modellklarlack- und Standardklarlackfilmen bei 100 °C zusammengestellt. In Tabelle 4.3 sind auch die zugehörigen nicht korrigierten ESE-Werte aufgeführt. Von den untersuchten Acrylatklarlackfilmen mit HDI-Vernetzung (CQ32-763 bis CQ32-767) weist der Film CQ32-765 mit der geringsten Anzahl an OH-Gruppen im Basispolymer ( $MW/OH = 40,7$ ) die niedrigste elastische Verzerrungsenergie auf. Diese steigt bei der Probe CQ32-767 ( $MW/OH = 19,4$ ) an und erzielt bei der Lackfilmprobe CQ32-763 ( $MW/OH = 12,2$ ) den höchsten Wert aller Klarlackproben. Im Gegensatz dazu ist bei den HDI-vernetzten Polyesterlackfilmen (CQ32-769 bis CQ32-773) keine Abhängigkeit der ESE vom  $MW/OH$ -Verhältnis feststellbar. HDI-vernetzte Acrylatfilme (CQ32-763 bis CQ32-767) zeigen in etwa doppelt so hohe ESE-Werte (ca.  $0,04 \text{ mJ/mm}^3$ ) wie HDI-vernetzte Polyesterfilme (CQ32-769 bis CQ32-773). Die ESE-Werte der IPDI-vernetzten Klarlackproben CQ32-766 (Acrylatfilm) und CQ32-770 (Polyesterfilm) sind mit etwa  $0,02 \text{ mJ/mm}^3$  vergleichbar. Ebenso weisen die beiden Modellpolyesterlackfilme unabhängig vom Vernetzer (HDI oder IPDI) in

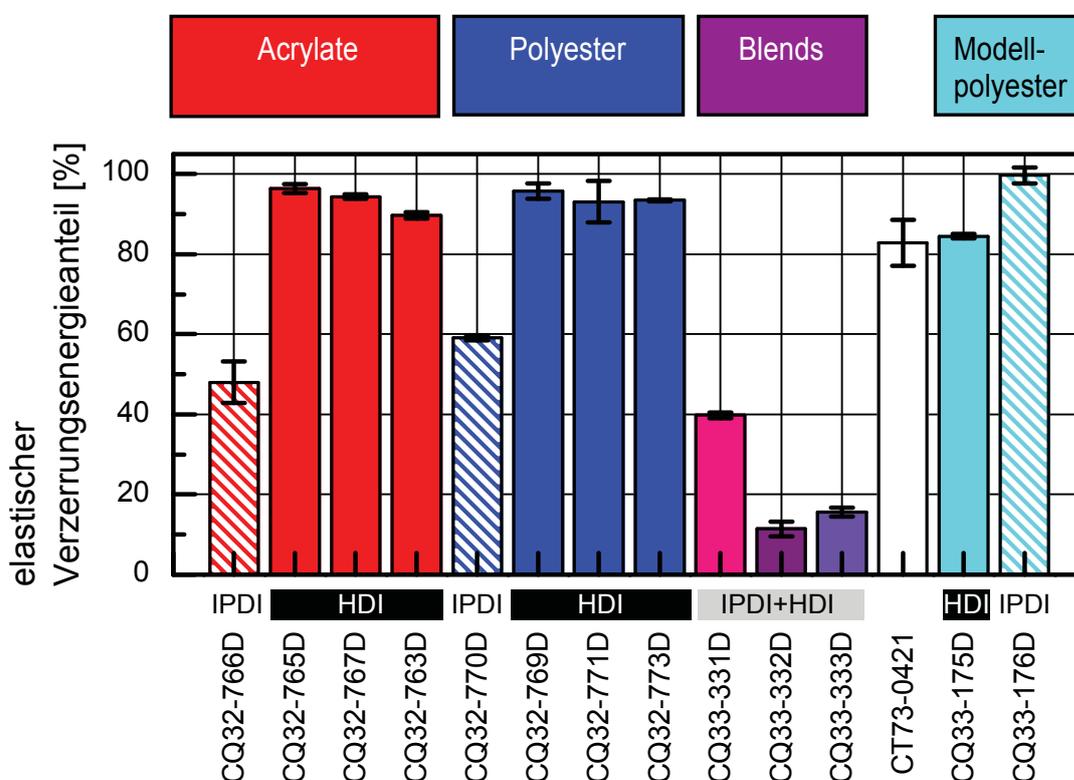
etwa gleich hohe ESE-Werte (etwa  $0,015 \text{ mJ/mm}^3$ ) auf. Bei den Klarlack-Blends fällt auf, dass der Acrylat-reiche Typ CQ33-331 (70 % Acrylat, 30 % Polyester) deutlich geringere ESE-Werte hat als die Acrylat-ärmeren Filme CQ33-332 und CQ33-333. Der ESE-Wert des mit Isocyanat vernetzten Standardklarlackfilms CT73-0421 liegt im Bereich der HDI-vernetzten Acrylatfilme. Demzufolge dürfte für den Standardklarlack eher HDI als IPDI als Vernetzer zum Einsatz kommen. HDI-vernetzte Acrylatklarlackfilme zeigen bei  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  gegenüber allen andern Klarlackfilmen deutlich höhere elastische Verzerrungsenergien.



**Abb. 4.24:** Korrigierte elastische Verzerrungsenergie von unterschiedlich vernetzten Klarlackfilmen bei  $100 \text{ }^\circ\text{C}$

In Abb. 4.25 sind die Werte für den Anteil der elastischen Verzerrungsenergie an der Gesamtverzerrungsenergie für die untersuchten Klarlackfilme angeführt. Dabei zeigt sich bei den HDI-vernetzten Acrylatlackfilmen eine Tendenz zu niedrigeren Werten bei sinkendem MW/OH-Verhältnis. Im Gegensatz zu den ESE-Werten sind die elastischen Verzerrungsenergieanteile der HDI-vernetzten Acrylat- und Polyesterfilme vergleichbar. Die elastischen Verzerrungsenergieanteile liegen über 90 %. Bei den IPDI-vernetzten Klarlackproben CQ32-766 (Acrylatfilm) und

CQ32-770 (Polyesterfilm) liegen die elastischen Verzerrungsenergieanteile bei 50 bis 60 %. Eine Ausnahme bildet der IPDI-vernetzte Modellpolyesterfilm mit nahezu 100 % elastischem Verhalten. Der Standardklarlackfilm CT73-0421 ist auch bezüglich des elastischen Verhaltens eher mit den HDI-vernetzten Acrylatfilmen vergleichbar. Die niedrigsten elastischen Verzerrungsenergieanteile wurden für die Klarlack-Blend-Filme erhalten. Die Acrylat-armen Polyester/Acrylat-Klarlack-Blend-Filme CQ33-332 und CQ33-333 zeigen sehr plastisches Werkstoffverhalten mit elastischen Verzerrungsenergieanteilen kleiner 20 %. Der Acrylat-reichere Klarlack-Blend-Film CQ33-331 ist mit 40 % elastischer.



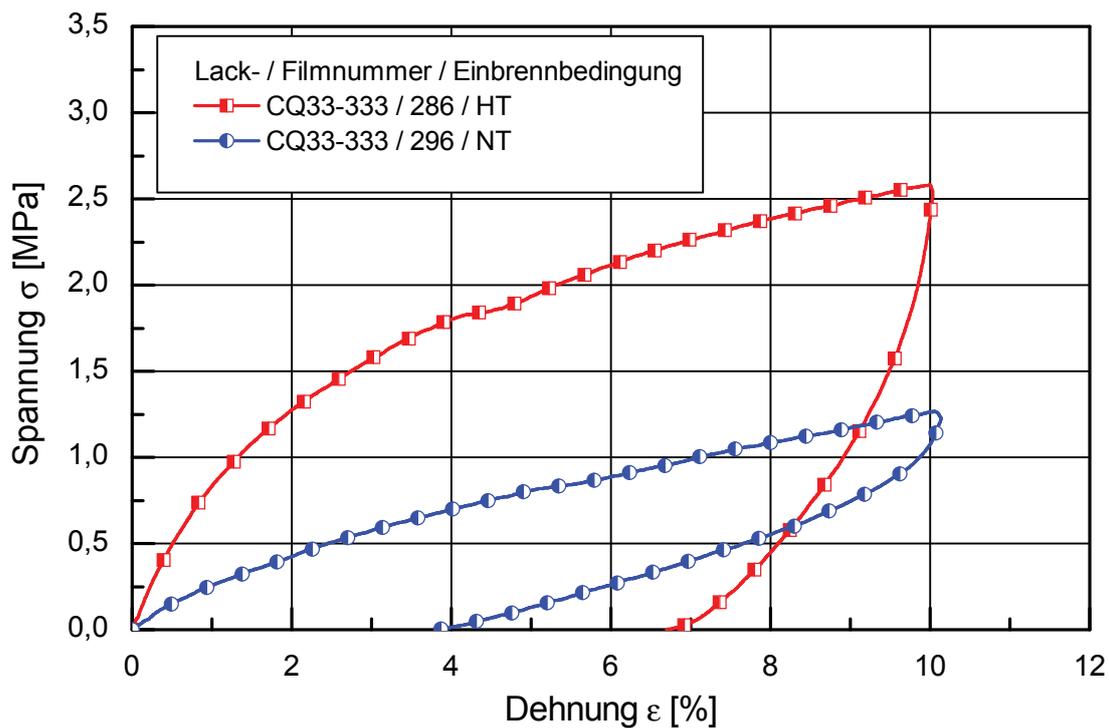
**Abb. 4.25:** Elastischer Verzerrungsenergieanteil von unterschiedlich vernetzten Klarlackfilmen bei 100 °C

#### 4.2.4 Unterschiede zwischen Hoch- und Niedertemperaturvernetzung

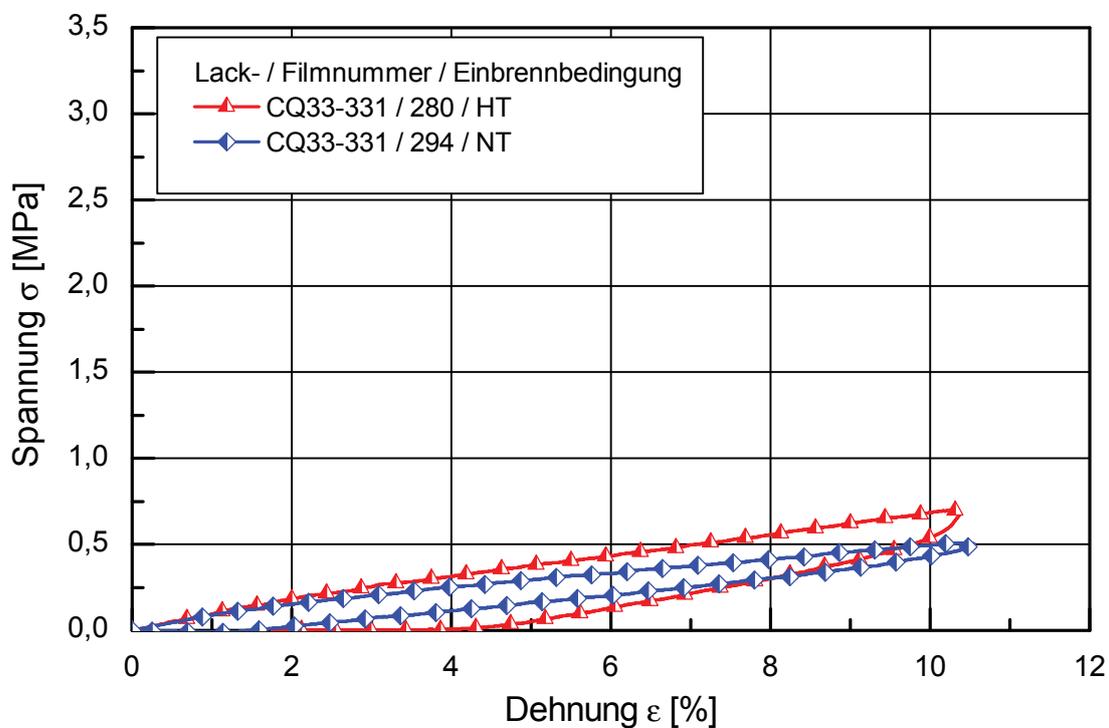
In dieser Arbeit wurden vorrangig durch Hochtemperaturvernetzung (300 °C, 20-30 s) hergestellte Lackfilme untersucht. Da bei Acrylat/Polyester-Blend-Filmen die Hochtemperaturvernetzung problematisch war, sollte an repräsentativen Lackfilmen die Vergleichbarkeit der Hoch- und Niedertemperaturvernetzung

(145 °C, 60 min) herausgearbeitet werden. Wie in Abb. 4.26 und Abb. 4.27 herausgearbeitet, zeigt sich bei den untersuchten IPDI-vernetzten Lackfilmen ein signifikanter Einfluss der Art der Vernetzung auf die mechanischen Kennwerte bei 100 °C.

Aufgrund der unterschiedlichen Reaktivität der beiden Isocyanatgruppen beim IPDI-Vernetzer laufen je nach Höhe der Vernetzungstemperatur vermutlich zwei unterschiedliche, miteinander konkurrierende Vernetzungsreaktionen ab: Bei der Niedertemperatureinbrennung reagiert die reaktivere ringnahe NCO-Gruppe nicht bevorzugt. Daher sollte die Vernetzung an beiden NCO-Gruppen des IPDI-Vernetzers zufällig stattfinden. Da die Vernetzungsreaktionen bei 145 °C wesentlich langsamer ablaufen als bei der Hochtemperatureinbrennung, haben auch die ringferneren, weniger reaktiven NCO-Gruppen genügend Zeit, um ebenfalls mit dem Basispolymer zu reagieren. Im Gegensatz dazu dürfte es bei der Hochtemperatureinbrennung zu einer deutlichen Bevorzugung der ringnahen reaktiveren NCO-Gruppen bei der Vernetzungsreaktion kommen. Dadurch würden sich deutlich mehr kurzketzige, steife Vernetzungen ergeben, die höhere E-Modul- und Festigkeits-Werte bedingen. Wie in Abb. 4.26 und Abb. 4.27 dargestellt, weisen die hochtemperatureingebrannten Filme ein steiferes Werkstoffverhalten auf. Während beim Klarlack-Blend-Film CQ33-333 (Abb. 4.26) ein signifikanter Unterschied je nach Art der Einbrennung feststellbar war, sind die Unterschiede im mechanischen Werkstoffverhalten des Klarlack-Blend-Films CQ33-331 (Abb. 4.27) nur geringfügig. Deutlich kommen die Unterschiede jedoch bei Betrachtung des Anteils der elastischen Verzerrungsenergie an der Gesamtverzerrungsenergie hervor. Bei der Probe CQ33-333 wurden Werte von  $35\pm 1\%$  für den niedertemperatureingebrannten Film (●) und von  $16\pm 1\%$  für den hochtemperaturvernetzten Film (■) erhalten. Für den Blend CQ33-331 weist auch der niedertemperatureingebrannte Film (◆) mit  $59\pm 5\%$  ein deutlich elastischeres Verhalten als der hochtemperatureingebrannte Film (▲) ( $40\pm 0,7\%$ ) auf. Bezüglich der korrigierten elastischen Verzerrungsenergien sind die Werte für die hoch- und die niedertemperaturvernetzten Lackproben vergleichbar. Demzufolge ist der elastische Verzerrungsenergieanteil als sensiblere Kenngröße als der von Ueda et. al. [16] vorgeschlagene absolute ESE-Wert einzustufen.



**Abb. 4.26:** Spannungs-Dehnungs-Diagramm der hoch- und niedertemperaturein-gebrannten (HT, NT) Klarlack-Blend-Filme CQ33-333 (30 % Acrylat, 70 % Polyester)



**Abb. 4.27:** Spannungs-Dehnungs-Diagramm der hoch- und niedertemperaturein-gebrannten (HT, NT) Klarlack-Blend-Filme CQ33-331 (70 % Acrylat, 30 % Polyester)

In Tabelle 4.3 sind relevante mechanische Kennwerte aus dem einachsigen Zugversuch bei 100 °C an Klarlack-, Klarlack-Blend- und Modellklarlack-Filmen zusammengestellt.

**Tabelle 4.3:** Elastizitätsmodul E, (korrigierte) elastische Verzerrungsenergie ESE und elastischer Verzerrungsenergieanteil ( $ESE / W_{\text{bel}}$ ) der untersuchten Klarlackfilme bei 100 °C (Prüfgeschwindigkeit: 10 mm/min; (\*) nur 5 % statt der üblichen 10 % Dehnung möglich bei der ESE-Messung)

Lacknummer	Funktion	Bindemittel	Vernetzer	MW / OH	Einbrennbedingung	E [MPa]	ESE [ $\mu\text{J}/\text{mm}^3$ ]	ESE <sub>Korr</sub> [ $\mu\text{J}/\text{mm}^3$ ]	ESE / W <sub>bel</sub> [%]
CQ32-766	Klarlack	Acrylat	IPDI	40,7	HT	20,2±3,2	20,4±2,2	19,3±1,6	48,0±5,2
CQ32-765	Klarlack	Acrylat	HDI	40,7	HT	7,2±0,8	32,6±2,3	33,3±2,7	96,4±1,1
CQ32-767	Klarlack	Acrylat	HDI	19,4	HT	9,4±0,8	11,7±3,4 <sup>(*)</sup>	43,7±5,1	94,4±0,6
CQ32-763	Klarlack	Acrylat	HDI	12,2	HT	10,8±1,0	49,1±0,4	45,7±2,6	89,7±0,7
CQ32-770	Klarlack	Polyester	IPDI	28,6	HT	16,4±0,5	18,1±0,9	17,2±0,6	59,1±0,6
CQ32-769	Klarlack	Polyester	HDI	28,6	HT	3,9±0,2	20,3±0,1	17,7±0,1	95,8±1,9
CQ32-771	Klarlack	Polyester	HDI	14,8	NT	4,5±0,2	21,8±1,6	19,6±1,7	93,1±5,1
CQ32-773	Klarlack	Polyester	HDI	8,3	HT	3,5±0,5	17,2±0,7	16,2±0,9	93,5±0,3
CQ33-331	Klarlack, Blend	30% Polyester 70% Acrylat	50% HDI 50% IPDI	-	HT	12,2±2,2	15,4±1,1	14,1±1,1	39,8±0,7
CQ33-331	Klarlack, Blend	30% Polyester 70% Acrylat	50% HDI 50% IPDI	-	NT	9,4±0,3	18,8±0,7	16,4±1,5	59,0±5,0
CQ33-332	Klarlack, Blend	50% Polyester 50% Acrylat	50% HDI 50% IPDI	-	HT	168,0±2,1	28,0±0,3	27,7±0,6	11,4±1,8
CQ33-333	Klarlack, Blend	70% Polyester 30% Acrylat	50% HDI 50% IPDI	-	HT	80,9±26,0	23,3±2,9	22,9±3,1	15,6±1,1
CQ33-333	Klarlack, Blend	70% Polyester 30% Acrylat	50% HDI 50% IPDI	-	NT	34,2±9,4	26,9±1,4	25,7±1,8	35,1±1,0
CT73-0421	Standardklarlack	Acrylat	Isocyanat	-	HT	9,1±0,5	9,9±0,8 <sup>(*)</sup>	33,4±5,4	82,8±5,7
CQ33-175D	Modellklarlack	Polyester	HDI	-	HT	3,6±0,4	16,3±0,8	14,1±0,7	84,5±0,6
CQ33-176D	Modellklarlack	Polyester	IPDI	-	HT	2,9±0,1	11,3±0,6	12,8±0,8	99,7±2,0

### 4.3 Einfluss des Schichtaufbaus auf die mechanischen Eigenschaften von freien Zweischicht-Lackfilmen

In diesem Kapitel werden die mechanischen Eigenschaften von verschiedenen aufgebauten Zweischichtfilmen den Eigenschaften der jeweiligen Einzelschichten gegenübergestellt. Dadurch sollen die Veränderungen der mechanischen Eigenschaften durch Kombination verschiedener Lacksysteme herausgearbeitet werden. Untersucht wurden eine Decklack-Klarlack-Kombination und zwei verschiedene Primer-Decklack-Kombinationen, wobei jeweils ein Polyesterprimer und ein Polyurethanprimer verwendet wurden. Als Decklack wurde eine Standardrezeptur verwendet.

