

Wissen, wie es fließt

Fabian Seeler und Oliver Tiedje, Farbe und Lack 125 (2019), Nr. 7, S. 50-56, ISSN: 0014-7699

Verlauf: Ein neuer Mess- und Auswerteablauf zeigt den Zusammenhang zwischen Lackeigenschaften und Verlaufsverhalten. Dies gilt nicht nur für einfache Modelllacke, sondern auch für handelsübliche Lacke mit komplexem Fließverhalten.

Der Lackfilmverlauf zählt zu den wichtigen Kriterien bei der Bewertung der Beschichtungsqualität. Bei unvollständigem Verlauf weist die Lackschichtoberfläche nach der Trocknung eine mehr oder weniger starke „Orangenhautstruktur“ auf, die gespiegelte Objekte verschwommen erscheinen lässt. Die Welligkeit der Lackoberfläche ist bei vielen Produkten verkaufsentscheidend, da Kunden – oft unbewusst – von der offensichtlichen Oberflächenqualität auf die weniger offensichtliche technische Qualität des Produktes schließen. Für einen hochwertigen visuellen Eindruck sind neben den absoluten Höhenunterschieden zwischen Bergen und Tälern der Filmoberfläche die jeweiligen Anteile kurz-, mittel- und langwelliger Strukturen an der Welligkeit entscheidend.

Daneben hat das Verlaufsverhalten von Lacken auch eine technische Bedeutung. So setzt z. B. eine durch Kantenflucht ausgedünnte Lackschicht die Beständigkeit des Produktes gegen Korrosion lokal herab. Bei Produkten mit kleinteilig gegliederter Oberfläche wie Scheinwerferreflektoren und Gewinden wird durch einen welligen Lackfilm die geometrische Struktur verändert.

Vorteile von Verlaufssimulationen

Bisher wird der Verlauf rein empirisch in personal-, zeit- und energieaufwändigen Lackierversuchen nach dem Try-and-error-Prinzip optimiert. Das Verlaufsverhalten kann mithilfe von neuartigen numerischen Simulationsprogrammen auch aus gemessenen Lackeigenschaften berechnet werden. Die Simulationen helfen Lackrohstoffherstellern, Lackherstellern und Lackverarbeitern, die Aufgabe „Verlaufsverbesserung“ zu beschleunigen und so Entwicklungskosten zu sparen:

1. Vorhersage: Es lassen sich Unterschiede im Verlaufsverhalten zwischen verschiedenen Rezepturvarianten ohne Lackierversuche vorhersagen.
2. Verständnis: In Lackierversuchen erhaltene Verlaufsergebnisse können mit dem rheologischen Profil begründet werden. Es wird erkennbar, welchen Anteil einzelne physikalische Einflüsse wie die thixotrope Strukturholung, Verdunstung und Oberflächenspannung jeweils auf das Verlaufsverhalten haben.
3. Verbesserung: Es lässt sich ableiten, wie die rheologischen Eigenschaften verändert werden müssen, um die Oberflächenstruktur einer gewünschten Struktur anzunähern. Insbesondere können die Simulationen im Gegensatz zu Lackierversuchen zeigen, wie sich der Anteil kurz-, mittel- und langwelliger Strukturen an der Filmwelligkeit gezielt verändern lässt.
4. Fehlerbehebung: Es können die Ursachen von Verlaufsstörungen aufgedeckt werden. Substrat-, Prozess- (z. B. Luftströmungen, Abdunstzeiten, Zerstäubungsfeinheit) und Materialeinfluss (Rheologie, Oberflächenspannung, Marangoni-Effekt) können unterschieden und entsprechende Abhilfemaßnahmen definiert werden.
5. Qualitätssicherung: Es werden genau diejenigen Materialeigenschaften gemessen, die tatsächlich verlaufsrelevant sind.

