

# Numerische und experimentelle Untersuchung des Lackfilmverlaufs

Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades Dr. rer. nat.  
eingereicht an der Fakultät für Naturwissenschaften der Universität Paderborn

von

Fabian Seeler, M.Sc.

aus Berlin

Tag der mündlichen Prüfung: 30.03.2021

Erster Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. Wolfgang Bremser

Zweiter Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Hans-Joachim Schmid



## Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als Stipendiat und Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Fraunhofer-Institut für Produktionstechnik und Automatisierung IPA in Stuttgart. Ich möchte all jenen danken, die mich während der Arbeit an meiner Dissertation unterstützt haben. Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Wolfgang Bremser für die Betreuung von Seiten der Universität Paderborn und Herrn Dr. Oliver Tiedje für die Betreuung von Seiten des Fraunhofer IPA. Herrn Prof. Dr. Schmid gilt mein Dank für die freundliche Übernahme des Korreferats. Herrn Dr. Michael Hilt danke ich für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit durch die Forschungsgesellschaft für Pigmente und Lacke. Herrn Dr. Christian Hager möchte ich für die Zurverfügungstellung des Matlab-Simulationsprogramms danken, das Ausgangspunkt für meine eigene Programmierfähigkeit war. Weiterhin danke ich meinen Kollegen der Abteilung Beschichtungssystem- und Lackiertechnik des Fraunhofer IPA, insbesondere Herrn Christian Babsek für seine regelmäßige Unterstützung bei Programmieraufgaben sowie Herrn Dr. Matthias Schneider, Herrn Nico Güttler, Herrn Thomas Hess, Herrn Jörg Schieweck und Frau Dr. Qiaoyan Ye für hilfreiche fachliche Diskussionen, das Lektorat, ihre Unterstützung bei der Versuchsvorbereitung und die Bereitstellung von Simulationsergebnissen des Programms ANSYS Fluent. Nicht zuletzt danke ich den Kunden und Partnern des Fraunhofer IPA für die kostenlose Lieferung von Lacken und Lackrohstoffen und für das durch Simulationsaufträge bewiesene Vertrauen, mit dem sie dazu beigetragen haben, Ergebnisse dieser Arbeit in der Industrie zu etablieren.

Stuttgart, September 2020

Fabian Seeler

## Abstract

Der Begriff „Verlauf“ beschreibt die Eigenschaft von Lackfilmen, Unebenheiten, die durch Spritznebel, Pinselstriche usw. entstanden sind, nach der Applikation selbstständig auszugleichen. Bisher galt ein Zusammenhang zwischen den Lackeigenschaften und dem Verlaufsverhalten bei handelsüblichen Lacken als nicht herstellbar. Obwohl Lackhersteller und -verarbeiter zunehmend versuchen, durch Digitalisierung und Automatisierung ihre Wettbewerbsfähigkeit zu erhöhen, ist die Verlaufsoptimierung deshalb noch immer ein personal-, zeit-, energie- und kostenaufwändiger Teil der Lackentwicklung, der rein auf Lackierversuche setzt.

Ziel der Arbeit ist es, Lackherstellern und -verarbeitern durch Computerunterstützung die Verlaufsoptimierung zu erleichtern. Dazu wurden Simulationsprogramme geschrieben, mit denen das Verlaufsverhalten aus den Lackeigenschaften vorhergesagt werden kann. Im Gegensatz zu älteren Arbeiten werden durchgehend simuliertes und gemessenes Verlaufsverhalten verglichen. Durch diesen Vergleich können zum einen die Verlaufsmodelle validiert und angepasst werden, zum anderen kann sichtbar gemacht werden, wie groß der Einfluss einzelner physikalischer Filmeigenschaften auf das gemessene Verlaufsverhalten ist. Die Komplexität wird von Modellflüssigkeiten über Lacke mit einfachem Fließverhalten zu handelsüblichen Lacken mit komplexem Fließverhalten gesteigert. Da bisher keine Möglichkeit bekannt ist, die Fließeigenschaften von handelsüblichen Lacken so zu messen, dass sie sich als Eingangsdaten für Verlaufssimulationen eignen, wird in dieser Arbeit ein neuartiger Mess- und Auswertablauf entwickelt. Mit ihm lässt sich erstmals das Verlaufsverhalten aller Lacke einschließlich thixotroper viskoelastischer Lacke aus den Lackeigenschaften berechnen. Das Vorgehen wurde automatisiert und kann so in der praktischen Lackentwicklung eingesetzt werden. Indem es thixotrope und viskoelastische Zeitskalen voneinander getrennt darstellt, liefert es einen tiefen Einblick in die Änderung der Fließeigenschaften während des Verlaufs und kann so erklären, warum konventionelle Messungen der Fließeigenschaften für Verlaufsvorhersagen ungeeignet sind.