In Abb. 4.28 sind die Be- und Entlastungskurven der vermessenen Zweischicht-Filmkombinationen dargestellt. In Abb. 4.29 sind die Be- und Entlastungskurven der Decklack- und Klarlack-Einschichtfilme dem Decklack/Klarlack-Zweischichtfilm gegenübergestellt.

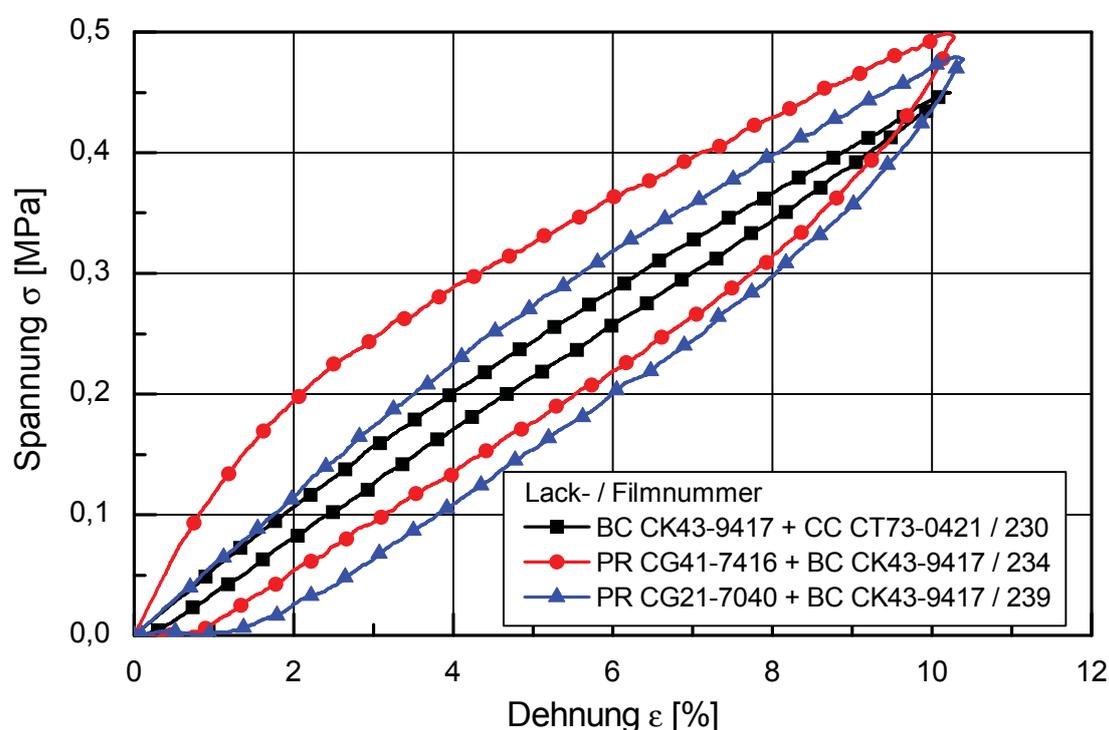
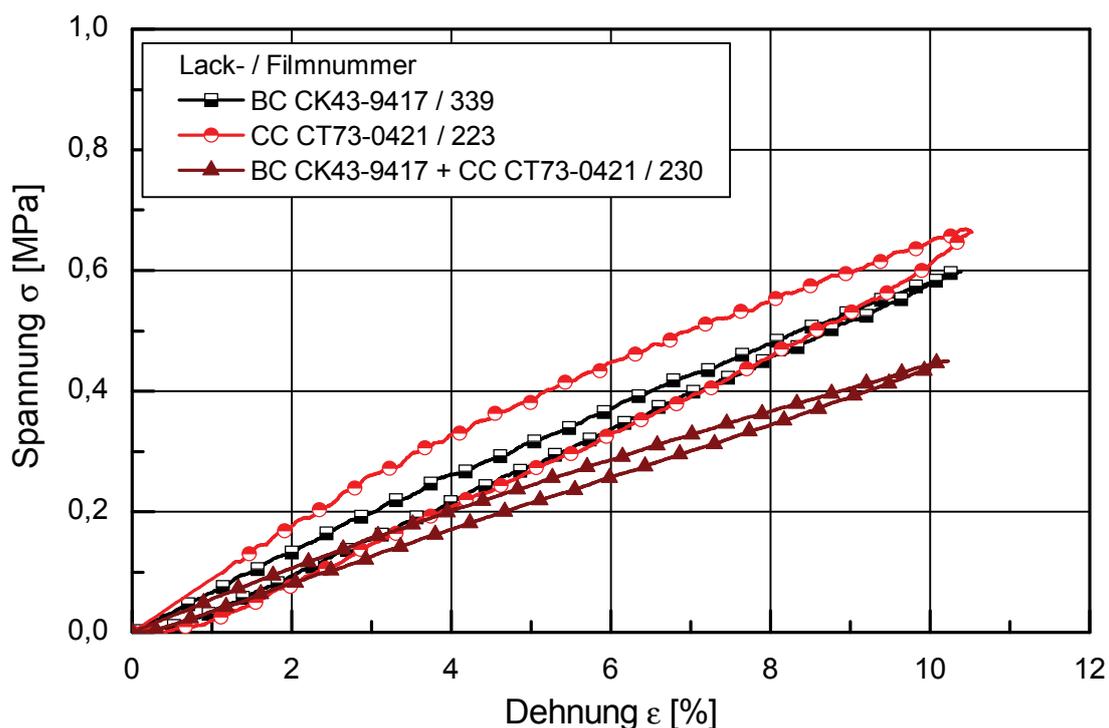


Abb. 4.28: Be- und Entlastungskurven von Zweischicht-Lackfilmen bei 100 °C



**Abb. 4.29:** Be- und Entlastungskurven von Ein- und Zweischicht-Lackfilmen bei 100 °C

In Abb. 4.30 bis Abb. 4.32 und Tabelle 4.4 sind E-Modul-Werte (Abb. 4.30), ESE-Werte (Abb. 4.31) und elastische Verzerrungsenergieanteile (Abb. 4.32) der unterschiedlichen Ein- und Zweischichtfilme gegenübergestellt.

Die beiden Zweischichtfilme Decklack/Klarlack (BC+CC) und Polyesterprimer/Decklack (PR1+BC) zeigen etwas kleinere Modulwerte als die jeweiligen Einschichtfilme. Die Kombination aus Polyurethanprimer und Decklack (PR2+BC) ist jedoch steifer als die Einzelfilme.

Die elastischen Verzerrungsenergien der Decklack/Primer-Kombinationen stellen mittlere Werte der jeweiligen Einzelfilme dar. Die Decklack/Klarlack-Kombination zeigt eine niedrigere ESE als die beiden Einschicht-Lackfilme. Die ESE-Werte der untersuchten Zweischichtfilme liegen bei etwa 0,02 mJ/mm<sup>3</sup>. Die Primerfilme weisen gegenüber den Deck- und Klarlackfilmen um den Faktor 2 bis 3 niedrigere ESE-Werte auf.

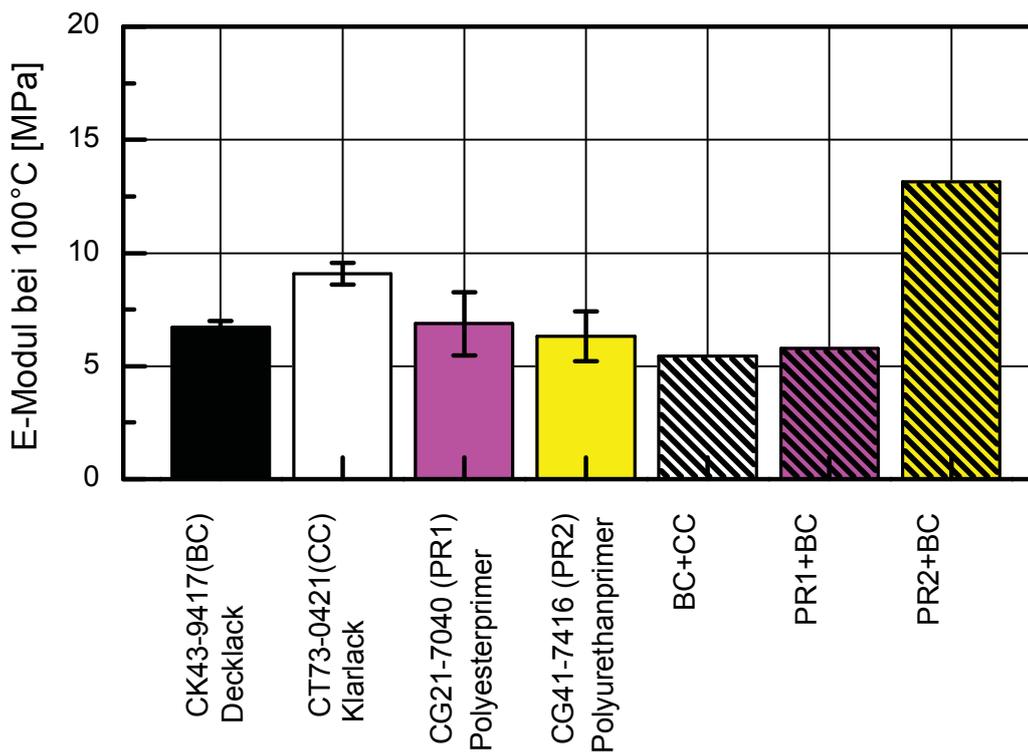


Abb. 4.30: Elastizitätsmodul-Werte von Ein- und Zweischicht-Lackfilmen bei 100 °C

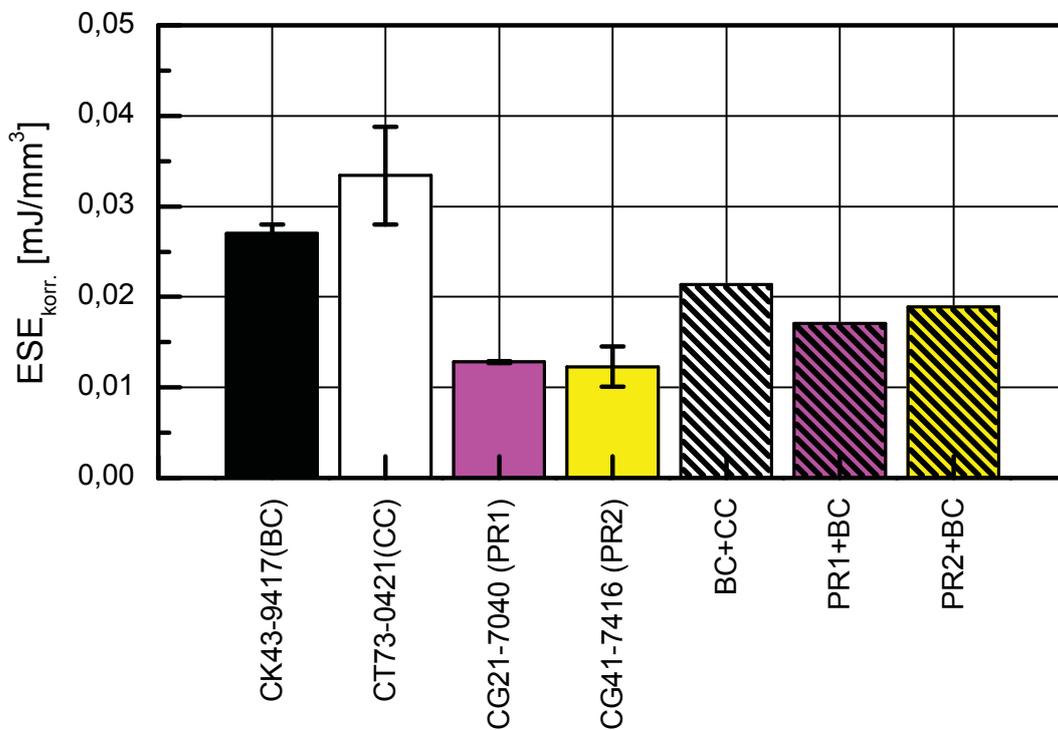
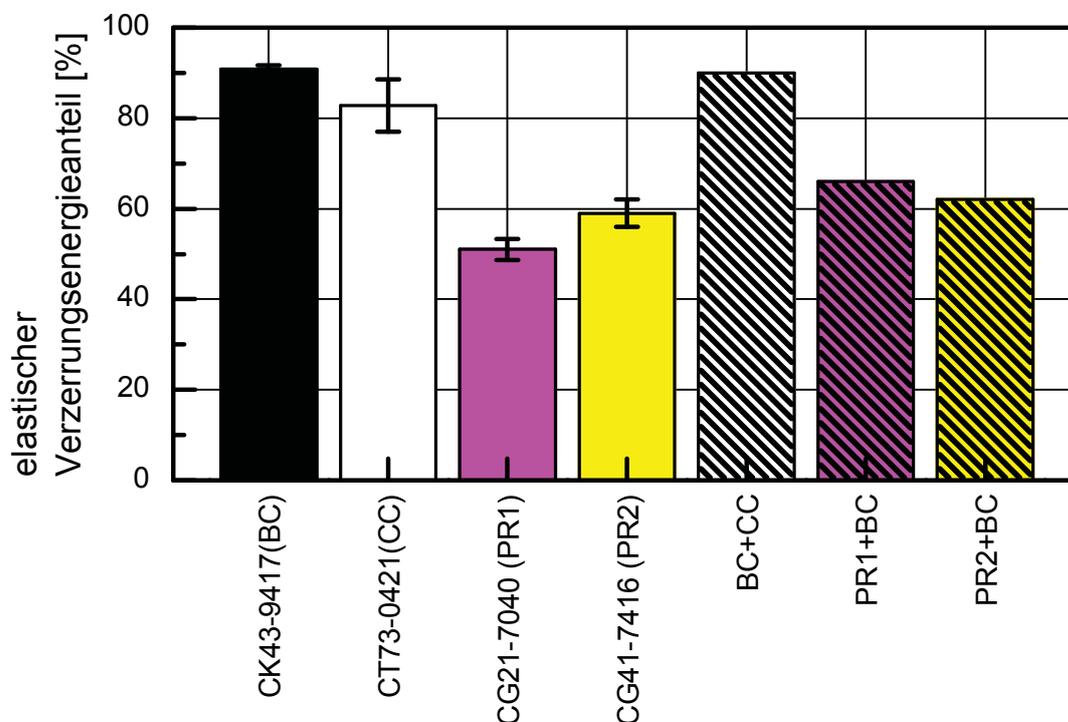


Abb. 4.31: Korrigierte elastische Verzerrungsenergien von Ein- und Zweischicht-Lackfilmen bei 100 °C

Bezüglich der elastischen Verzerrungsenergieanteile ergaben sich für Decklack- und Klarlackeinschichtfilm deutlich höhere Werte als für die Primerfilme. Die Zweischichtfilme liegen zwischen den Werten der Einschichtfilme.



**Abb. 4.32:** Elastischer Verzerrungsenergieanteil von Ein- und Zweischichtlack-Filmen bei 100 °C

**Tabelle 4.4:** Elastizitätsmodul E, (korrigierte) elastische Verzerrungsenergie ESE und elastischer Verzerrungsenergieanteil ESE /  $W_{bel}$  der untersuchten Ein- und Zweischichtfilme bei 100 °C (Prüfgeschwindigkeit: 10 mm/min; (\*) nur 5 % statt der üblichen 10 % Dehnung möglich bei der ESE-Messung)

Lacknummer	Funktion	Probengruppe	Bindemittel	Vernetzer	E [MPa]	ESE [ $\mu\text{J}/\text{mm}^2$ ]	ESE <sub>korrr</sub> [ $\mu\text{J}/\text{mm}^2$ ]	ESE / $W_{bel}$ [%]
CK43-9417 (CQ35-987D)	Decklack	Kreuzpigmentierung (Standardpigment)	Polyester	Isocyanat	6,9±0,3	27,4±3,4	27,0±1,0	90,9±0,8
CT73-0421	Klarlack	Standardklarlack	Acrylat	Isocyanat	9,1±0,5	9,9±0,8(*)	33,4±5,4	82,8±5,7
CG21-7040 (CQ35-991D)	Polyesterprimer	Kreuzpigmentierung (Standardpigment)	Polyester	MF	6,9±1,4	12,8±0,1	11,0±1,4	51,0±2,3
CG41-7416 (CQ35-994D)	Polyurethanprimer	Kreuzpigmentierung (Standardpigment)	Polyester	Isocyanat	6,3±1,1	12,3±2,2	12,4±2,1	58,9±3,0
BC CK43-9417 CC CT73-0421	Decklack Klarlack	Zweischichtfilm	BC: Polyester CC: Acrylat	BC: Isocyanat CC: Isocyanat	5,4	22,3	21,4	90,4
BC CK43-9417 PR CG41-7416	Decklack Polyurethanprimer	Zweischichtfilm	BC: Polyester PR: Polyester	BC: Isocyanat PR: Isocyanat	13,2	20,0	18,9	62,2
BC CK43-9417 PR CG21-7040	Decklack Polyesterprimer	Zweischichtfilm	BC: Polyester PR: Polyester	BC: Isocyanat PR: MF	5,8	18,4	17,1	66,4

#### 4.4 Erscheinungsbilder von verstreckten bandbeschichteten Blechproben

In Abb. 4.33 bis Abb. 4.38 sind die Spannungs-Dehnungs-Kurven mit den dazu gehörigen In-situ-Aufnahmen für die untersuchten Bleche bei Raumtemperatur und 100 °C zusammengestellt. Die in den Spannungs-Dehnungs-Diagrammen blau umrahmten Digitalbilder wurden bei Raumtemperatur, die rot strichliert umrahmten Bilder bei 100 °C aufgenommen.