Experimentelles und numerisches Vorgehen

Als Eingangsgrößen für die Verlaufssimulationen wurden bestimmt:

- Oberflächenspannung mittels Stempelmethode
- die rheologischen Eigenschaften mittels Rotationsrheometer mit Kegel-Platte-Geometrie, 2° Kegelwinkel, 50 mm Kegeldurchmesser und Lösemittelfalle
- ggf. die Verdunstungsgeschwindigkeit mittels Massenabnahme oder profilometrisch bestimmter Schichtdickenabnahme auf lackierten Blechen

Das Verlaufsverhalten wurde numerisch mit Simulationsprogrammen aus diesen Eingangsgrößen berechnet. Mit einem optischen Profilometer wurde die Einebnung welliger Flüssigkeitsfilme experimentell beobachtet. Durch den Vergleich von gemessenem und simuliertem Verlaufsverhalten konnten die rheologischen Messabläufe und Rechenmodelle validiert und angepasst werden. Die Komplexität wurde dabei von newtonschen Modellflüssigkeiten über Lacke mit einfachem Fließverhalten zu handelsüblichen Lacken mit komplexem Fließverhalten gesteigert.

Konventionelle rheologische Messungen für Verlaufsvorhersagen ungeeignet

Unter den Lackeigenschaften hat das rheologische Verhalten den größten Einfluss auf den Verlauf [1]. Für die Verlaufsvorhersage newtonscher Öle, Bindemittel und Lacke erwiesen sich mit dem Rheometer aufgenommene Viskositätskurven und aus der Literatur bekannte Verlaufsmodelle nach *Orchard* [2] und *Eres et al.* [3] als geeignet (Abb. 1).

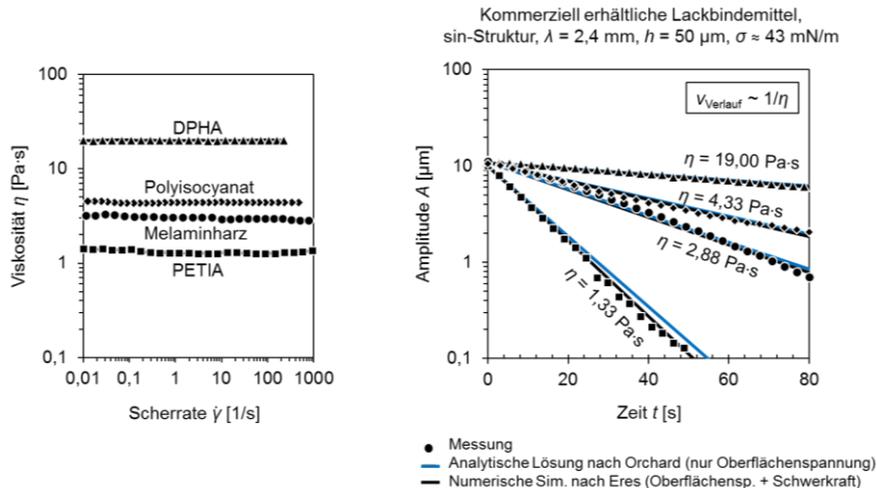


Abb. 1: Viskositätskurven newtonscher Lackbindemittel (links), Vergleich zwischen der gemessenen und der berechneten Amplitudenabnahme sinusförmig strukturierter waagerechter Filme aus diesen Lackbindemitteln (rechts)

Die meisten handelsüblichen Lacke werden nicht newtonsch, sondern scherverdünnend und thixotrop eingestellt: Während der Lackapplikation, z. B. mit einem Zerstäuber oder Pinsel, wird die innere Struktur des Lackes durch starke Scherung zerstört. Nach der Applikation kann sich die innere Struktur im verlaufenden Film unter schwacher Scherung wieder erholen. Dieses Erholungsverhalten wird heute üblicherweise mit Sprungversuchen im Rotationsrheometer charakterisiert [4]. Dabei repräsentiert eine rotierend gemessene Hochscherphase die Lackapplikation. Eine darauf folgende Erholungsphase bei geringer Scherung soll das Verhalten während des Verlaufens charakterisieren. In dieser Phase kann entweder rotierend der Anstieg der Viskosität η oder oszillierend der Anstieg der Moduln Speichermodul G' und Verlustmodul G'' gemessen werden (Abb. 2).