Neben allgemeingültigen Einflüssen wie Filmgeometrie, Abdunstung, Oberflächenspannungs- und Viskositätsänderung werden die speziellen Phänomene Verlauf an Kanten, Verlauf mit Oberflächenspannungsgradienten und der Verlauf unter Einfluss einer Luftströmung untersucht.

## Abstract

The term "leveling" describes the property of paint films to compensate surface irregularities, which are caused by spray droplets, brush marks, etc., after the application. Up to now, a correlation between the paint properties and the leveling behavior of commercial paints has been regarded as unmanageable. Although paint manufacturers and processors increasingly improve their competitiveness by digitalization and automation, the optimization of leveling is still a labor-, time-, energy- and cost-intensive part of paint development that relies entirely on application experiments.

The aim of this work is to simplify leveling optimization for paint manufacturers and processors by means of computer support. For this purpose, simulation programs were written to predict the leveling behavior from the paint properties. In contrast to older works, simulated and measured leveling behavior is continuously compared. On the one hand, this comparison makes it possible to validate and adapt the leveling models and on the other hand, it is possible to show the influence of individual physical film properties on the measured leveling behavior. The complexity is increased from model liquids to paints with simple rheological properties to commercial paints with complex rheological properties. Since no procedure exists to measure the rheological properties of commercial paints in such a way that they can be used as input data for leveling simulations, a new measurement and evaluation procedure is developed in this work. For the first time, the leveling behavior of all paints, including thixotropic viscoelastic paints, can be calculated from the paint properties. The procedure has been automated and can therefore be used in practical paint development. By separating thixotropic and viscoelastic time scales from each other it provides a deep insight into the changes in rheological properties during leveling and can thus explain why conventional measurements of rheological properties are unsuitable for leveling predictions.

In addition to general influences such as film geometry, evaporation, changes in surface tension and viscosity, the special cases of edge defects, leveling with surface tension gradients and leveling under the influence of air flow are investigated.



# Inhalt

1	Symbole.....	3
2	Einleitung .....	5
3	Ausgangssituation und Ziel dieser Arbeit .....	9
4	Lösungsweg.....	11
5	Grundlagen .....	13
5.1	Phasen der Strukturentstehung .....	13
5.2	Hauptverlaufsmechanismen .....	14
5.3	Luftströmungseinfluss auf den Verlauf .....	15
5.4	Einfluss von Oberflächenspannungsgradienten .....	16
5.5	Verlauf an Kanten.....	17
5.6	Das rheologische Verhalten von Lacken .....	18
5.6.1	Anforderungen an das Fließverhalten der Lacke.....	18
5.6.2	Unterscheidung von Elastizität, Viskosität und Plastizität.....	19
5.6.3	Nichtlineare rheologische Eigenschaften .....	24
5.6.4	Unterscheidung von Viskoelastizität und Thixotropie .....	26
5.7	Simulation des Filmverlaufs.....	28
5.7.1	Übersicht über Varianten zur Modellierung der Filmströmung .....	28
5.7.2	Modellierung der Filmströmung ohne Dünnschichtnäherung.....	29
5.7.3	Modellierung der Filmströmung mit Dünnschichtnäherung .....	30
6	Experimentelles und mathematisches Vorgehen.....	38
6.1	Experimentelle Methoden .....	38
6.1.1	Messung des Verlaufsverhaltens .....	38
6.1.2	Messung der physikalischen Materialeigenschaften .....	39
6.2	Simulationsprogramme.....	42
6.2.1	Allgemeiner Simulationsablauf .....	42
6.2.2	Modell für die Entstehung des Ausgangsgebirges bei der Spritzapplikation.....	43
6.2.3	Analytische Verlaufsberechnung mit konstanten Lackmaterialparametern (1D) .....	44
6.2.4	Verlaufssimulation mit zeitlich variablen Lackmaterialparametern (1D).....	44
6.2.5	Verlaufssimulation mit zeitlich und örtlich variablen Lackmaterialparametern (2D) .	44
6.2.6	Simulation des Verlaufs an Kanten (1D).....	47
6.2.7	Verlaufssimulation von Mehrschichtsystemen (1D).....	48