Die Blechprobe 111 mit der weichen äußersten Klarlackschicht zeigt sowohl bei Raumtemperatur als auch bei 100 °C bis zu einer Dehnung von 1,5 % keine mit freiem Auge erkennbare Veränderung ihres optischen Erscheinungsbildes. Lediglich der Kurvenverlauf zeigt im Bereich von 0,5 bis 1,0 % Dehnung im Spannungs-Dehnungs-Diagramm einen deutlichen Übergang (s. Abb. 4.33). Ab etwa 2 % Dehnung tritt eine stetige Verschlechterung des Erscheinungsbildes mit zunehmender Verstreckung des Bleches auf (s. Abb. 4.34). Der leichte Knick bei 0,1 % Dehnung in der Spannungs-Dehnungs-Kurve bei 100 °C ist vermutlich auf ein Rutschen der Probe in der Einspannung zurückzuführen (s. Abb. 4.39).

Im Vergleich zur Probe 111 zeigt die Probe 112 mit der harten äußersten Klarlackschicht bereits etwas früher eine Verschlechterung des Erscheinungsbildes bei Verstreckung (s. Abb. 4.35 und Abb. 4.36). Ansonsten sind die optischen und mechanischen Eigenschaften vergleichbar. Bei der Probe 112 findet sich hingegen kein Hinweis auf ein Rutschen in der Einspannung.

Die Probe B&K mit einer fluorpolymerhaltigen Klarlackschicht (Abb. 4.37 und Abb. 4.38) zeigte die geringste deformationsbedingte Erscheinungsbildänderung. Da die Probe wie schon die Probe 111 eine bei 100 °C stark erweichende Lackschicht besaß, war ein Verrutschen in der Einspannung deutlich erkennbar.

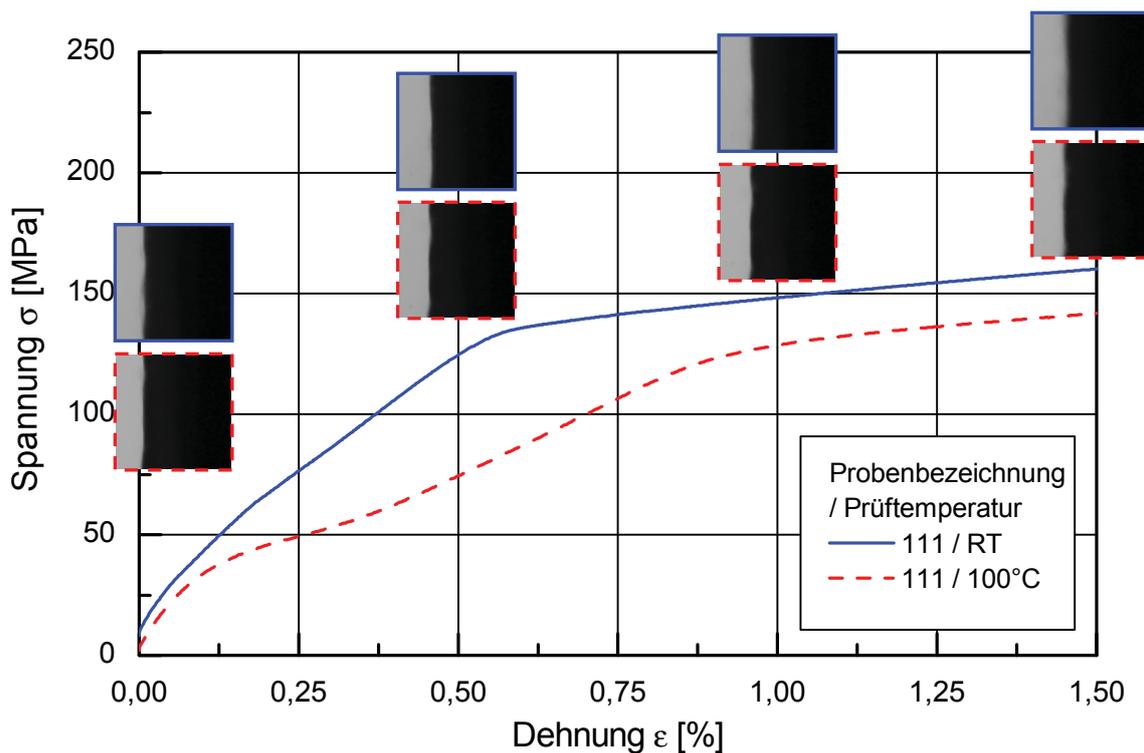


Abb. 4.33: Spannungs-Dehnungs-Diagramm der Probe 111 bis 1,5 % Dehnung bei Raumtemperatur und 100 °C mit den zugehörigen Digitalbildern

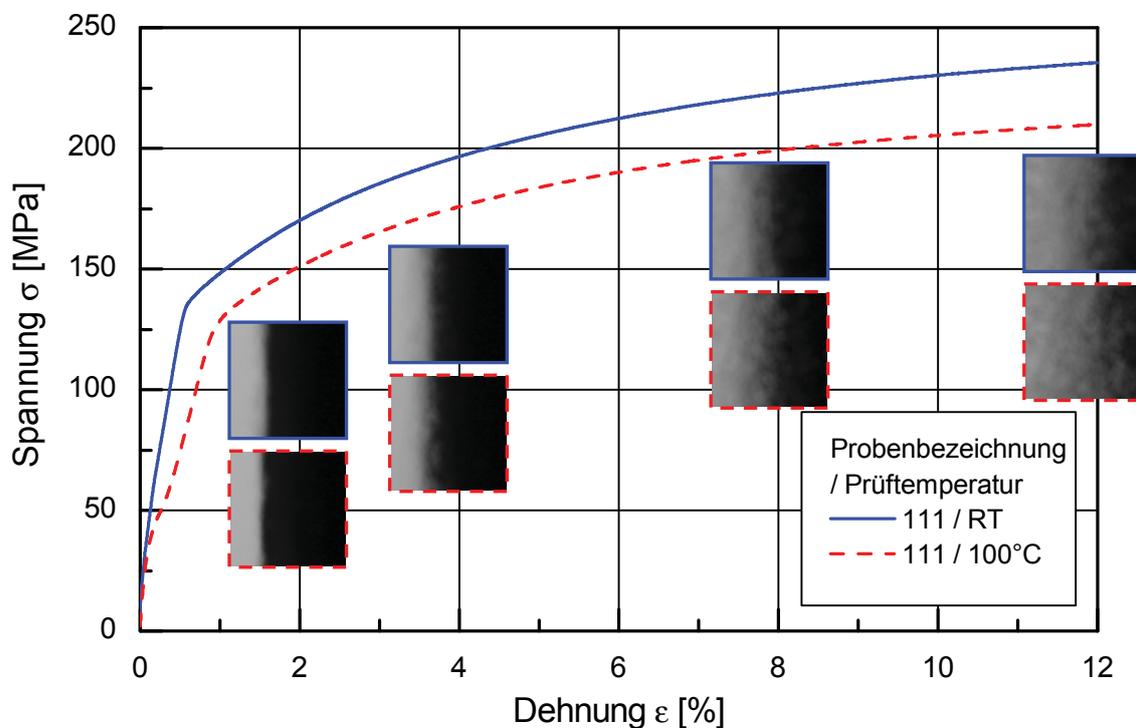


Abb. 4.34: Spannungs-Dehnungs-Diagramm der Probe 111 bis 12 % Dehnung bei Raumtemperatur und 100 °C mit den zugehörigen Digitalbildern

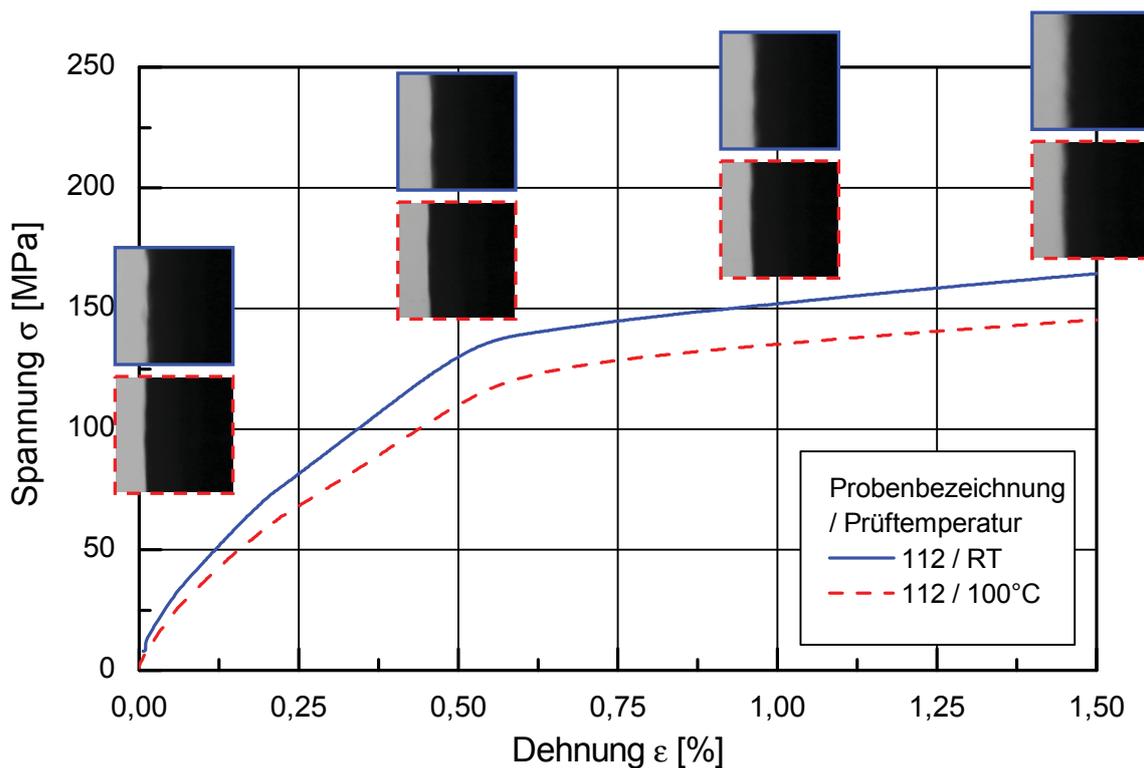


Abb. 4.35: Spannungs-Dehnungs-Diagramm der Probe 112 bis 1,5 % Dehnung bei Raumtemperatur und 100 °C mit den zugehörigen Digitalbildern

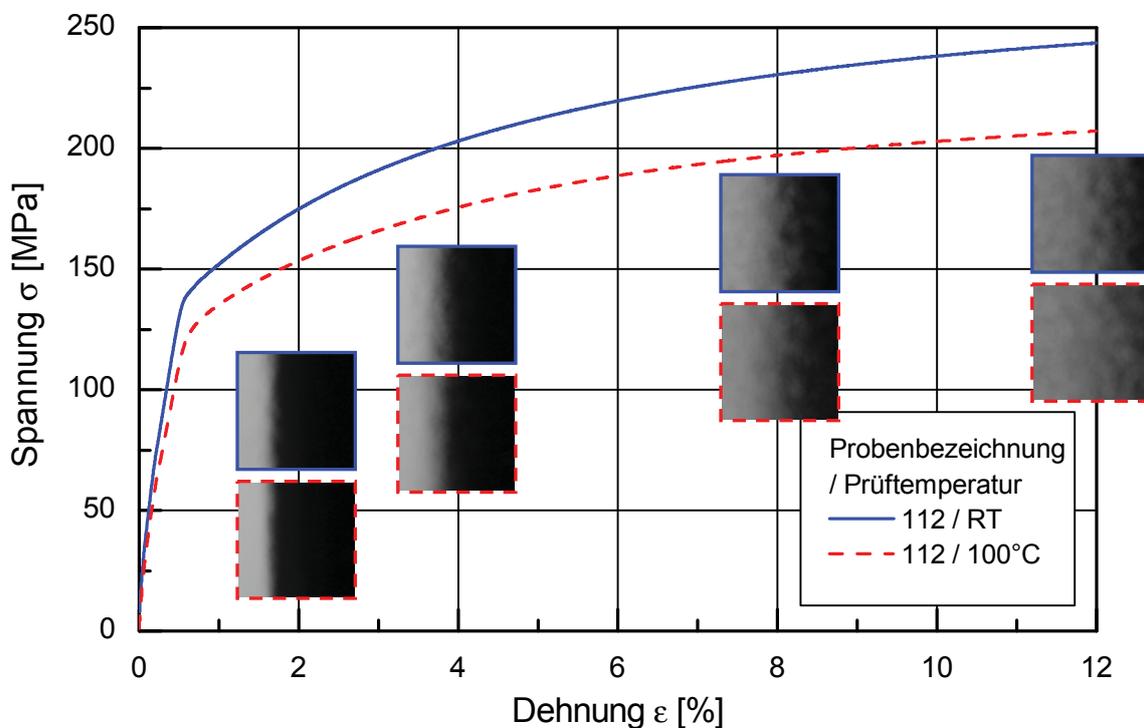


Abb. 4.36: Spannungs-Dehnungs-Diagramm der Probe 112 bis 12 % Dehnung bei Raumtemperatur und 100 °C mit den zugehörigen Digitalbildern

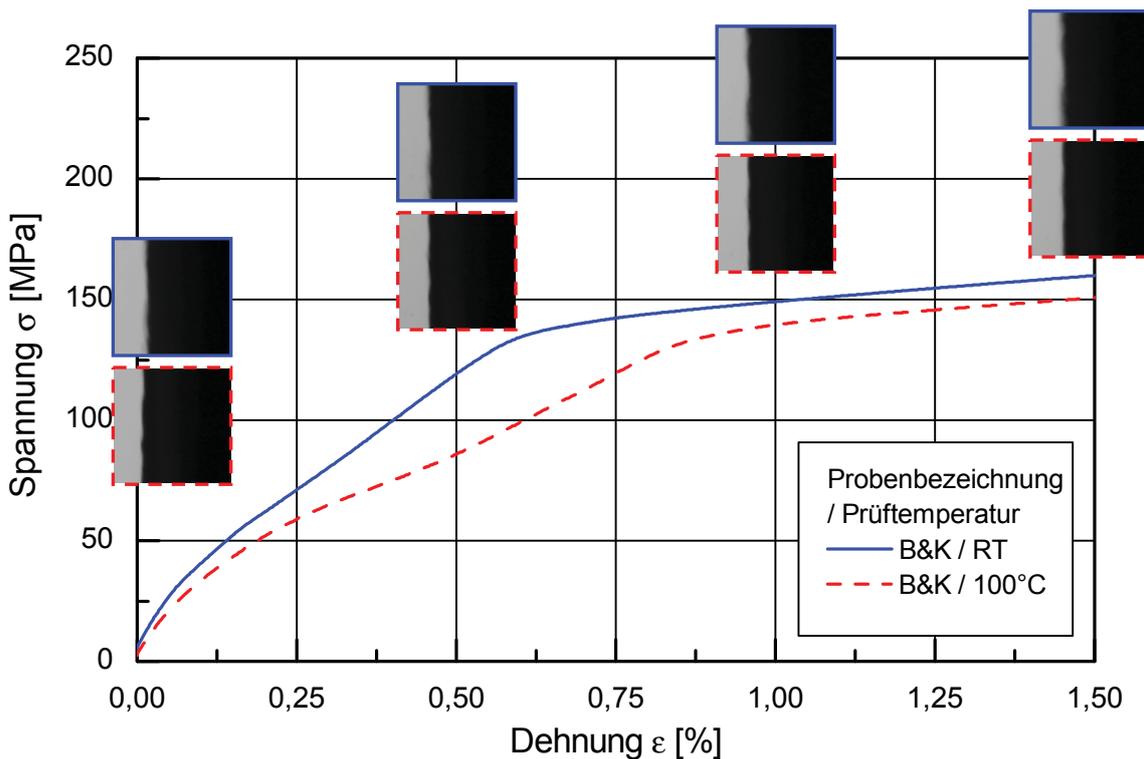


Abb. 4.37: Spannungs-Dehnungs-Diagramm der Probe B&K bis 1,5 % Dehnung bei Raumtemperatur und 100 °C mit den zugehörigen Digitalbildern