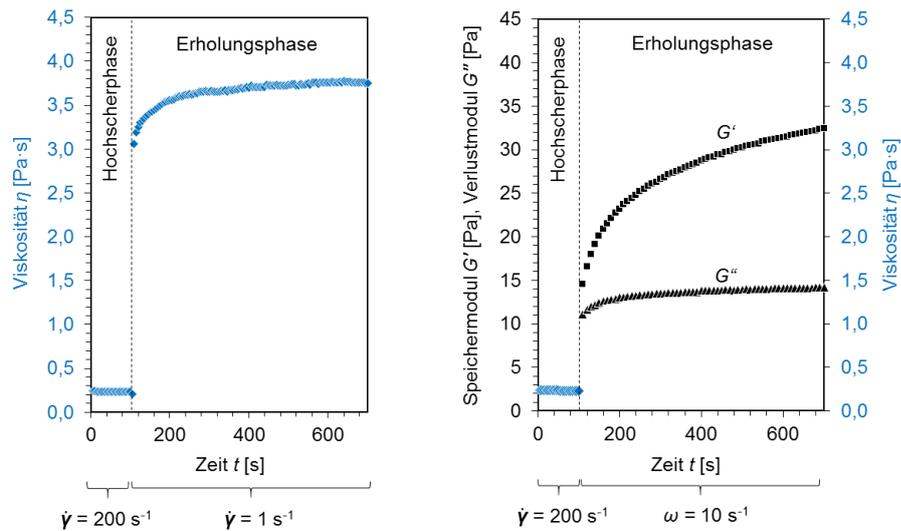


Abb. 2: Konventionelle Sprungversuche im Rotationsrheometer am Beispiel eines thixotropen Automobilbasislacks

Wie Abb. 3 am Beispiel eines Automobilbasislacks verdeutlicht, sind diese konventionellen Versuche nicht geeignet, um Aussagen über das zu erwartende Verlaufsverhalten handelsüblicher thixotroper Lacke zu treffen: Sprungversuche mit rotierender Erholungsphase überschätzen das Einebnungsvermögen dieses Lackes massiv (a), während die bisher übliche Interpretation von Sprungversuchen mit oszillierender Erholungsphase praktisch keine Einebnung vorhersagt (b), da sie dem Lack schon unmittelbar nach dem Auftrag gelartigen Charakter zuschreibt.

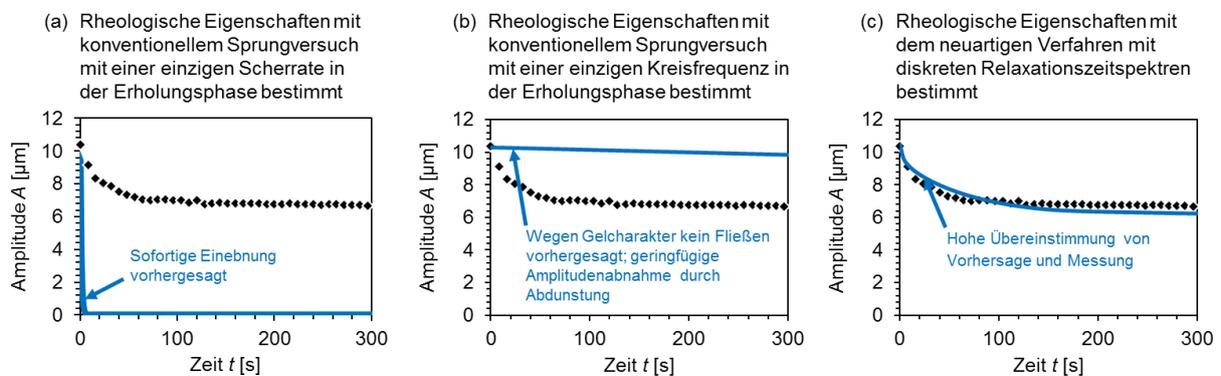


Abb. 3: Vergleich zwischen gemessener (Punkte) und berechneter Amplitudenabnahme (Linien) sinusförmig strukturierter waagerechter Filme des Automobilbasislacks mit 2 mm Strukturwellenlänge; Eingangsdaten für die Rechnung waren unterschiedliche Versuchsabläufe im Rheometer