---

6.2.8	Neuartige Verlaufssimulation für thixotrope viskoelastische Lacke (1D) .....	49
6.2.9	Simulierte Streifenlichtprojektion .....	52
7	Ergebnisse und Diskussion .....	53
7.1	Einfluss der Filmgeometrie auf das Verlaufsverhalten .....	53
7.1.1	Simulationen zur Entstehung des Ausgangsgebirges bei der Spritzapplikation .....	53
7.1.2	Einebnung sinusförmig strukturierter Filme .....	55
7.1.3	Einebnung unregelmäßig strukturierter Filme.....	56
7.2	Einfluss der Viskosität auf das Verlaufsverhalten.....	59
7.2.1	Newtonsche Modellflüssigkeiten ohne nennenswerte Verdunstung.....	59
7.2.2	Newtonsche Lacke mit Verdunstung.....	60
7.2.3	Nichtnewtonsche Lacke.....	64
7.2.4	Dehnviskosität .....	91
7.3	Spezielle Phänomene.....	101
7.3.1	Verlauf an Kanten.....	101
7.3.2	Verlauf unter Einwirkung von Oberflächenspannungsgradienten .....	111
7.3.3	Verlauf unter Einwirkung einer Schubspannung auf der Filmoberfläche.....	123
8	Zusammenfassung .....	130
9	Ausblick.....	135
10	Anhang .....	137
10.1	Reproduzierbarkeit der Profilometermessungen .....	137
10.2	Für diese Arbeit entwickelte Simulationsprogramme .....	139
11	Veröffentlichungen im Zusammenhang mit dieser Arbeit.....	142
12	Quellen .....	145



# 1 Symbole

$A$	Amplitude [m]
$D$	Diffusionskoeffizient [ $\text{m}^2/\text{s}$ ]
$dv_{10}$	10%-Perzentil des volumengewichteten Durchmessers [m]
$dv_{50}$	50%-Perzentil des volumengewichteten Durchmessers [m]
$E$	Verdunstungsgeschwindigkeit [m/s]
$\vec{f}$	Volumenkraftdichte [ $\text{N}/\text{m}^3$ ]
$FK$	Festkörpergehalt [%] oder [ $\text{kg}/\text{m}^3$ ]
$g$	Erdbeschleunigung [ $\text{m}/\text{s}^2$ ]
$G$	Schubmodul [Pa]
$G^*$	komplexer Schubmodul [Pa]
$G'$	Speichermodul [Pa]
$G''$	Verlustmodul [Pa]
$h$	mittlere Schichtdicke [m]
$h_1$	lokale Schichtdicke [m]
$h_{\text{Oberfl.}}$	lokale Höhe der Oberfläche über der mittleren Substrathöhe [m]
$k$	eine Konstante, Dimension abhängig vom Zusammenhang, meist [-]
$k_{\text{relax}}$	Gewichtungsfaktor in diskretem Relaxationszeitspektrum [Pa/s]
$l$	Länge [m]
$M$	Molmasse [g/mol]
$Ma$	Marangoni-Zahl [-]
$n$	Power-law-Exponent [-]
$p$	Druck [Pa]
$Q$	Volumenstrom [ $\text{m}^3/\text{s}$ ]
$r$	Krümmungsradius [m]
$Ra$	Rayleigh-Zahl [-]
$R_q$	mittlere quadratische Rautiefe [m]
$t$	Zeit [s]
$t_{\text{relax}}$	Relaxationszeit [s]
$u$	Geschwindigkeit [m/s]
$V$	Volumen [ $\text{m}^3$ ]
$v_{\text{Verlauf}}$	Verlaufgeschwindigkeit [1/s]
$x$	$x$ -Koordinate [m]
$y$	$y$ -Koordinate [m]
$z$	Höhe [m]
$\beta$	Viskositätsparameter [-]
$\gamma$	Deformation [%]
$\hat{\gamma}$	Deformationsamplitude [%]
$\dot{\gamma}$	Scherrate [1/s]
$\delta$	Phasenwinkel [rad]
$\varepsilon$	lokaler relativer Fehler [%]