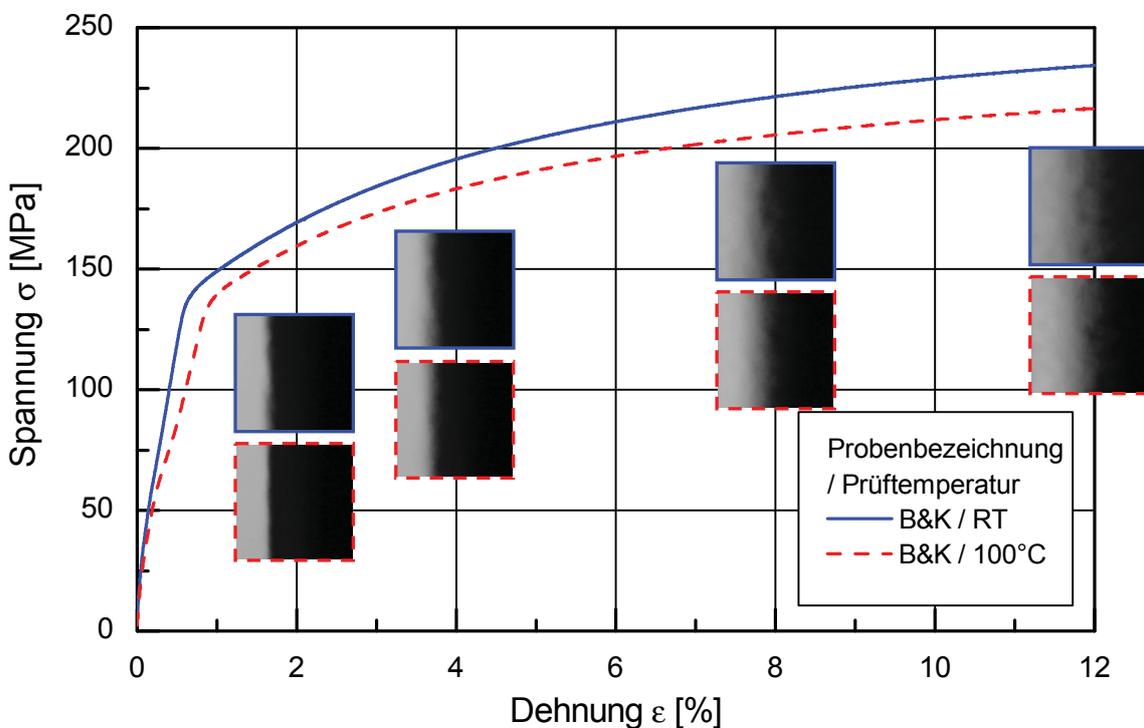
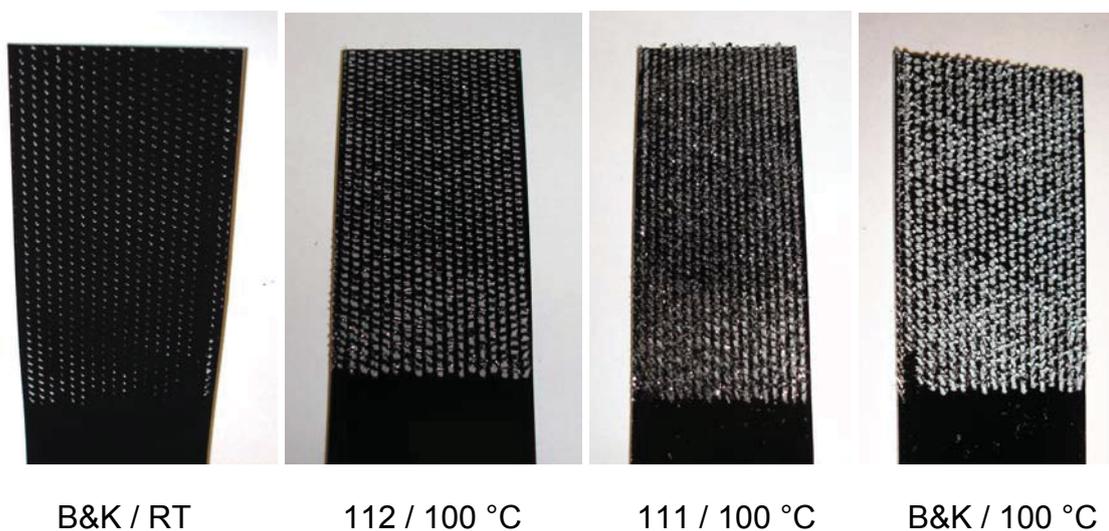


Abb. 4.38: Spannungs-Dehnungs-Diagramm der Probe B&K bis 12 % Dehnung bei Raumtemperatur und 100 °C mit den zugehörigen Digitalbildern

In Abb. 4.39 ist zu erkennen, dass bei den Proben 111 und B&K, die bei 100 °C geprüft wurden, ein geringes Rutschen in der Einspannstelle auftrat (Schleifspuren im Lackfilm). Dies machte sich wie bereits angedeutet in den Spannungs-Dehnungs-Diagrammen (Abb. 4.33 und Abb. 4.37) als Knick der Kurven im Bereich unter 1 % Dehnung bemerkbar. Ab 1 % Dehnung schien die Klemmwirkung, hervorgerufen durch steigende Axialkraft der Keilspanbacken, hoch genug zu sein, um ein weiteres Verrutschen der Probe zu verhindern. Das Problem des Verrutschens trat nur bei den bei 100 °C durchgeführten Messungen auf. Bei der Probe 112 ist kein Verrutschen der Probe in der Einspannung zu erkennen (s. Abb. 4.39). Entsprechend kam es auch zu keinem zusätzlichen Knick in der  $\sigma/\epsilon$ -Kurve (s. Abb. 4.35).



**Abb. 4.39:** Aufnahme des Einspannbereiches der bereits geprüften Proben mit Bezeichnung und Prüftemperatur

In Tabelle 4.5 wurden alle Erscheinungsbilder zusammenfassend gegenübergestellt. Die erste signifikante Erscheinungsbildänderung tritt erst ab etwa 1,5 % Dehnung bei bereits ausgeprägter plastischer Verformung des Bleches auf. Die Probe 111 mit der weicheren äußersten Klarlackschicht zeigt ein geringfügig besseres optisches Erscheinungsbild als die Probe 112 mit der härteren äußersten Klarlackschicht. Bei der Probe 112 mit der harten Außenklarlackschicht bildeten sich bei der Verformung Scherbänder, die für die Verschlechterung des optischen Erscheinungsbildes der Lackierung verantwortlich sein dürften [2].

Zudem ist in Tabelle 4.5 erkennbar, dass das Erscheinungsbild durch die Verstreckung bei 100 °C nicht verbessert werden konnte. Die Verformung bei Temperaturen über der Glasübergangstemperatur ( $T_G$ ) der Lackfilme dürfte eher zu einer geringfügigen Verschlechterung der deformationsbedingten Erscheinungsbildänderung führen. Als mögliche Ursache ist das weitgehend elastische Verhalten der Lackfilme über  $T_G$  in Betracht zu ziehen.

Auch die nach der Verstreckung wieder abgekühlten Proben zeigen keine signifikante Verbesserung im Erscheinungsbild gegenüber den bei Raumtemperatur verstreckten Proben. Dies deutet darauf hin, dass für das optische Erscheinungsbild im Blech induzierte Oberflächenstrukturen ausschlaggebend sein dürften. Ein geringfügig besseres deformationsbedingtes Erscheinungsbild wurde für die mit B&K-Lack beschichtete Probe festgestellt, wobei auch bei diesem Lackierungsaufbau kein signifikanter Einfluss der Prüftemperatur gegeben war.

**Tabelle 4.5:** Zusammenstellung der Digitalaufnahmen für die Bleche 111, 112 und B&K bei unterschiedlicher Prüftemperatur (RT, 100 °C) und Dehnung (0-12 %, Entlastung, Abkühlung)

Dehnung [%]	Blechprobe					
	111		112		B&K	
	RT	100°C	RT	100°C	RT	100°C
0,0						
0,5						
1,0						
1,5						
2,0						
4,0						
6,0						
8,0						
12,0						
nach Entlastung (ca. 11,2%)						
nach Entlastung & Abkühlung	x		x		x	

## 5 ZUSAMMENFASSUNG

Im Rahmen dieser Diplomarbeit wurden freistehende vernetzte Lackfilme für die Bandbeschichtung von Automobilblechen mechanisch charakterisiert. Zudem wurden bandbeschichtete Bleche mit Hilfe eines eigens entwickelten und implementierten In-situ-Erscheinungsbildmessaufbaus mechanisch und optisch charakterisiert. Die Messungen wurden teilweise bei Raumtemperatur, größtenteils aber bei Temperaturen von 100 °C, also über der Glasübergangstemperatur ( $T_G$ ) der untersuchten Lackfilme, durchgeführt.

Die mechanische Charakterisierung der freistehenden Lackfilme erfolgte im ausschließlich uniaxialen monotonen Zugversuch. Neben den Zugversuchen bis zum Bruch wurden Be- und Entlastungsversuche zur Bestimmung der elastischen Verzerrungsenergie (elastic strain energy, ESE) durchgeführt. Die Bestimmung des optischen Erscheinungsbildes bandbeschichteter Bleche erfolgte während der Zugbeanspruchung der Proben mit einem im Rahmen dieser Arbeit entworfenen und implementierten In-situ-Erscheinungsbildmessaufbau.

Bei der mechanischen Charakterisierung von freistehenden Lackfilmen lagen die Schwerpunkte bei der Bestimmung des Einflusses der Pigmentierung auf die Verformbarkeit von Primer- und Decklackfilmen, bei der Analyse von Klarlacken mit unterschiedlichem chemischem Aufbau der Basispolymere und verschiedenen Vernetzungssystemen und bei der Untersuchung von Zweischicht-Lackfilmen.

Um die Auswirkung von Pigmenten auf die mechanischen Eigenschaften von Lackfilmen zu bestimmen, erfolgte ausgehend von der Standardformulierung der jeweiligen Lackmischungen ein Austausch der einzelnen Pigmente zwischen Decklacken und Primern. Bei Raumtemperatur war nur beim Klarlackauszug des Decklackes eine ausgeprägte Streckgrenze beobachtbar. Das Pigment des Polyesterprimers zeigte in allen Klarlackauszügen eine generell versteifende Wirkung. Im Gegensatz dazu bewirkte das Standardpigment aus dem Decklack keine Wirkung bezüglich des Elastizitätsmoduls. Eine Ausnahme bildete das Polyurethanprimerpigment, welches als Standardpigment im Polyurethanprimer eine deutlich versteifende Wirkung hatte, jedoch in der Decklackformulierung das Gegenteil bewirkte. Titandioxid und das Korrosionsschutzpigment erhöhten den

E-Modul nur geringfügig. Die Primerfilme zeigten bei Raumtemperatur sprödes Verhalten mit Bruchdehnungen unter 2 %, wogegen fast alle untersuchten Decklackfilme duktil waren und hohe Bruchdehnungen aufwiesen. Nur der mit dem Polyesterprimerpigment versetzte Decklackfilm versprödete durch die Pigmentierung. Bei 100 °C zeigten die kreuzpigmentierten Lackfilmproben ein weitgehend linearelastisches Werkstoffverhalten bis zum Bruch. Die Zugfestigkeiten lagen um etwa eine Zehnerpotenz niedriger als bei Raumtemperatur. Im Unterschied zu den Raumtemperaturmessungen besaßen bei 100 °C sämtliche Primerproben Bruchdehnungen von mindestens 40 %. Das Polyesterprimerpigment bewirkte in allen Proben eine Steifigkeitserhöhung. Das Standardpigment aus dem Decklack

erhöhte den E-Modul nur minimal. Eine Ausnahme stellte wiederum das Polyurethanprimerpigment dar, das als Standardpigment im Polyurethanprimer eine deutlich versteifende Wirkung zeigte, jedoch in der Decklackformulierung zu einer Verringerung der Steifigkeit führte. Das Pigment Titandioxid und das Korrosionsschutzpigment bewirkten eine geringfügige Erhöhung des Elastizitätsmoduls bei 100 °C. Die ermittelten E-Modulwerte korrelierten sehr gut mit bereits vorliegenden Werten aus DMA-Analysen. Was die korrigierte elastische Verzerrungsenergie bei 100 °C betrifft, führte die Pigmentierung zu höheren ESE-Werten. Die höchsten ESE-Werte wurden bei den Decklackvarianten erhalten (Ausnahme: Polyurethanprimerpigment). Das Polyesterprimerpigment führte in den Klarlackauszügen zur höchsten relativen Zunahme der korrigierten elastischen Verzerrungsenergie. Der elastische Verzerrungsenergieanteil lag bei einem Großteil der kreuzpigmentierten Lackfilmproben über 75 %.

Bezüglich der Bestimmung des Einflusses des chemischen Aufbaus auf die mechanischen Eigenschaften von Klarlackfilmen bei 100 °C ergaben sich für den Großteil der geprüften Klarlackfilme weitgehend lineare Spannungs-Dehnungs-Kurven bis zum Bruch. Bei den HDI-vernetzten Acryllackfilmen war eine Zunahme der Steifigkeit (E-Modul) bei steigender OH-Gruppendichte im Basispolymer feststellbar. Im Gegensatz dazu war bei den HDI-vernetzten Polyesterproben keine Abhängigkeit der Steifigkeit vom MW/OH-Gruppen-Verhältnis beobachtbar. HDI-vernetzte Polyesterklarlackfilme zeigten bei 100 °C mit E-Modul-Werten kleiner 5 MPa in etwa nur die halbe Steifigkeit von

HDI-vernetzten Acrylatklarlackfilmen. Der Standardacrylat-Klarlackfilm lag bezüglich seiner Steifigkeit im Bereich der HDI-vernetzten Acrylatfilme. IPDI-vernetzte Lackfilme zeigten im Vergleich zu HDI-vernetzten Filmen um etwa 2- bis 3-fach höhere Elastizitätsmodul-Werte. Bei den Acrylat/Polyester-Blend-Filmen stellte sich heraus, dass polyesterreiche Blends (mind. 50 % Polyester) E-Module über 80 MPa aufwiesen. Die höhere Steifigkeit deutet, wie auch die stärkere Hysterese im Be- und Entlastungsversuch, darauf hin, dass die Prüftemperatur noch innerhalb des Glasübergangsbereichs lag (vgl. [24]). Acrylat-reichere Blends zeigten dagegen deutlich niedrigere Modulwerte. Was die korrigierte elastische Verzerrungsenergie bei 100 °C betrifft, ergab sich ein Anstieg der ESE bei den HDI-vernetzten Acrylatfilmen mit zunehmender OH-Gruppendichte im Basispolymer. Ein solcher war allerdings bei den HDI-vernetzten Polyesterfilmen nicht feststellbar. Während ein Großteil der untersuchten Lackfilme bei 100 °C ESE-Werte zwischen 0,015 und 0,02 mJ/mm<sup>3</sup> aufwies, lagen die ESE-Werte der polyesterreichen Blend-Filme mit 0,03 mJ/mm<sup>3</sup> und der HDI-vernetzten Acrylatfilme mit 0,04 mJ/mm<sup>3</sup> deutlich höher.

HDI-vernetzte Acrylat- und Polyesterfilme zeigten bei 100 °C generell mit über 90 % elastischem Verzerrungsenergieanteil größtenteils elastisches Werkstoffverhalten. Bei den HDI-vernetzten Acrylatfilmen nahm die Elastizität mit steigender OH-Gruppendichte ab, wogegen die Polyesterfilme keine diesbezügliche Abhängigkeit zeigten. IPDI-vernetzte Acrylat- und Polyesterklarlackfilme zeigten bei 100 °C deutlich niedrigere elastische Verzerrungsenergieanteile von nur 50 bis 60 %. Der IPDI-vernetzte Modellpolyesterfilm bildet eine untypische Ausnahme mit beinahe 100 % Elastizität. Mit steigendem Polyesteranteil in den Acrylat/Polyester-Blends sinkt die Elastizität von etwa 40 % auf 20 % ab.

Die Untersuchung der Art der Einbrennung (Hochtemperatur- vs. Niedertemperatur-einbrennung) bei Acrylat/Polyester-Blend-Filmen ergab, dass vor allem niedertemperaturvernetzte Proben bei 100 °C eine höhere Steifigkeit, aber eine geringere Elastizität als hochtemperaturvernetzte Lackfilme aufwiesen. Die elastische Verzerrungsenergie blieb jedoch nahezu konstant.

Bei den untersuchten Zweischichtfilmen waren keine einheitlichen Trends feststellbar. Während Decklack/Klarlack-Filme und der Polyesterprimer/Decklack-

film etwas niedrigere Modulwerte als die Einzelfilme aufwiesen, ergaben sich für den Polyurethanprimer/Decklack-Film höhere Modulwerte. Die ESE-Werte der Zweischichtfilme lagen bei etwa  $0,02 \text{ mJ/mm}^3$ . Der Decklack/Klarlack-Film war mit 90 % elastischem Verzerrungsenergieanteil vergleichbar mit dem Decklack-Einzelfilm. Im Gegensatz dazu waren Decklack/Primer-Filmkombinationen mit 60 % etwas elastischer als die jeweiligen Primer-Einzelfilme.

Für die In-situ-Charakterisierung des Erscheinungsbildes wurde ein Messstand aufgebaut, implementiert und auf drei bandbeschichtete Bleche angewendet. Dabei ergab sich, dass erste signifikante Erscheinungsbildänderungen ab ca. 1,5 % Dehnung, d.h. bei bereits ausgeprägter plastischer Verformung des Bleches, auftraten. Die Verstreckung bei  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  führte zu einer geringfügigen Verschlechterung des deformationsbedingten Erscheinungsbildes gegenüber der Verstreckung bei Raumtemperatur. Die Probe 112 mit einer härteren äußeren Klarlackschicht zeigte ein geringfügig schlechteres optisches Erscheinungsbild als die Probe 111. Die Probe B&K mit fluorpolymerhaltigem Klarlack zeigte sowohl bei Raumtemperatur als auch bei  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  ein deutlich besseres optisches Verhalten bei Verstreckung als die Proben 111 und 112.

## 6 LITERATUR

- [1] Buder-Stroisznigg, M., Wallner, G., Strauß, B. (2004). „Deformationsverhalten und Erscheinungsbild von bandbeschichteten Stahlblechen für Automobilanwendungen“, BHM, Heft 9, 313-317.
- [2] 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, Heft 9, 293-300.
- [3] Sinic, J. (2004). „Mechanische Charakterisierung von ein- und mehrlagigen Lackfilmen für bandlackierte Stahlbleche“, Studienarbeit, Institut für Werkstoffkunde und Prüfung der Kunststoffe, Montanuniversität Leoben, A.
- [4] Frank, A. (2006). „Mechanische und thermomechanische Charakterisierung unterschiedlich pigmentierter Coil-Coating-Lackfilme“, Diplomarbeit, Institut für Werkstoffkunde und Prüfung der Kunststoffe, Montanuniversität Leoben, A.
- [5] Hinterberger, R. (2004). „Fotografische Vermessung und Analyse von verstreckten, bandbeschichteten Stahlblechen“, Studienarbeit, Institut für Werkstoffkunde und Prüfung der Kunststoffe, Montanuniversität Leoben, A.
- [6] Gruber D., Wallner G., Buder-Stroisznigg M. (2007). „Verfahren zur Analyse der Oberflächeneigenschaften eines Materials“, Patent Nummer AT 502 094 A1 2007-01-15, Polymer Competence Center Leoben, A.
- [7] Brock, T., Groteklaes, M., Mischke, P. (1998). „Lehrbuch der Lacktechnologie“, Curt R. Vincentz, Hannover, D.
- [8] Paar, W. (2003). „Vorlesungsskriptum Lacktechnologie“, Institut für Chemie der Kunststoffe, Montanuniversität Leoben, A.
- [9] <http://www.lsp.uni-erlangen.de/> (26.1.2007). Vorlesungsskriptum „Chemie der Polymerwerkstoffe“, Zahradnik, F.
- [10] 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.
- [11] <http://www.chemgapedia.de/vsengine/media/vsc/de/ch/9/mac/stufen/polykondensation/aminoplaste/mfharz.qif> (3.3.2007).
- [12] Schmitthenner, M. (2001). „Basic resins for coil coatings“, Degussa AG, Düsseldorf, D.
- [13] <http://www.basf-coatings.basf.de> (16.6.2005).
- [14] <http://www.ecca.de> (11.1.2007).
- [15] <http://www.coilcoatinginstitute.org/tutorials/> (3.3.2007).
- [16] 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, 233–242.
- [17] 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, 15–21.
- [18] Ueda, K., Kanai, H., Amari, T. (2002). „Formability of polyester/melamine prepainted steel sheets from rheological aspect“, Progress in Organic Coatings 45, 267–272.
- [19] [http://de.wikipedia.org/wiki/In\\_situ](http://de.wikipedia.org/wiki/In_situ) (5.2.2007).
- [20] Origin Lab Corporation, (2002). Origin Reference Version 7.
- [21] Vincent Bockaert, Digital Photography Review, Glossary, Histogram [http://www.dpreview.com/learn/?/Glossary/Digital\\_Imaging/Histogram\\_01.htm](http://www.dpreview.com/learn/?/Glossary/Digital_Imaging/Histogram_01.htm) (3.3.2007).
- [22] BYK - Gardner (1999). „The objective eye for orange peel – wave-scan plus“.
- [23] Frank, A. (2005). „Dynamisch-mechanische Analyse zur Charakterisierung des Aushärtezustandes von Lackfilmen für die Bandbeschichtung von Automobilblechen“, Studienarbeit, Institut für Werkstoffkunde und Prüfung der Kunststoffe, Montanuniversität Leoben, A.