Die Abweichung kann damit begründet werden, dass konventionelle Sprungversuche nur einen kleinen Ausschnitt aus dem Materialverhalten zeigen. Die meisten handelsüblichen Lacke verhalten sich beim Verlaufen gleichzeitig thixotrop und viskoelastisch: Die thixotrope Zeitskala entscheidet darüber, wie schnell sich die innere Struktur nach der Lackapplikation erholt. Die viskoelastische Zeitskala entscheidet abhängig von der Wellenlänge der Filmoberfläche darüber, ob die zu einem Verlaufszeitpunkt vorliegende innere Struktur eher flüssigkeitsartig (wie Wasser, Honig oder Öle) oder eher festkörperartig (wie Wackelpudding) auf das Einebnungsbestreben des Films reagiert (Abb. 4) – oder aber viskoelastisch (wie Zahnpasta).

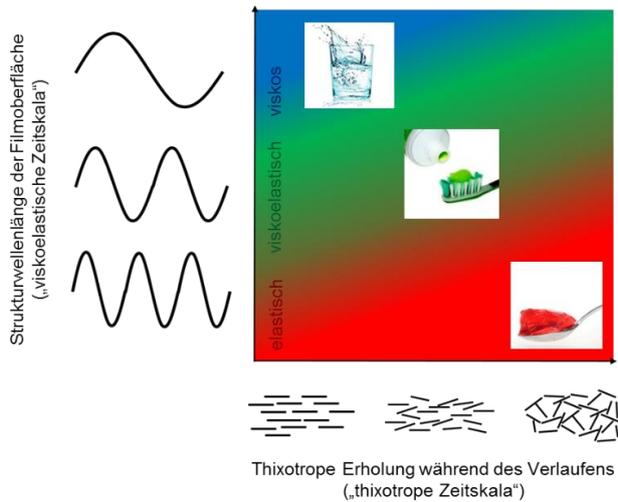


Abb. 4: Thixotrop-viskoelastisches Verhalten beim Verlaufen

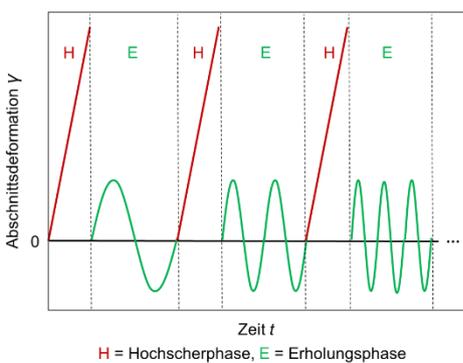
Neuartiger Mess- und Auswerteablauf

Für die Verlaufscharakterisierung handelsüblicher Lacke mussten zwei Hürden überwunden werden:

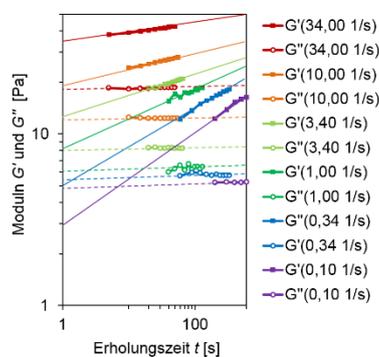
1. Messtechnischer Teil: Das viskoelastische Verhalten musste im Rheometer erholungszeit- und frequenzabhängig erfasst werden.
2. Mathematischer Teil: Es musste eine Möglichkeit gefunden werden, gemessenes, zeitlich veränderliches viskoelastisches Verhalten mathematisch so zu beschreiben, dass es für Verlaufsrechnungen nutzbar wird.

Die messtechnische Hürde wurde überwunden, indem die Proben im Rheometer mit einer Sprungversuchsserie aus abwechselnden rotierenden Hochscherphasen und oszillierenden Erholungsphasen bei jeweils unterschiedlichen Kreisfrequenzen geschert wurden (Abb. 5). Aus den so gewonnenen Daten ließen sich experimentell nicht direkt zugängliche Frequenztests für definierte Verlaufszeitpunkte konstruieren [5].