$\varepsilon_H$	Hencky-Dehnung [-]
$\dot{\varepsilon}_H$	Hencky-Dehnrade [1/s]
$\eta$	dynamische Viskosität [Pa·s]
$\theta$	Neigungswinkel [°]
$\kappa$	Krümmung [1/m]
$\lambda$	Strukturwellenlänge [m]
$\lambda_{\text{Lamé}}$	erste Lamé-Konstante [-]
$\xi$	Viskositätsparameter [-]
$\rho$	Dichte [kg/m <sup>3</sup> ]
$\sigma$	Oberflächenspannungskoeffizient [N/m]
$\tau$	Schubspannung [Pa]
$\hat{\tau}$	Schubspannungsamplitude [Pa]
$\tau_0$	Fließgrenze [Pa]
$\varphi$	Volumenanteil [-]
$\Theta_{\text{VOF}}$	Kontaktwinkel in der Volume-of-fluid-Simulation [°]
$\omega$	Kreisfrequenz [1/s]

## 2 Einleitung

„Und dann kannst Du ja einfach mal die Lackeigenschaften messen, sie in die Verlaufsgleichung einsetzen und hoffen, dass der Lack laut Gleichung genauso schnell verläuft wie in der Realität.“ – Tatsächlich konnten mehrere Autoren eine gute Übereinstimmung zwischen gemessener und berechneter Verlaufsgeschwindigkeit dünner Flüssigkeitsfilme finden. Wer hätte gedacht, dass eine scheinbar so einfache Einstiegsaufgabe Inhalt für eine ganze Doktorarbeit bietet, wenn anstelle einfacher Modellflüssigkeiten handelsübliche Lacke verwendet werden?

Der Begriff „Verlauf“ beschreibt die Eigenschaft von Lackfilmen, Unebenheiten, die durch Tropfenüberlagerung, Pinselstriche usw. entstanden sind, nach der Applikation selbstständig auszugleichen (DIN EN ISO 4618 [1]). Ist der Verlauf unvollständig, weist der Film nach der Trocknung eine wellige Oberflächenstruktur auf.

Die Oberflächenwelligkeit hat sowohl eine ästhetische als auch eine funktionale Bedeutung (Abb. 2.1): Die Welligkeit bildet einen Teil der Appearance, des optischen Erscheinungsbildes der Lackschicht. Für hochwertige Konsumgüter ist die Appearance verkaufentscheidend, da der Kunde – oft unbewusst – aus der Oberflächenqualität auf die technische Qualität des Produktes schließt. Objekte, die sich in der Oberfläche spiegeln, erscheinen auf welligen Oberflächen verzerrt. Die als „Welligkeit“ bezeichneten Oberflächenstrukturen umfassen Strukturwellenlängen von 0,1 mm bis 30 mm (Abb. 2.2 und 2.3). Im Vergleich dazu sind die relevanten Höhenunterschiede zwischen Bergen und Tälern, die ein gespiegeltes Objekt verzerrt erscheinen lassen, mit einigen hundert Nanometern bis wenigen Mikrometern erstaunlich klein. Kurz- und langwellige Strukturen können sich überlagern und bilden so ein Strukturspektrum. Damit eine Oberfläche vom Betrachter als hochwertig empfunden wird, werden meist geringe maximale Höhenunterschiede, ein bestimmtes Amplitudenverhältnis kurz- und langwelliger Strukturanteile und eine homogene Struktur auf allen Flächen eines Produktes gefordert. Als optisch besonders störend empfunden werden langwellige Strukturen mit 1 mm bis 10 mm Wellenlänge, die als Orangenhautstruktur bezeichnet werden. Kurzwellige Strukturanteile können erwünscht sein, wenn sie die Orangenhautstruktur überlagern und auf diese Weise wenig ins Auge fallen lassen. In vielen Fällen werden Oberflächen mit einer so genannten Neutralstruktur bevorzugt, auf denen weder kurz- noch langwellige Strukturanteile eindeutig dominieren. Mit welchem Amplitudenverhältnis einzelne Strukturwellenlängen vertreten sein sollen, damit die Oberflächenstruktur als Neutralstruktur empfunden wird, kann mit empirisch gefundenen Gleichungen ausgedrückt werden [2].