- 
- [24] Buder-Stroisznigg, M. (2007). „Umformbare, polymerbeschichtete Bleche – Methodenentwicklung, polymerphysikalische Charakterisierung und Struktur/Eigenschafts-Beziehungen“, Dissertation, Institut für Werkstoffkunde und Prüfung der Kunststoffe, Montanuniversität Leoben, A.
- [25] Buder-Stroisznigg, M. (2007). mündliche Mitteilung, Polymer Competence Center Leoben, A.

## 7 ANHANG

Im Folgenden wird die detaillierte Vorgangsweise bei der manuellen Auswertung der Rohdaten aus den temperierten Zugversuchen erläutert. Anschließend werden der Einfluss von Probenfertigung (ungleichmäßige Probendicke, ungleichmäßige Probenqualität) und Versuchsparametern (Einfluss der Prüfgeschwindigkeit) auf die mechanischen Eigenschaften beschrieben. Im Abschnitt „Plausibilitätscheck“ findet eine Gegenüberstellung von in dieser Arbeit ermittelten Elastizitätsmodulwerten aus dem temperierten einachsigen Zugversuch mit Werten aus DMA-Analysen statt. Abschließend sind im Abschnitt „Zusammenstellung der ermittelten  $\sigma/\varepsilon$ -Diagramme“ die ermittelten  $\sigma/\varepsilon$ -Diagramme aufgelistet, wobei „Ausreißer“ berücksichtigt wurden.

### A-1 Manuelle Auswertung der Rohdaten aus den temperierten Zugversuchen

Die manuelle Auswertung wird am Beispiel der aufwändiger auszuwertenden ESE-Messung beschrieben: Zuerst wurden die Maschinenrohdaten (\*.mrd-Files) der Zugprüfung mit Hilfe der Instron Anwendersoftware „Series IX“ im Menüpunkt „Utilities“ – Unterpunkt „Display“ – in ein Standard-ASCII-File mit der Erweiterung \*.mad umgewandelt. Die \*.mad-Datenfiles wurden auf DOS-Ebene mit dem Befehl „Rename“ in \*.mt9-Files umbenannt. Die \*.mt9-Files wurden mit Hilfe des bestehenden VBA<sup>®</sup>-Makros bearbeitet. Aufgrund der starken Streuung einzelner Messpunkte war es nicht möglich, mit dem Makro alle Messdaten komplett auszuwerten. Der Abbruch des Makros erfolgte oftmals bereits nach dem Transfer der Messdaten aus dem ASCII-File in ein Excel<sup>®</sup>-Tabellenblatt und der anschließenden Umrechnung der Kraft-Weg-Daten ins SI-Einheitensystem. Danach mussten die Daten mit Hilfe der Anwenderprogramme Excel<sup>®</sup> und Origin<sup>®</sup> manuell ausgewertet werden. Die originalen Kraft- (Spaltenkopf: origKraft) und Wegdaten (Spaltenkopf: origWeg) wurden in ein neues Tabellenblatt umkopiert, um die Rohdaten sicher zu erhalten. Anschließend erfolgten eine grafische Darstellung der Daten und eine Balancierung der Kraftmessdaten mit folgender Formel:

Balancierte Kraft ( $F_{bal}$ ) = originale Kraft (origKraft) – Mittelwert der Kraftmesspunkte nach dem Bruch der Probe

Nach dem Kopieren der Daten (origWeg und  $F_{bal}$ ) ins Programm Origin<sup>®</sup> wurden die Messdaten gezeichnet und mit der Funktion „Adjacent Averaging“ geglättet. Mit dem Parameter „Number of Points“ war die Stärke der Glättung einstellbar. Bei einer hohen Anzahl von Messpunkten (ab ca. 2000) haben sich ca. 1 %, bei weniger Messpunkten eher 2-3 % der Messpunkteanzahl bewährt. Bei zu niedrigen Werten des Parameters war die Glättung zu gering; bei zu hohen Werten war zwar die Glättung besser, jedoch kam es an den Enden der Kurve zur Verfälschung der Messwerte. Sofern am Beginn der geglätteten Kurve noch ein Bereich mit geringerer Steigung vorgelagert war, der durch eine eventuell nicht ausreichende Vorspannung des Filmes zustande kam, wurde dieser entfernt. Nun wurde der Bereich des Anstieges der geglätteten Be- und Entlastungskurve gezeichnet, um im annähernd linearen Anfangsbereich der Messung einen linearen Fit ( $y=k*x+d$ ) zu berechnen. Mit Hilfe einer händisch eingezeichneten Tangente wurde der lineare Bereich ermittelt. Mit der Steigung  $k$  und dem Absolutwert  $d$  aus der Origin<sup>®</sup>-Berechnung wurde die inzwischen wieder ins Programm Excel<sup>®</sup> zurück übertragene, geglättete Messwertkurve zum Nullpunkt hin extrapoliert und in diesen entlang der x-Achse um den horizontalen Korrekturfaktor  $s_{korr}$  verschoben:

$$s_{korr} = -\frac{d}{k}$$

Daraus wurden der balancierte Weg  $s_{bal}$

$$s_{bal} = s - s_{korr}$$

und die korrigierte Einspannlänge  $l_E^{korr}$  berechnet:

$$l_E^{korr} = l_E + s_{korr}$$

Der E-Modul wurde aus der berechneten Steigung  $k$ , der korrigierten Einspannlänge  $l_E^{korr}$  und dem Probenquerschnitt  $A$  mit folgender Formel berechnet:

$$E = k \cdot \frac{l_E^{korr}}{A}$$

Aus den Kraft-Weg-Daten wurden letztlich Spannungs-Dehnungs-Daten generiert:

$$\text{Spannung } \sigma = \frac{F_{bal,geglättet}}{A}$$

$$\text{Dehnung } \varepsilon = \frac{S_{bal}}{l_E^{korr}}$$

## A-2 Einfluss von Probenfertigung und Versuchsparametern

### A-2.1 Ungleichmäßige Probendicke

Bei einigen Proben wurden erhebliche Dickenabweichungen entlang der Probe festgestellt. Da der Mittelwert aus drei Messungen genommen wird, kann dies zu starken Abweichungen der Steigung der  $\sigma/\varepsilon$ -Kurve führen, was sich auf alle ermittelten Werte (E-Modul, maximale Spannung, ESE) auswirkt. In Abb. A-2.1 und Abb. A-2.2 ist die Auswirkung der Dickenschwankung exemplarisch dargestellt. Bei der Auswahl von repräsentativen Kurven für den Ergebnisteil der Arbeit wurden jeweils Kurven mit den geringsten Dickenunterschieden innerhalb der Versuchsreihe herangezogen.

**Tabelle A 2.1:** Dickenmessungen vor der Zugprüfung an den ausgeschnittenen Lackfilmproben CQ33-176D

Lack-/Filmnummer	Symbol	Dickenmesswerte [ $\mu\text{m}$ ]			Mittelwert [ $\mu\text{m}$ ]
CQ33-176D / 154		27	24	26	26
CQ33-176D / 154		26	34	36	<b>32</b>
CQ33-176D / 154		22	24	24	23
CQ33-176D / 154		39	31	32	<b>34</b>
CQ33-176D / 154		23	23	23	23

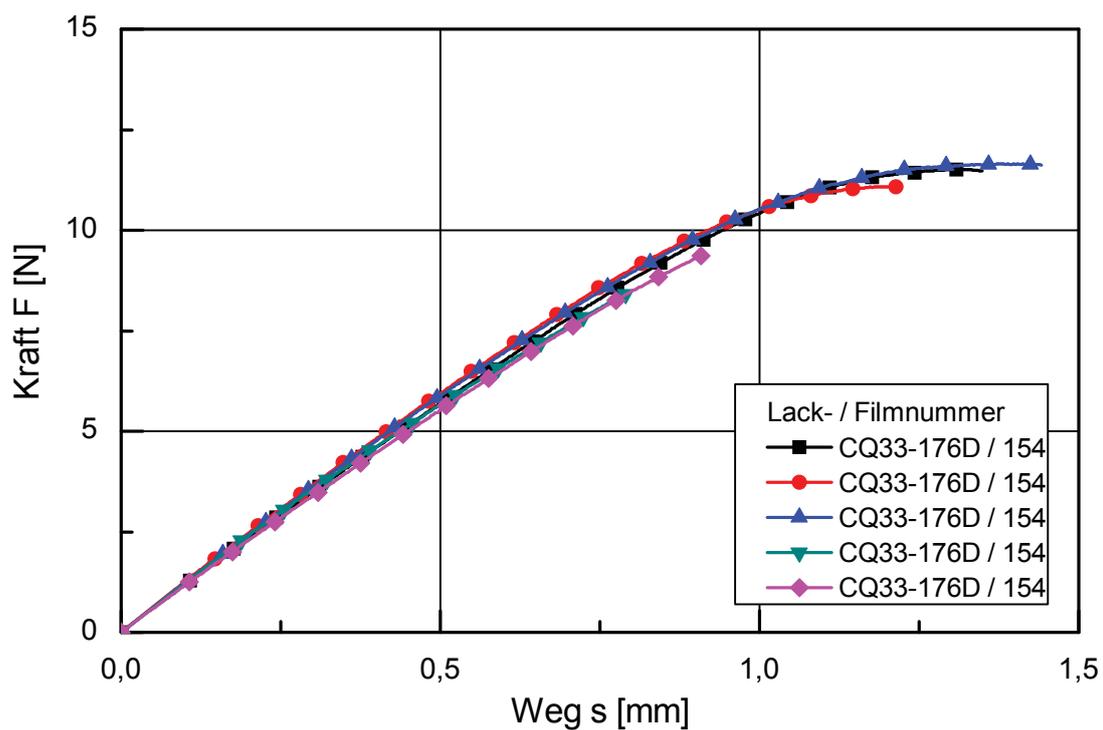


Abb. A-2.1: Kraft-Weg-Diagramm der Probe CQ33-176D bei Raumtemperatur

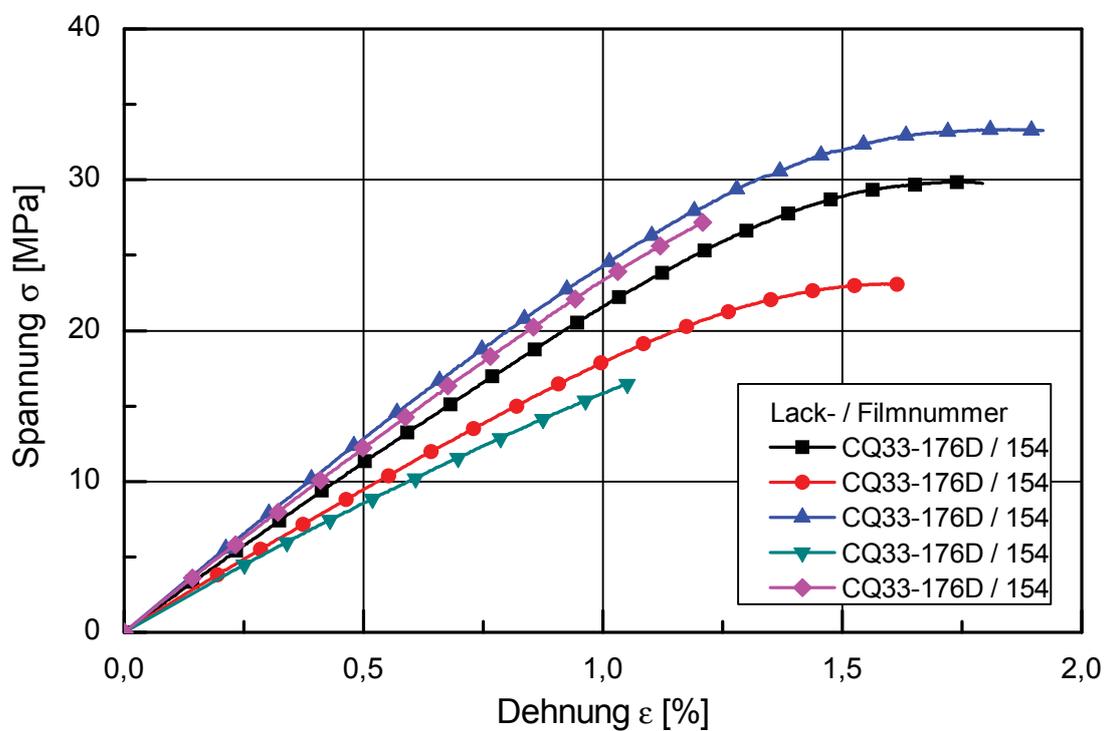


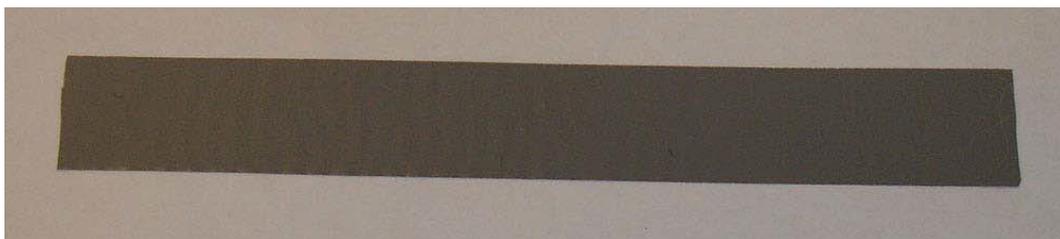
Abb. A-2.2: Spannungs-Dehnungs-Diagramm der Probe CQ33-176D bei Raumtemperatur

### A-2.2 Ungleichmäßige Probenqualität

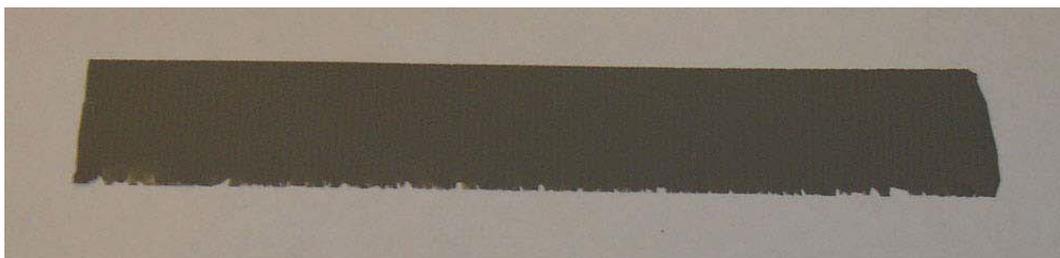
Wie in Abb. 3.2 beschrieben, gab es vereinzelt Probleme mit spröden Lackfilmproben. Im jeweils ersten Drittel der fast DIN-A4 großen freien Lackfilme waren die Proben mit glatter Schnittkante fertigbar. Die Qualität der Schnittkante verschlechterte sich jedoch, je näher man dem unteren Drittel der Probe kam. Es bildete sich eine sägezahnartige Schnittkante aus. Diese Proben waren nicht mehr prüfbar.

Zuerst wurde vermutet, dass es aufgrund ungleichmäßiger Pigmentverteilung in Rakelrichtung zu diesem Phänomen kam. Dichtemessungen bestätigten diese Vermutung jedoch nicht. Letztlich ergab sich, dass ein Temperaturgradient im Laborofen der Voestalpine zu positionsabhängigen Aushärtegraden (d.h. Aushärtegrade abhängig von der Positionierung des zu vernetzenden Films im Ofen) führte.