Sprungversuchsserie: Schematische Deformationshistorie



Sprungversuchsserie: Überlagerte Darstellung der Modul-Erholung mit Anpassungsfunktionen zur Interpolation/Extrapolation



Erholungszeitabhängige Frequenztests mit Anpassung von diskreten Relaxationszeitspektren

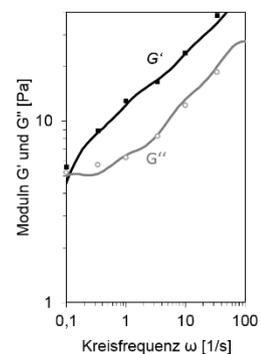


Abb. 5. Konstruktion von erholungszeitabhängigen Frequenztests aus einer Sprungversuchsserie

Die mathematische Hürde wurde überwunden, indem jeder konstruierte Frequenztest für jeden Verlaufszeitpunkt mit einem diskreten Relaxationszeitspektrum beschrieben wurde [6]:

$$G'(\omega, t) = \sum_i k_{\text{relax } i}(t) t_{\text{relax } i} \frac{\omega^2 t_{\text{relax } i}^2}{1 + \omega^2 t_{\text{relax } i}^2} \quad (1)$$

$$G''(\omega, t) = \sum_i k_{\text{relax } i}(t) t_{\text{relax } i} \frac{\omega t_{\text{relax } i}}{1 + \omega^2 t_{\text{relax } i}^2} \quad (2)$$

mit $k_{\text{relax } i}$ = Gewichtungsfaktoren [Pa/s], t = Zeit [s], $t_{\text{relax } i}$ = diskrete Relaxationszeiten [s] und ω = Kreisfrequenz [rad/s]. Aus der Literatur bekannte Gleichungen für den Verlauf einfacher viskoelastischer Substanzen [7] wurden so angepasst, dass erstmals der Verlauf handelsüblicher thixotroper viskoelastischer Lacke berechnet werden kann. Das dafür entwickelte Programm gibt als Ergebnis folgende verlaufszeitabhängige Daten aus:

- „Viskoelastischer Fingerabdruck“, d. h. konstruierter Frequenztest für jeden Verlaufszeitpunkt (Abb. 6)
- Verlaufsgeschwindigkeit (Gl. 3) und Amplitudenabnahme (Gl. 4) der Einebnung
- Effektive Verlaufsviskosität (Gl. 5), die in einer Kennzahl zusammenfasst, wie viskose und elastische Eigenschaftsanteile gemeinsam den Verlauf behindern

$$v_{\text{Verlauf}}(t, h, \lambda, \sigma, k_{\text{relax } 1}, \dots, k_{\text{relax } N}) = \frac{\sigma(t) \pi}{\lambda \sum_{i=1}^N \left(\frac{k_{\text{relax } i}(t) \cdot t_{\text{relax } i}^2}{1 - v_{\text{Verlauf}}(t, h, \lambda, \sigma, k_{\text{relax } 1}, \dots, k_{\text{relax } N}) t_{\text{relax } i}} \right) \frac{\tanh\left(\frac{2\pi h(t)}{\lambda}\right) - \left(\frac{2\pi h(t)}{\lambda}\right) \operatorname{sech}^2\left(\frac{2\pi h(t)}{\lambda}\right)}{1 + \left(\frac{2\pi h(t)}{\lambda}\right)^2 \cdot \operatorname{sech}^2\left(\frac{2\pi h(t)}{\lambda}\right)}} \quad (3)$$

$$A(t + \Delta t) = A(t) \cdot e^{-v_{\text{Verlauf}} \cdot \Delta t} \quad (4)$$

$$\eta_{\text{effektiv}}(t, h, \lambda, \sigma, k_{\text{relax } 1}, \dots, k_{\text{relax } N}) = \sum_{i=1}^N \left(\frac{k_{\text{relax } i}(t) \cdot t_{\text{relax } i}^2}{1 - v_{\text{Verlauf}}(t, h, \lambda, \sigma, k_{\text{relax } 1}, \dots, k_{\text{relax } N}) t_{\text{relax } i}} \right) \quad (5)$$

mit A = Amplitude [m], h = mittlere Schichtdicke [m], v_{Verlauf} = Verlaufsgeschwindigkeit [1/s], η_{effektiv} = Viskosität [Pa·s], λ = Strukturwellenlänge [m], σ = Oberflächenspannungskoeffizient [N/m] und ω = Kreisfrequenz [rad/s].