Abb. 2.1: Ästhetische und funktionale Bedeutung der Lackfilmwelligkeit.

Die funktionale Bedeutung des Verlaufs zeigt sich beispielsweise auf lackierten Scheinwerferreflektoren (Abb. 2.1), auf denen die Welligkeit des Lackfilms die Lichtkegelgestalt bestimmt. In der Elektronikindustrie hat der Verlauf bei der Herstellung von Leitlack- oder Isolierlackschichten beispielsweise für Batterien eine funktionale Bedeutung, da bei diesen Anwendungen lokale Schichtdickenabweichungen gleichbedeutend sind mit lokalen Schwankungen der Leitfähigkeit. Einen Sonderfall, der die ästhetische und funktionale Bedeutung des Verlaufs vereint, stellt der Verlauf an Kanten eines Produktes dar. Der Lack neigt dort zur Kantenflucht, wodurch zum einen ästhetisch störende Lackwälle neben der Kante entstehen, zum anderen die Schutzfunktion des Lackes unmittelbar auf der Kante verloren geht.

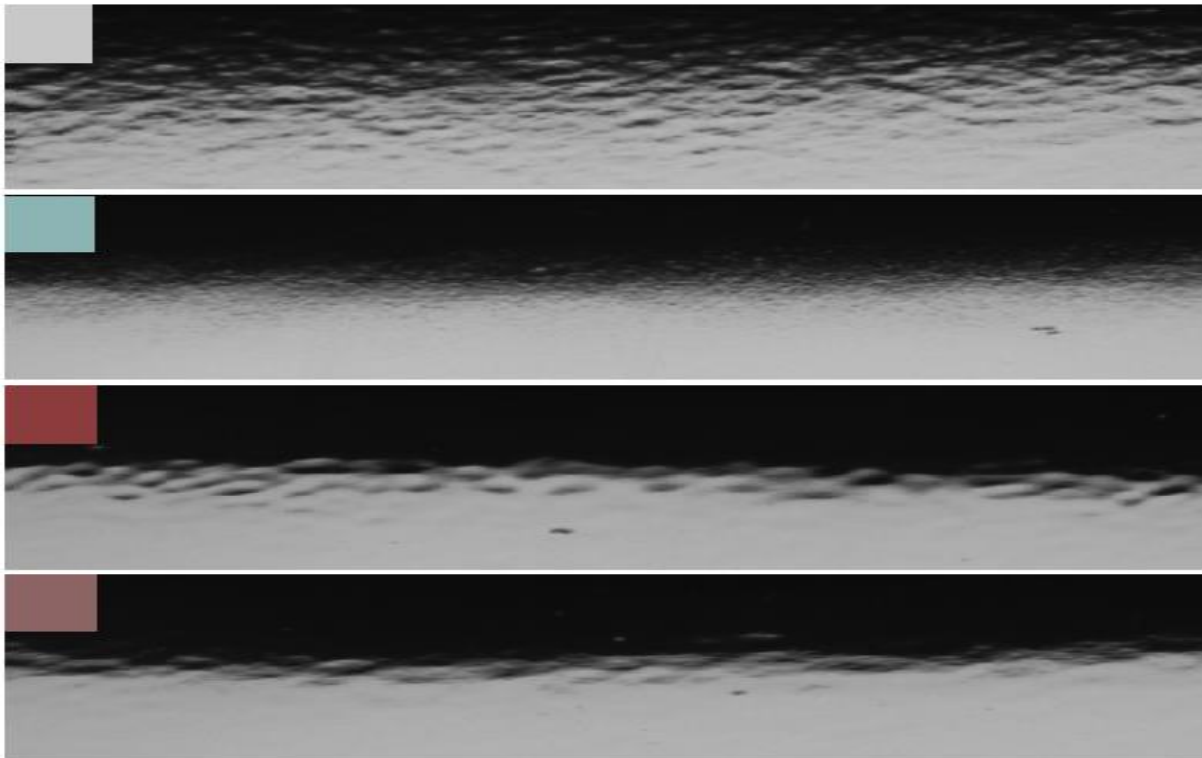


Abb. 2.2: Lackoberflächen, auf denen unterschiedliche Strukturwellenlängen dominieren [3].