Lackfilm „Startdrittel“ (glatte Schnittkante)



Lackfilm „Mitte“ (teilweise zerklüftete Schnittkante)



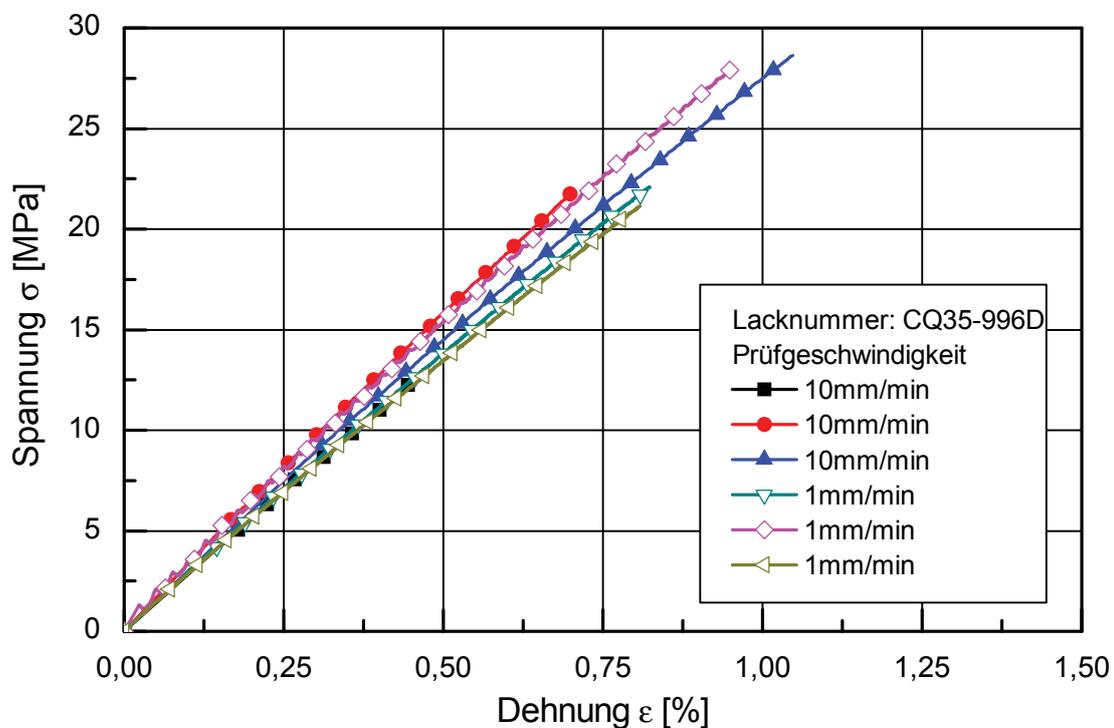
Lackfilm „Enddrittel“ (zerklüftete Schnittkante)



**Abb. A-2.3:** Problem, das vereinzelt bei spröden PUR-Primerfilmproben (als Beispiel CQ35-994D) auftrat

### A-2.3 Einfluss der Prüfgeschwindigkeit

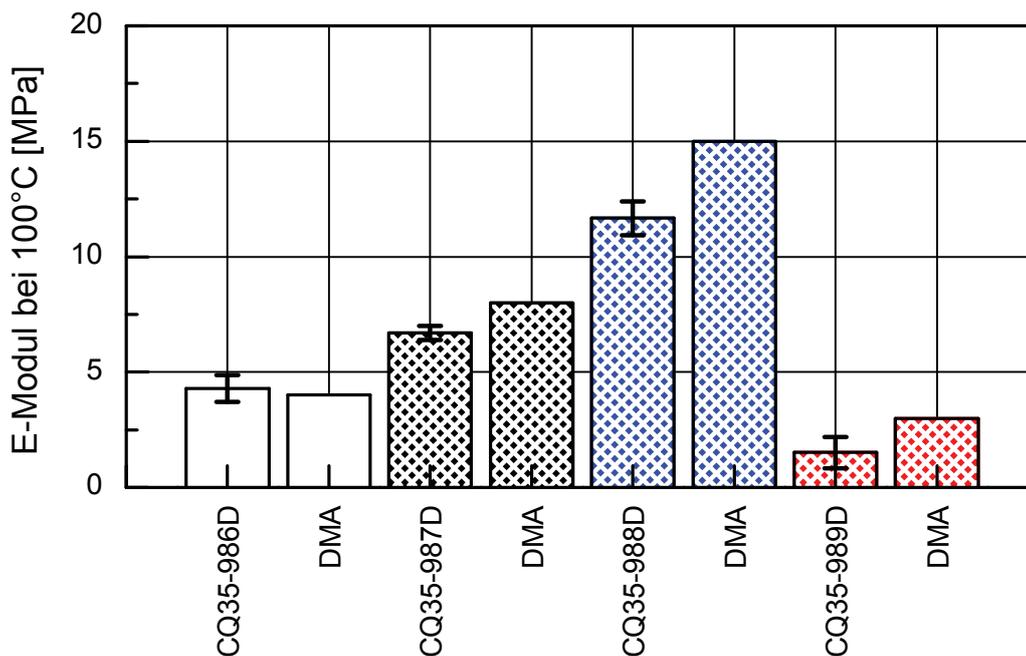
Ein Einfluss der Prüfgeschwindigkeit (1 mm/min und 10 mm/min) war bei den untersuchten Lackfilmen praktisch nicht feststellbar (s. Abb. A-2.4).



**Abb. A-2.4:** Spannungs-Dehnungs-Diagramm der Probe CQ35-996D bei Raumtemperatur gemessen mit unterschiedlichen Prüfgeschwindigkeiten

### A-3 Plausibilitätscheck

Um die Plausibilität der gemessenen E-Modul-Werte zu überprüfen, wurden – im Rahmen des übergeordneten K<sub>plus</sub>-Projekts durchgeführte – DMA-Messungen zum Quervergleich herangezogen. Abb. A-3.5 zeigt eine gute Übereinstimmung von Elastizitätsmodulwerten bei 100 °C, die im uniaxialen Zugversuch bzw. mittels DMA-Analyse bestimmt wurden.



**Abb. A-3.5:** Elastizitätsmodul aus dem uniaxialen Zugversuch im Vergleich zu Werten aus einer DMA-Analyse derselben kreuzpigmentierten Klarlackproben, gemessen bei jeweils 100 °C

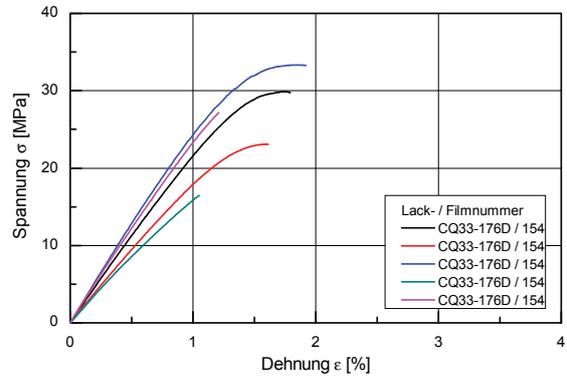
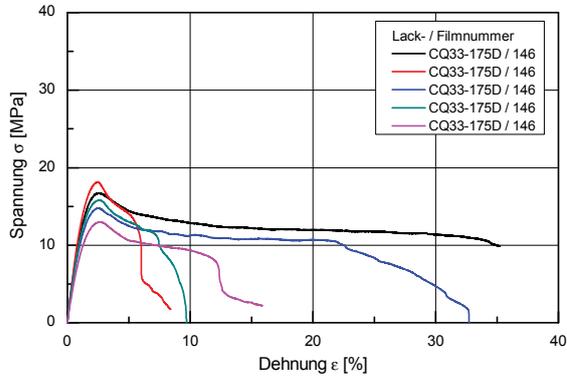
### A-4 Zusammenstellung der ermittelten $\sigma/\epsilon$ -Diagramme

Da aufgrund der hohen Streuung der Einzelzugversuche im Ergebnisteil nur ausgewählte charakteristische Kurven zur Interpretation herangezogen wurden, sind im Folgenden der Vollständigkeit halber alle Spannungs-Dehnungs-Diagramme abgebildet.

### A-4.1 Zugversuche bei Raumtemperatur

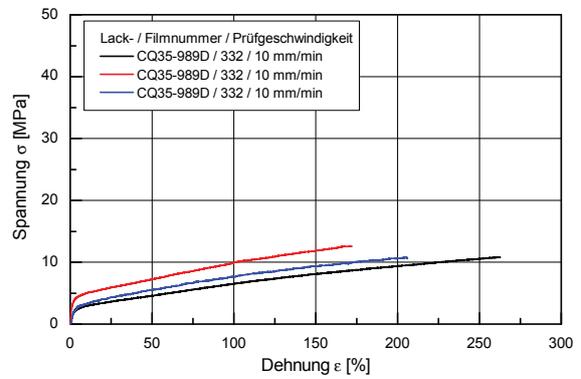
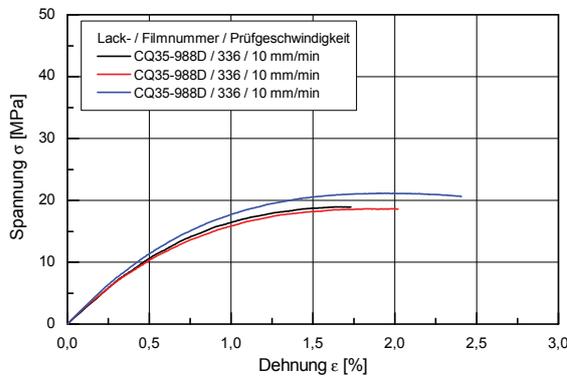
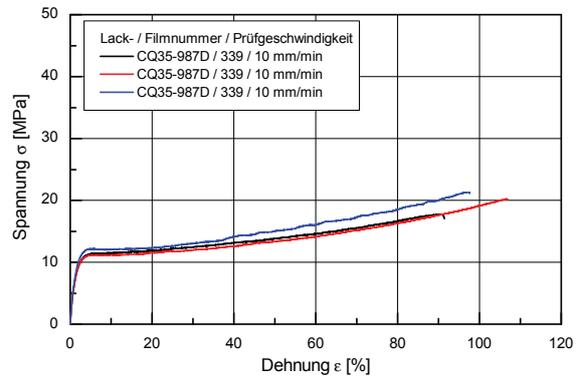
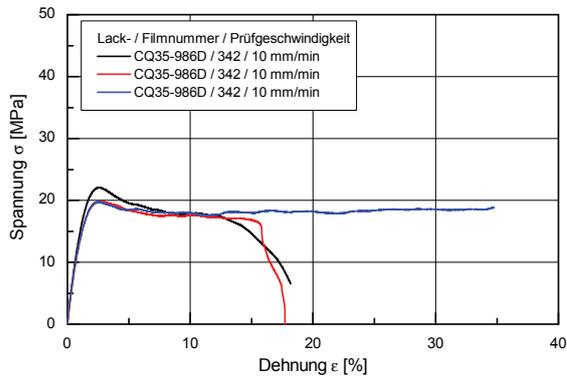
#### A-4.1.1 Modellklarlackfilme

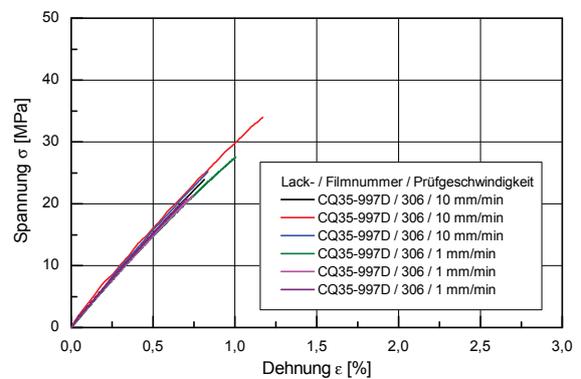
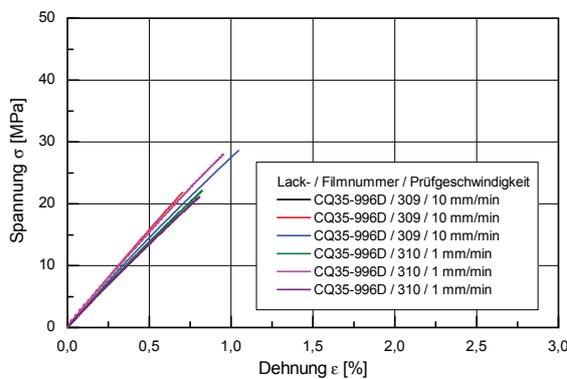
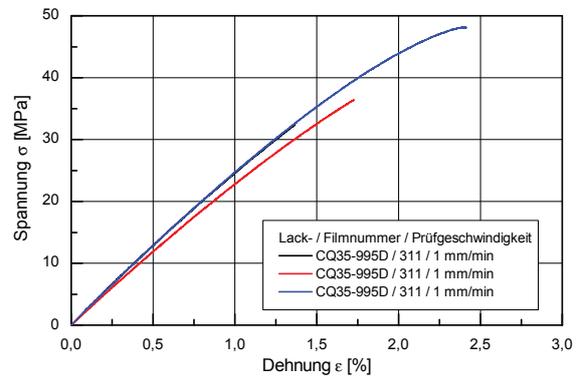
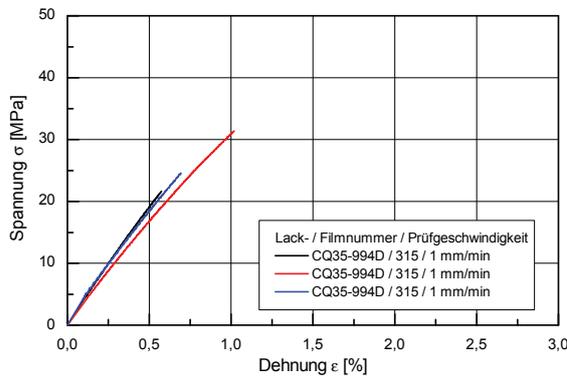
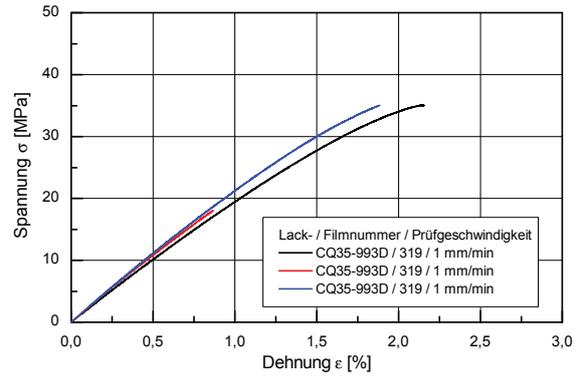
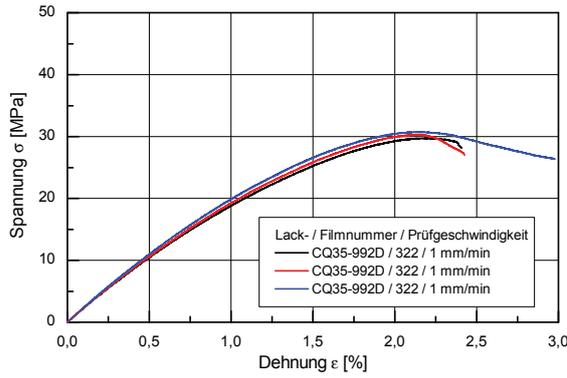
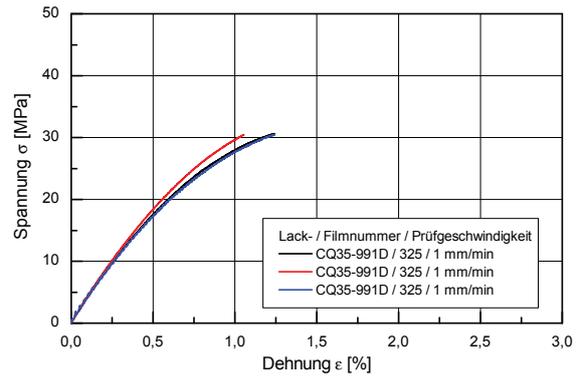
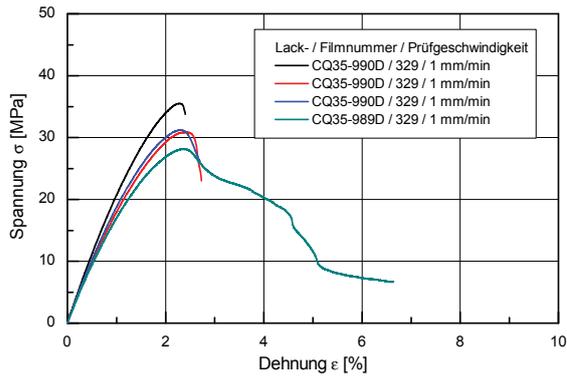
Prüfgeschwindigkeit: 10 mm/min



#### A-4.1.2 Kreuzpigmentierte Lackfilme

Prüfgeschwindigkeit: siehe Legende



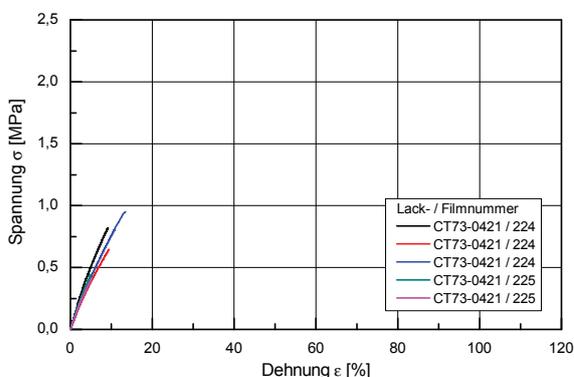


### A-4.2 Zugversuche bei 100 °C

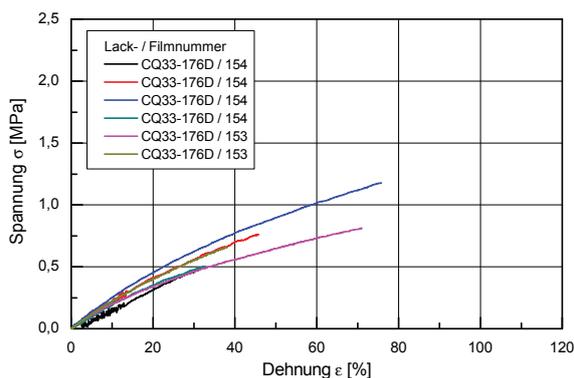
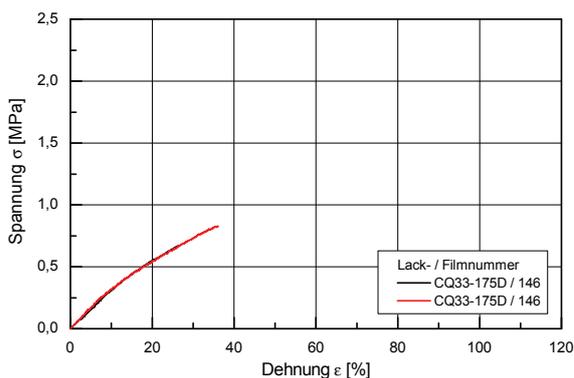
Bei einigen Proben war es nicht möglich, drei Kurven aufzunehmen, da beispielsweise die Einspannung sehr schwierig war und für einen Messwert manchmal bis zu 10 Proben beim Einspannversuch erforderlich waren. Zudem waren oftmals Probendefekte (Löcher in den Proben, Risse in der Probe, sägezahnartige Schnittfläche) feststellbar.