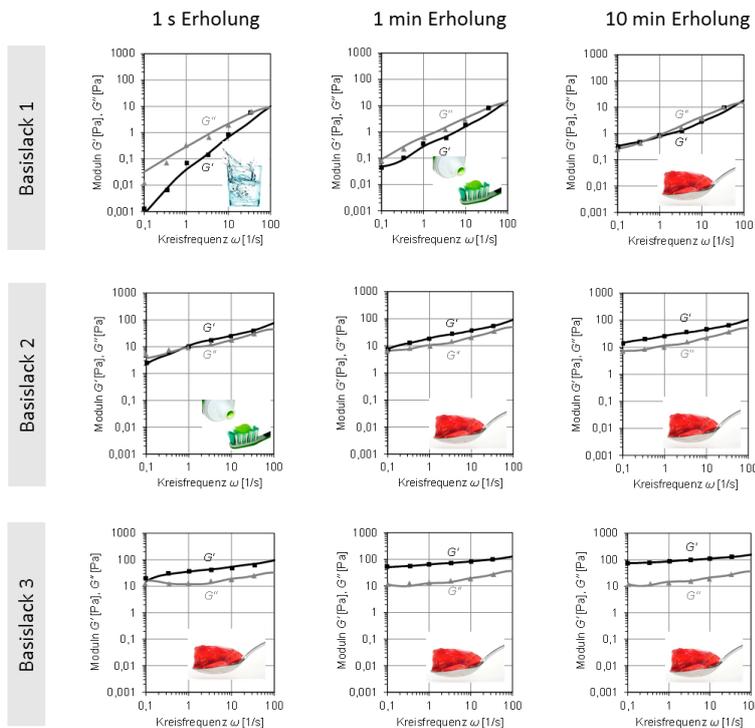


Abb. 6: Konstruierte Frequenztests und Alltagsanalogien für drei thixotrope Automobilbasislacke mit unterschiedlichem Erholungsverhalten

Rheologische Eigenschaften sind strukturwellenlängenabhängig

Da die berechnete effektive Verlaufsviskosität mit einbezieht, wie der elastische Eigenschaftsanteil die Einebnung behindert, liegt sie oft mehrere Größenordnungen höher als die konventionell gemessene Viskosität, wodurch realistische Verlaufsgeschwindigkeiten erklärt werden. Ein besonders bemerkenswertes Ergebnis ist, dass unterschiedliche Strukturwellenlängen λ mit einer unterschiedlichen effektiven Verlaufsviskosität verlaufen können. Der elastische Eigenschaftsanteil hindert kurzwellige Strukturen stärker an der Einebnung als langwellige (Abb. 7). Dieses Ergebnis konnte experimentell bestätigt werden und gilt sogar dann, wenn sich die unterschiedlichen Strukturwellenlängen überlagern. Der elastische Eigenschaftsanteil ist somit ein neuer Stellhebel, mit dem Oberflächen mit gewünschten Anteilen kurz- und langwelliger Strukturen gezielt designet werden können.

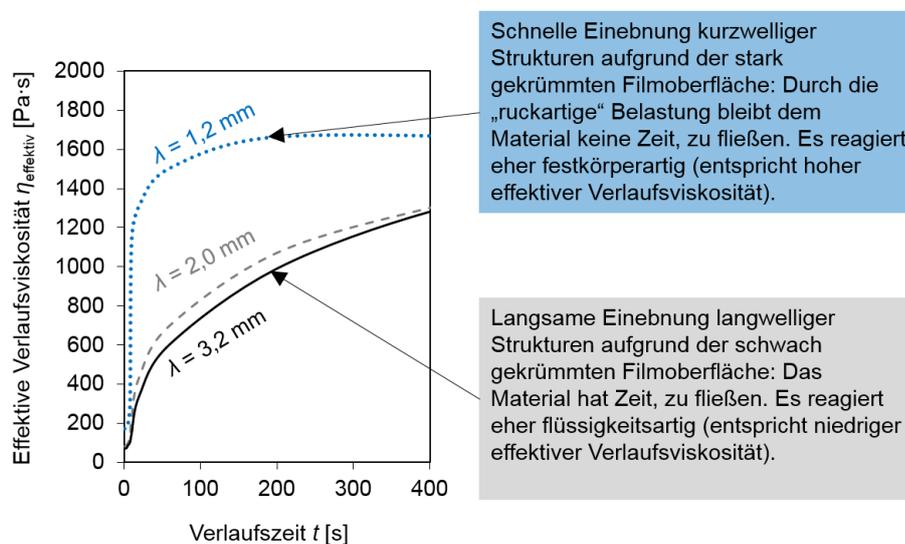


Abb. 7: Strukturwellenlängenabhängigkeit der effektiven Verlaufsviskosität

Anteile an der Veränderung der rheologischen Eigenschaften getrennt sichtbar machen

Indem der Mess- und Auswerteablauf mit Proben des gleichen Lackes bei unterschiedlichen Festkörperkonzentrationen durchgeführt wird, kann näherungsweise sichtbar gemacht werden, wie thixotrope Erholung und Verdunstung jeweils zur Veränderung der rheologischen Eigenschaften während des Verlaufs beitragen. Die unterschiedlichen Festkörperkonzentrationen können z. B. erzeugt werden, indem Lackfilme nach definierten Abluftzeiten ins Rheometer geschabt werden oder indem schon bei der Lackherstellung unterschiedliche Lösemittelanteile zugegeben werden. Beispielhafte Ergebnisse dieses Vorgehens sind in Abb. 8 dargestellt: Im Fall des Lackes 1 ist der Anstieg der effektiven Verlaufsviskosität innerhalb der ersten Verlaufsminute hauptsächlich auf Thixotropie zurückzuführen. Hingegen tragen bei Lack 2 in diesem Zeitraum Thixotropie und Abdunstung zu gleichen Teilen zum Anstieg der effektiven Verlaufsviskosität bei.

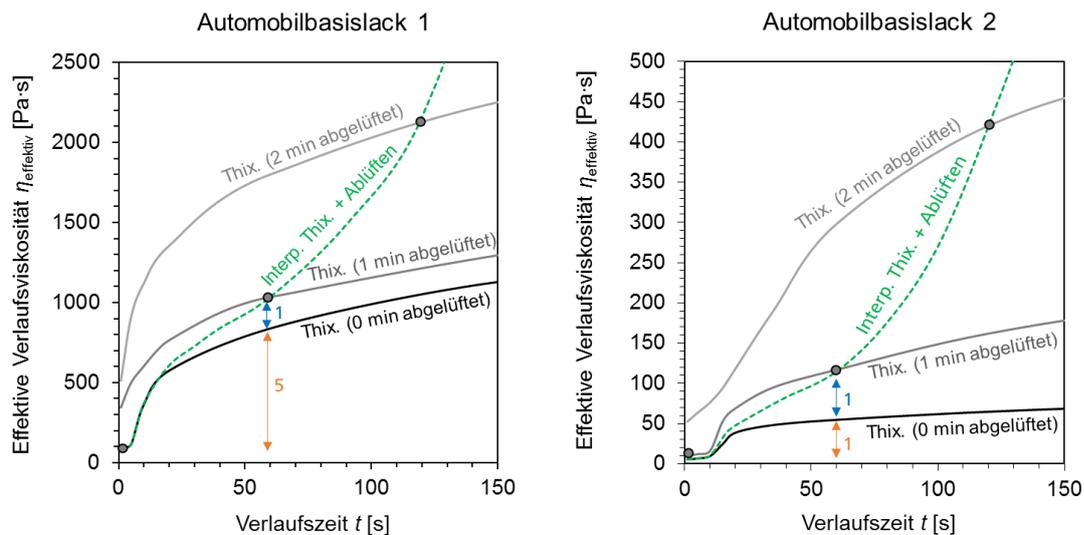


Abb. 8: Beitrag der Thixotropie und der Abdunstung zum Gesamtanstieg der effektiven Verlaufsviskosität bei 2 mm Strukturwellenlänge am Beispiel zweier Automobilbasislacke