Prüfgeschwindigkeit: 10 mm/min

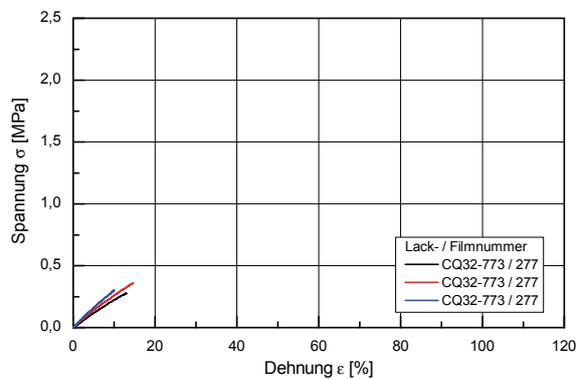
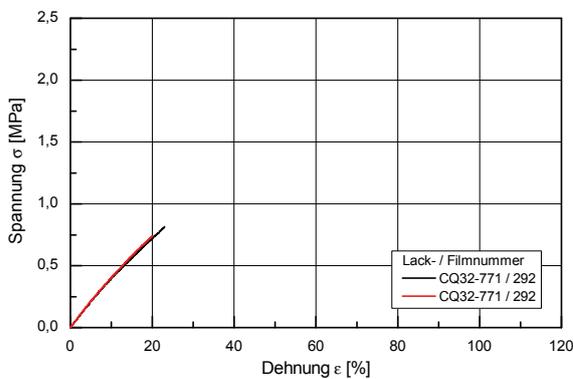
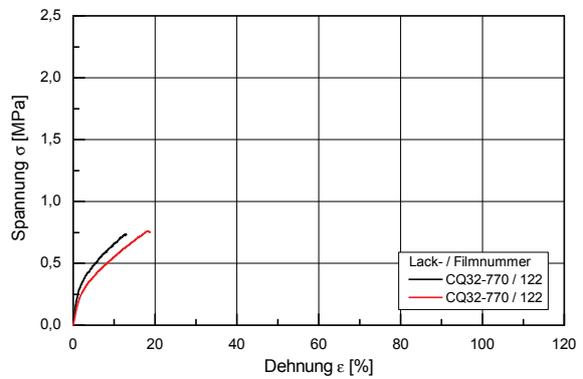
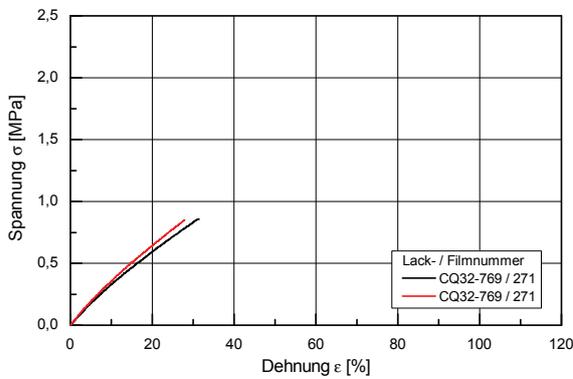
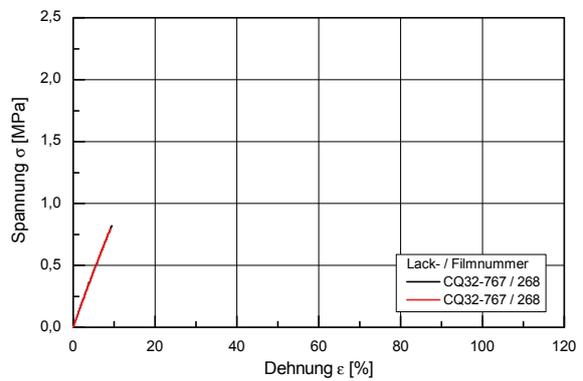
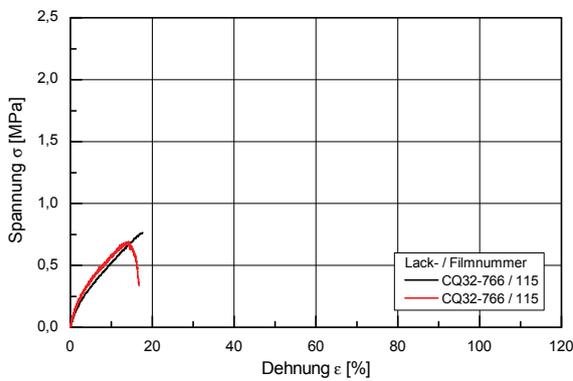
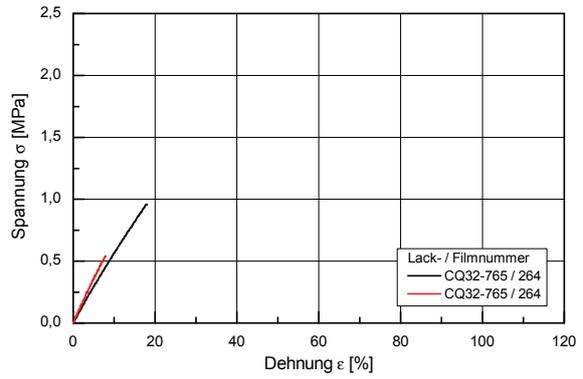
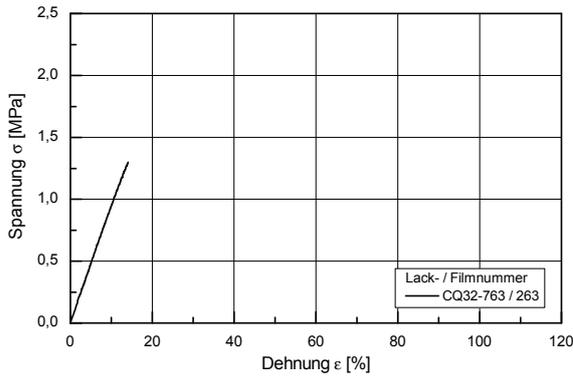
#### A-4.2.1 Standardklarlackfilm



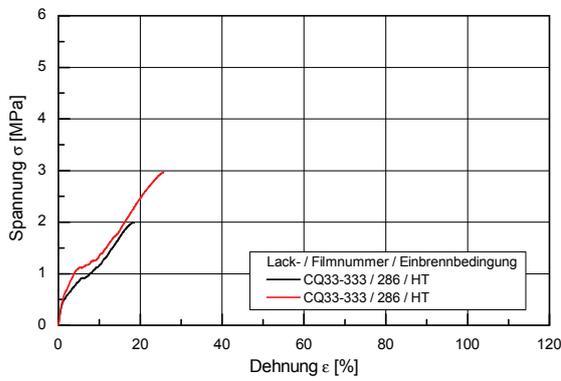
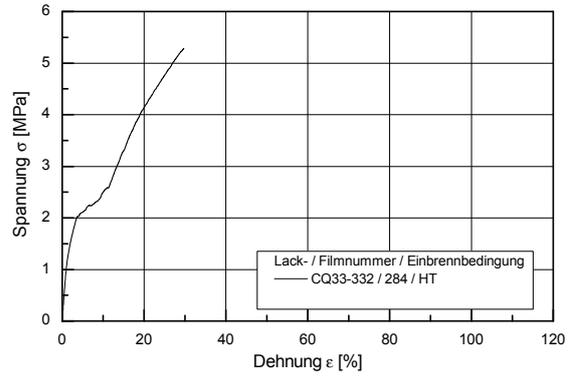
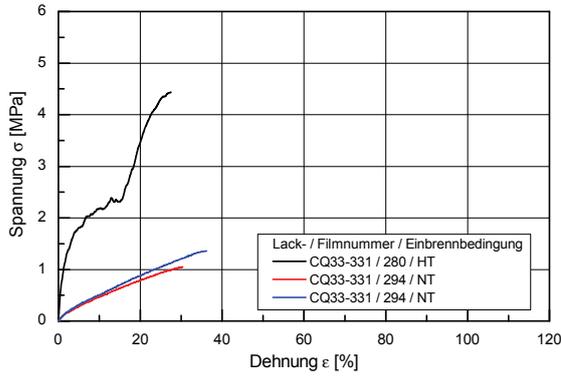
#### A-4.2.2 Modellklarlackfilme



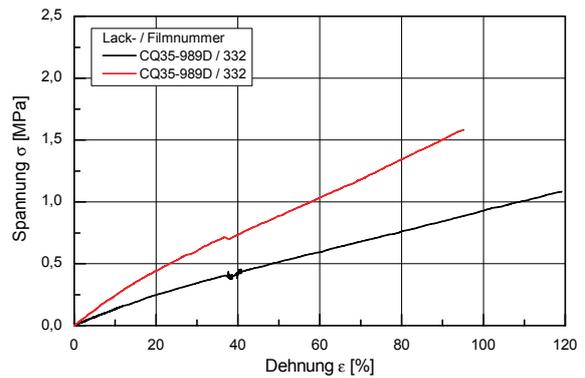
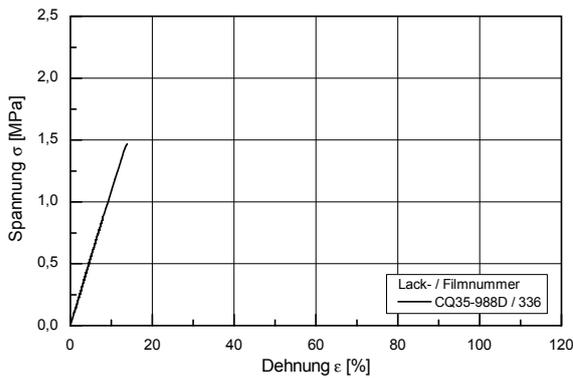
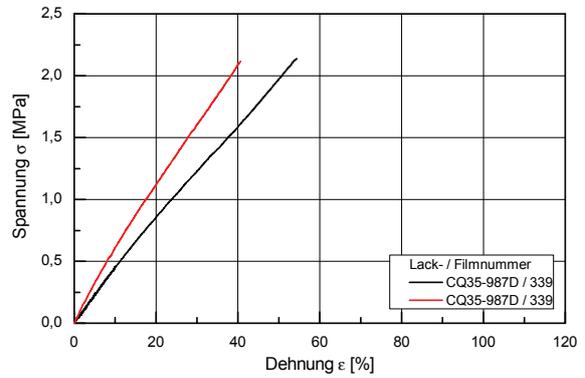
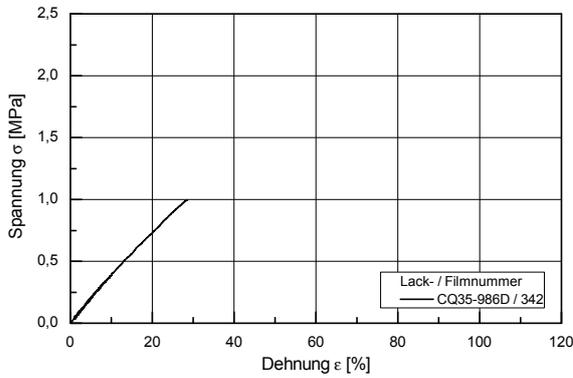
**A-4.2.3 Klarlackfilme**

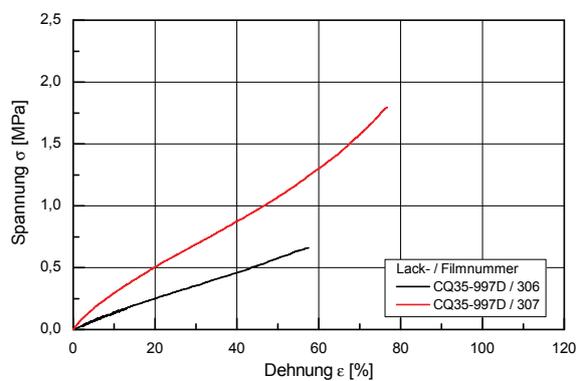
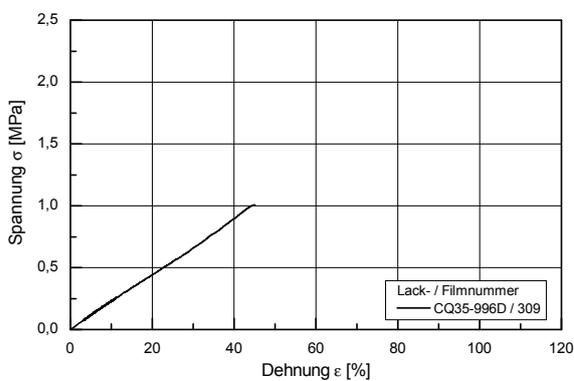
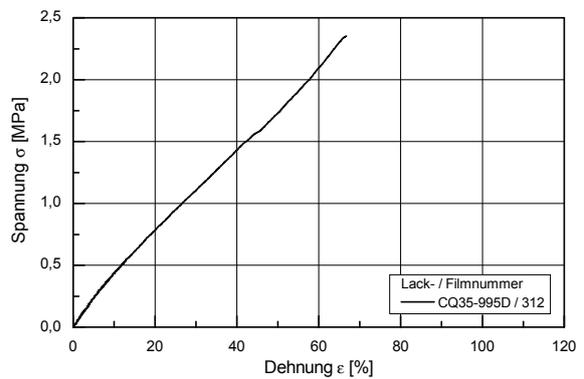
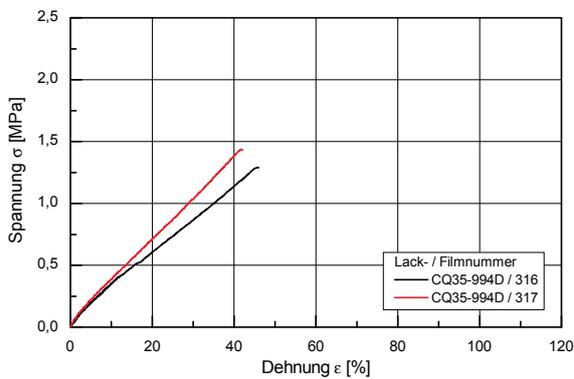
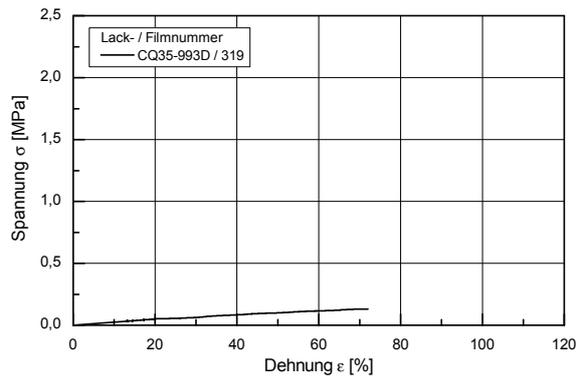
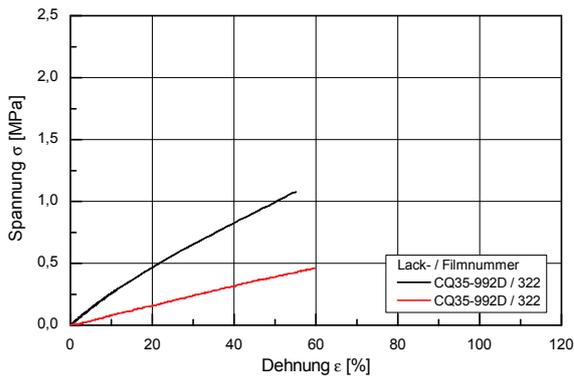
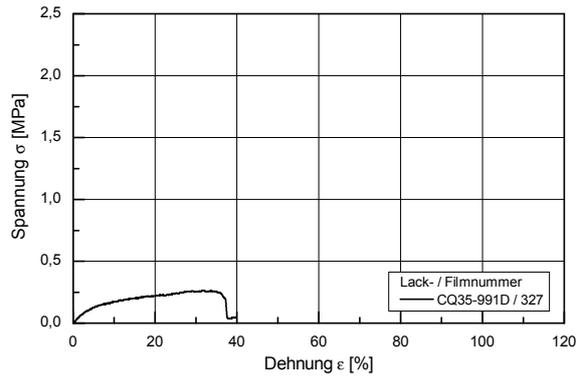
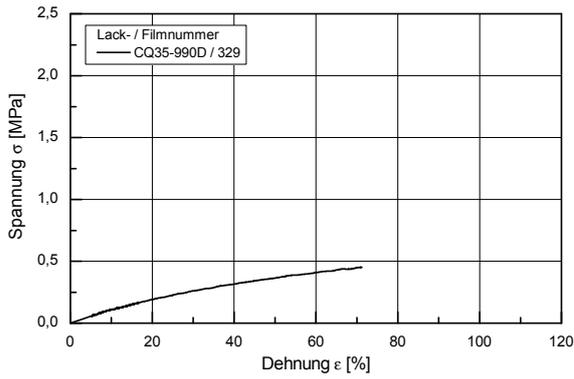


**A-4.2.4 Klarlacke-Blend-Filme**



**A-4.2.5 Kreuzpigmentierte Lackfilme**

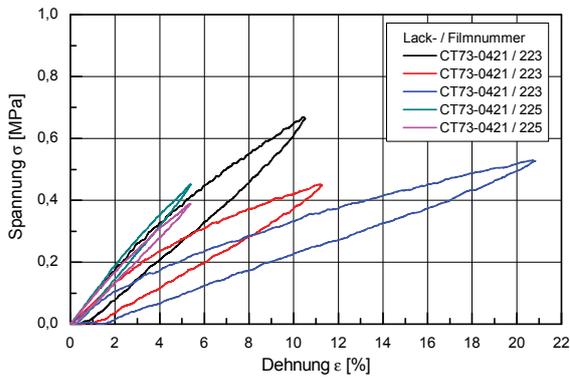




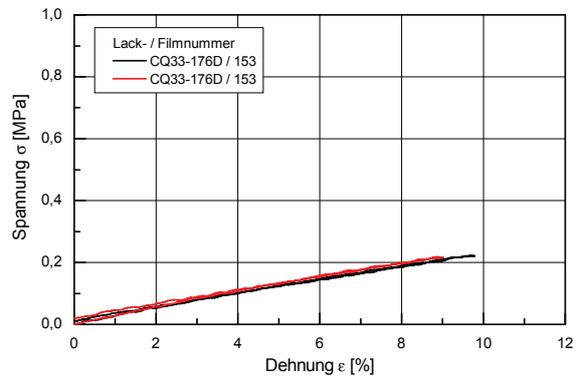
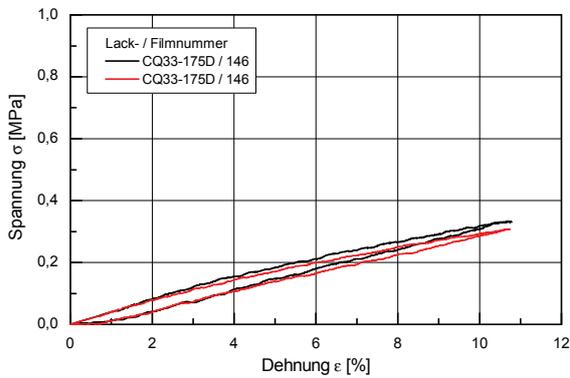
### A-4.3 Be- und Entlastungsversuche bei 100 °C