Thixotrope Erholung, Abdunstung und Temperaturabhängigkeit gleichzeitig erfassen

Die thixotrope Erholung ist ein reversibler Vorgang. Soll die Thixotropie mit einer Sprungversuchsserie charakterisiert werden, genügt es deshalb, den Lack einmalig ins Rheometer zu füllen. Im Rheometer lassen sich neben der thixotropen Erholung auch Abdunstung mittels einer Immobilisierungszelle und die Temperaturabhängigkeit mittels Heizung nachstellen. Da Abdunstung und Vernetzung die rheologischen Eigenschaften irreversibel verändern, musste eine Möglichkeit gefunden werden, die Sprungversuchsserie anzuwenden, ohne vor jedem Sprung das Rheometer neu befüllen zu müssen. Für einige Lacke erwies sich hierfür ein Einzelsprung mit Multiwave-Versuchsabschnitt als geeignet. Auf eine einzige rotierende Hochscherphase folgt dabei eine einzige oszillierende Erholungsphase, in der sich gleichzeitig mehrere sinusförmige Deformation-Zeit-Funktionen unterschiedlicher Frequenz überlagern. Auf diese Weise kann die Veränderung der rheologischen Eigenschaften bei mehreren Frequenzen gleichzeitig gemessen und wie bisher mit Gl. 1 bis 5 in das Verlaufsverhalten umgerechnet werden.

Ergebnisse auf einen Blick

- Konventionelle rheologische Messungen liefern für die meisten handelsüblichen Lacke keine Aussagen über das zu erwartende Verlaufsverhalten
- Das Verlaufsverhalten wird oft gleichzeitig von Thixotropie und Viskoelastizität bestimmt
- Mit der effektiven Verlaufsviskosität lässt sich ausdrücken, wie viskose und elastische Eigenschaftsanteile gemeinsam den Verlauf steuern
- Es kann sichtbar gemacht werden, wie thixotrope Erholung und Abdunstung jeweils zum Anstieg der effektiven Verlaufsviskosität während des Verlaufs beitragen
- Die Viskoelastizität kann als Stellhebel genutzt werden, um das Verhältnis kurz- und langweiliger Strukturen gezielt einzustellen
- Das neue Viskositätsmodell kann mit den bestehenden Simulationstools am Fraunhofer IPA kombiniert werden, um Prozess-, Substrat- und Materialeinflüsse zu berücksichtigen

Symbole

| | |
|-----------------------|---------------------------------------|
| A | Amplitude [m] |
| G' | Speichermodul [Pa] |
| G'' | Verlustmodul [Pa] |
| h | mittlere Schichtdicke [m] |
| $k_{\text{relax } i}$ | Gewichtungsfaktoren [Pa/s] |
| t | Zeit [s] |
| $t_{\text{relax } i}$ | diskrete Relaxationszeiten [s] |
| v_{Verlauf} | Verlaufsgeschwindigkeit [s^{-1}] |
| γ | Deformation [%] |
| $\dot{\gamma}$ | Scherrate [s^{-1}] |
| η | Viskosität [Pa·s] |
| λ | Strukturwellenlänge [m] |
| σ | Oberflächenspannungskoeffizient [N/m] |
| ω | Kreisfrequenz [s^{-1}] |

Literatur

- [1] Seeler, F. et al., Simulations and practical experience in the optimisation of paint film leveling, 12th CoSi. Noordwijk 2016
- [2] Orchard, S. E., Appl. Sci. Res. 11 (1962) 4, 451–461
- [3] Eres, M. H., Schwartz, L. W. u. Roy, R. V., Phys. Fluids 12 (2000), 1278–1295
- [4] Mezger, T., Das Rheologie Handbuch, Hannover: Vincentz 2012
- [5] Seeler, F. et al., JCTR 14 (2017) 4, 767–181
- [6] Laun, H. M., Rheol. Acta 17 (1978) 1, 1–15
- [7] Keunings, R. u. Bousfield, D. W., J. Non-Newtonian Fluid Mech. 22 (1987) 2, 219–233