Prüfgeschwindigkeit: 10 mm/min

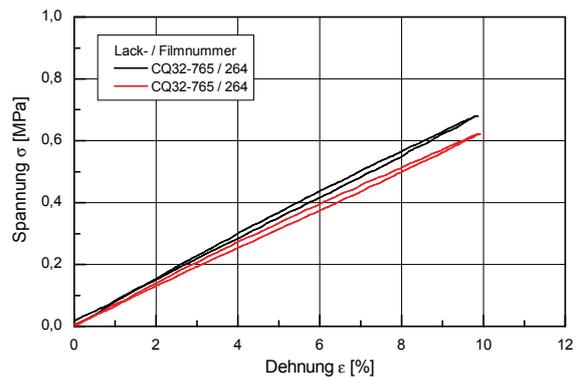
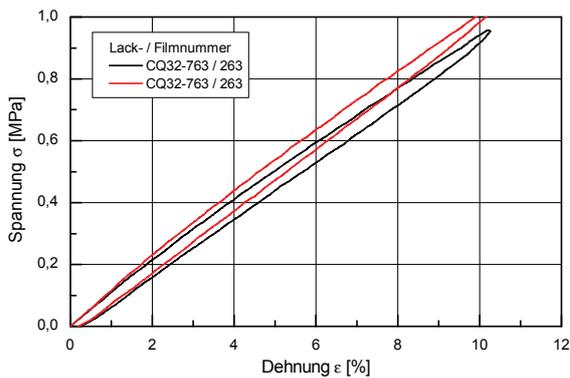
#### A-4.3.1 Standardklarlackfilm

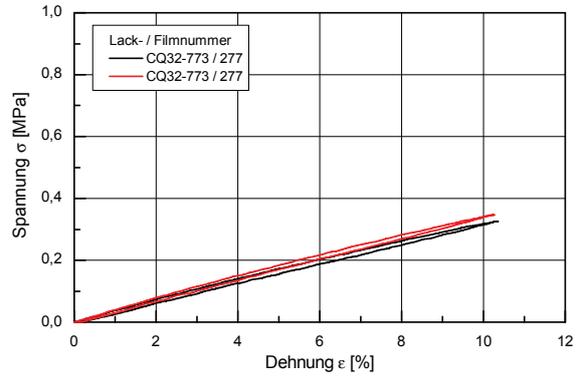
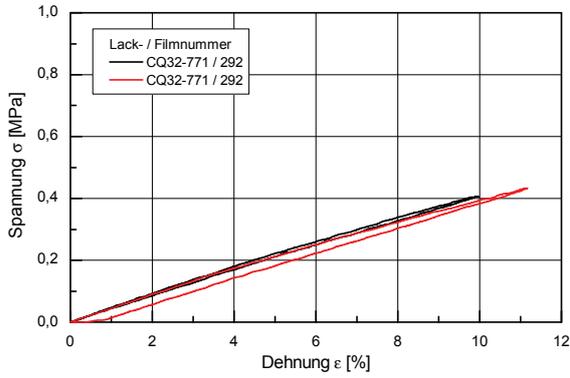
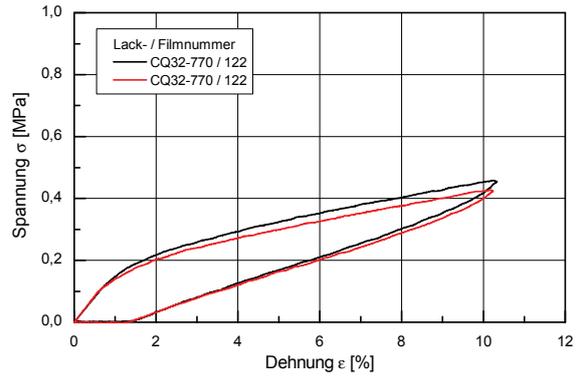
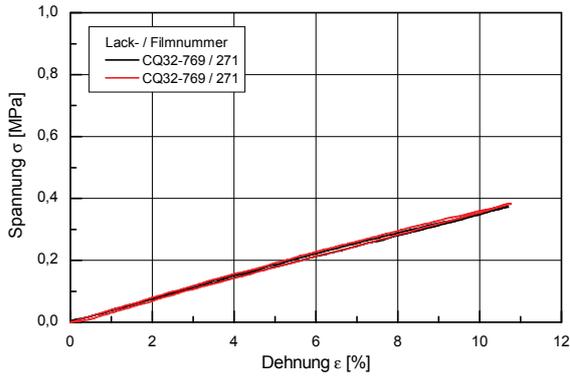
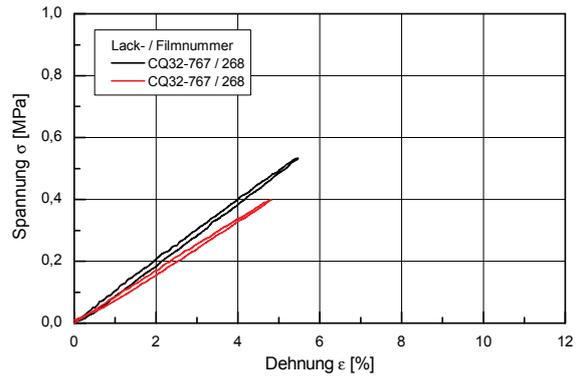
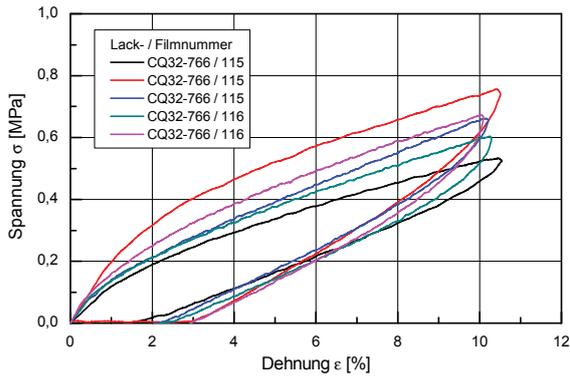


#### A-4.3.2 Modellklarlackfilme

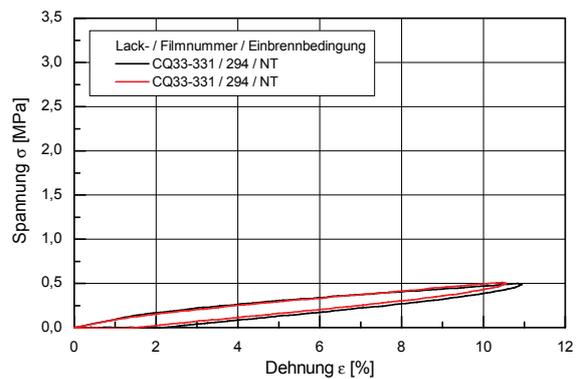
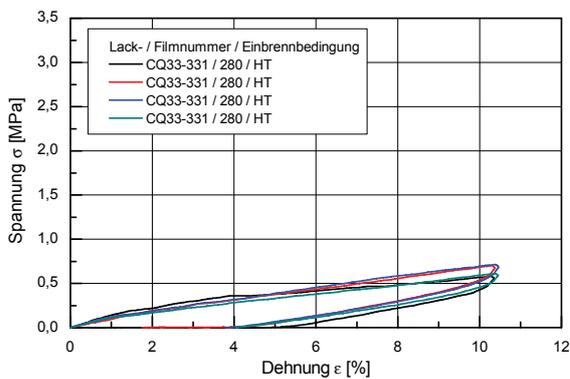


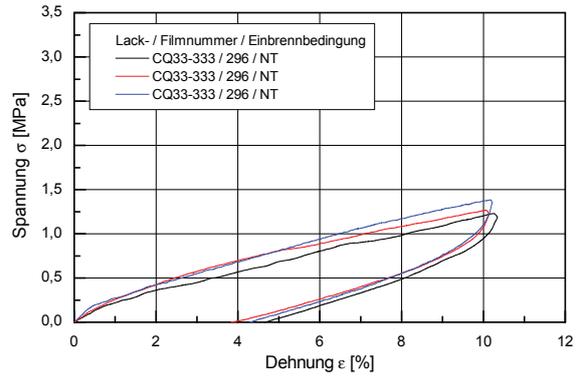
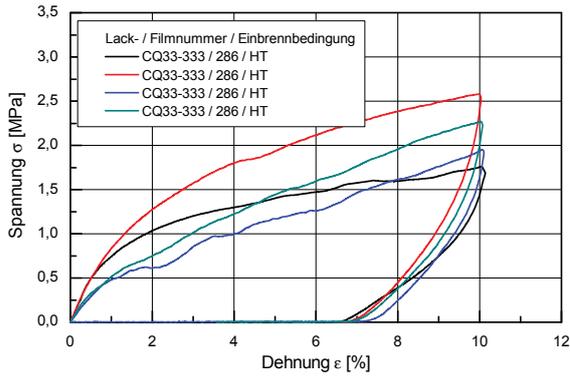
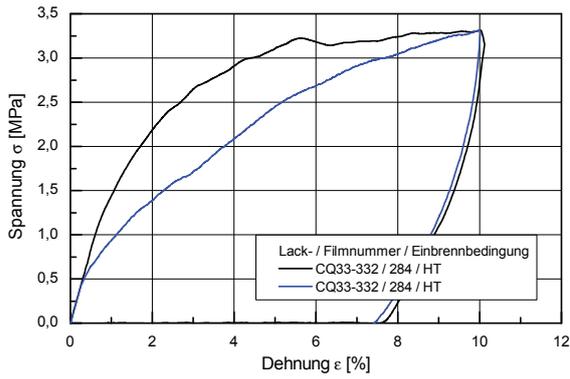
#### A-4.3.3 Klarlackfilme



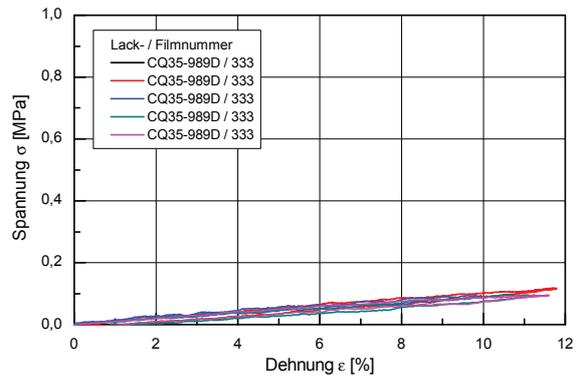
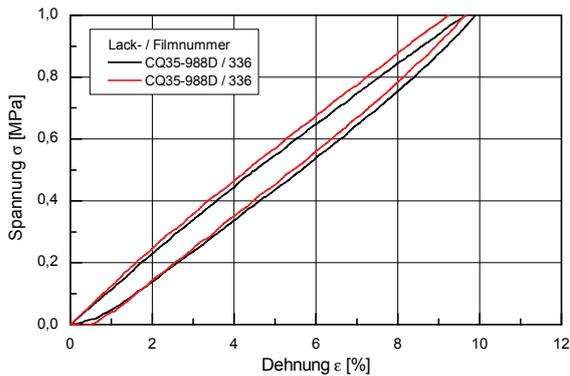
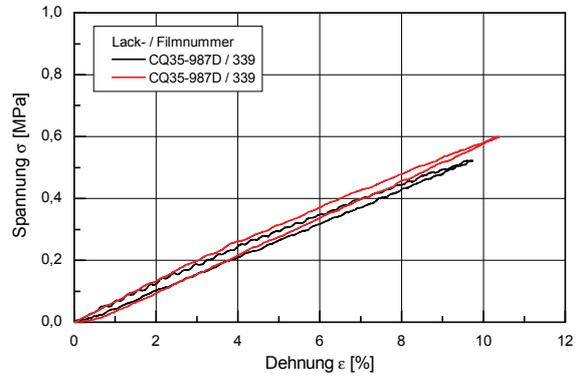
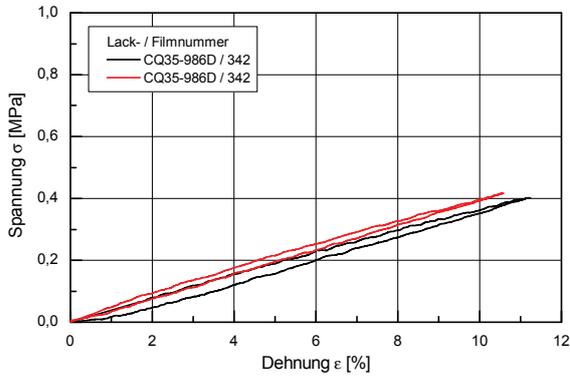


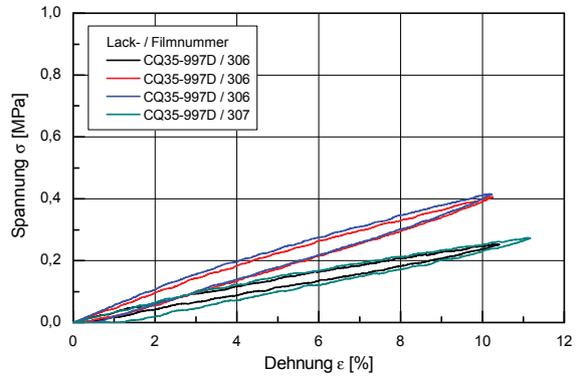
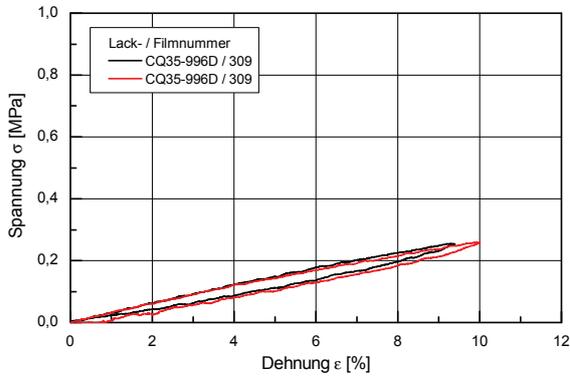
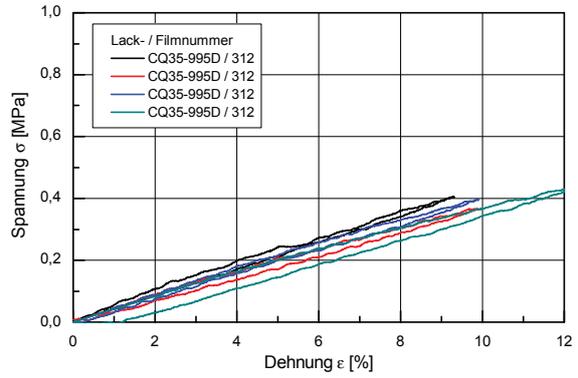
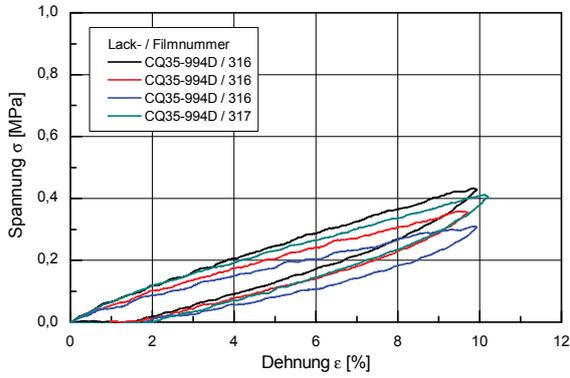
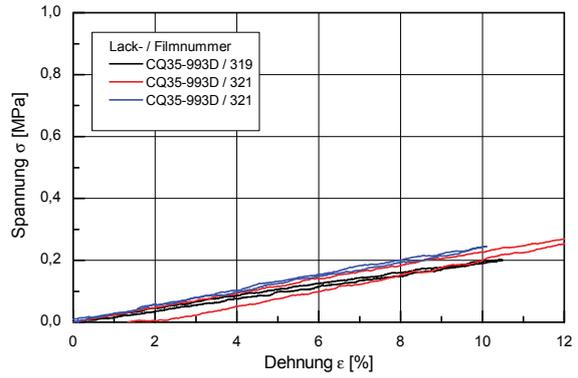
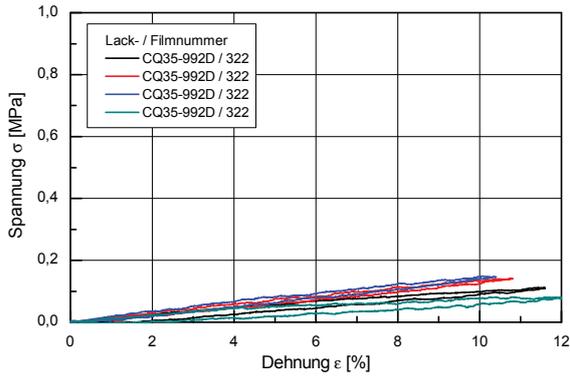
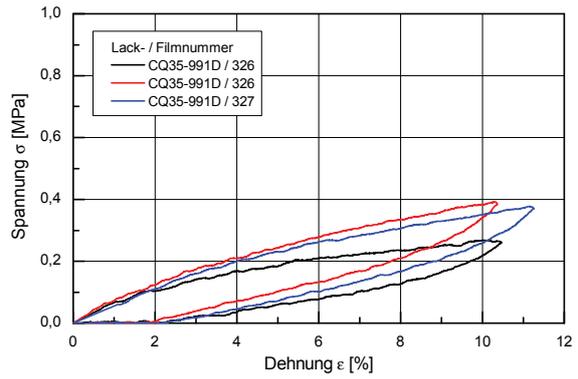
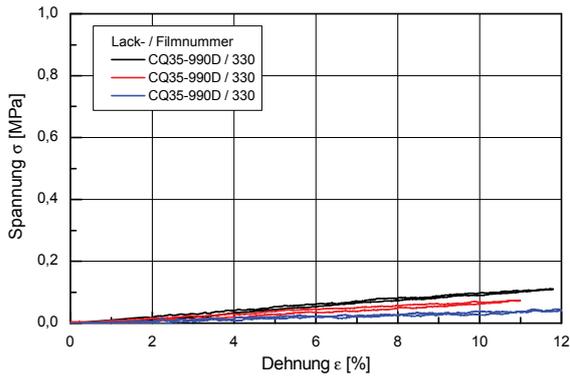
### A-4.3.4 Klarlack-Blend-Filme





### A-4.3.5 Kreuzpigmentierte Lackfilme





## A-4.3.6 Zweischicht-Lackfilme