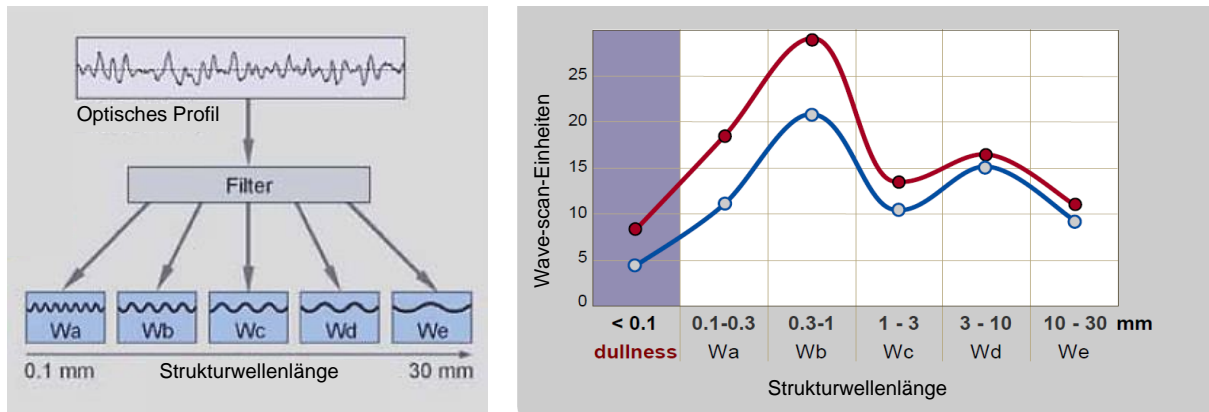


Abb. 2.3: Eine Lackoberfläche umfasst verschiedene sich überlagernde Strukturwellenlängen (links), deren jeweilige Amplitude mit Strukturspektren beschrieben werden kann (rechts). In der Industrie ist wegen der Verwendung des Messgerätes „wave-scan“ die Einteilung der Strukturwellenlängen in Wellenlängenbereiche Wa bis We verbreitet [3].

Lackhersteller und -verarbeiter versuchen zunehmend, durch Automatisierung ihre Wettbewerbsfähigkeit zu erhöhen. Langfristig ist zu erwarten, dass der gesamte Lackierprozess mithilfe von Simulationen geplant und optimiert werden kann. So können heute z. B. für die Spritzapplikation optimale Spritzroboterbahnen, die ortsabhängige Luftgeschwindigkeit in der Lackierkabine, die Tröpfchenausbreitung unter verschiedenen Zerstäubereinstellungen und die ortsabhängige mittlere Schichtdicke auf dem Lackierobjekt ohne Lackierversuche mit Simulationen vorhergesagt und optimiert werden [4]. Die Verlaufsoptimierung ist dagegen noch immer ein besonders personal-, zeit-, energie- und kostenaufwändiger Teil der Lackentwicklung, für den in der Praxis bisher keine Simulationen eingesetzt werden. In Optimierungsschleifen werden dem Lackrezept verlaufsbeflussende Rohstoffe hinzugefügt, der Lack wird appliziert, abgelüftet und gehärtet, die Welligkeit des Films wird gemessen, das Rezept wird erneut verändert, die Prozedur beginnt von vorn. In der Automobilindustrie, in der besonders hohe Ansprüche an die Welligkeit des Lackfilms gestellt werden, wird die Verlaufsoptimierung in den letzten Jahren durch die Einsparung der Füllerschicht und den Trend zum Leichtbau mit Multisubstratkombinationen zusätzlich erschwert. Spezielle Herausforderungen stellen Bauteile aus neuen Verbundwerkstoffen oder der generativen Fertigung mit langwelliger Eigenstruktur der Oberfläche dar. Lackhersteller äußern deshalb vermehrt den Wunsch, das rein empirische, oft planlos wirkende Vorgehen zur Verlaufsoptimierung durch ein teilautomatisiertes Vorgehen zu ersetzen. Nach einer Beispielrechnung des Fraunhofer IPA, die Personal, Strom-, Gas-, Entsorgungs-, Verbrauchsmaterial- und Rohstoffkosten umfasst, ließen sich bei der Neuentwicklung eines Lackmaterials im Mittel etwa 150 000 Euro einsparen, wenn die Verlaufsoptimierung durch Simulationen vereinfacht werden könnte [5].

Obwohl Verlaufsmodelle seit Jahrzehnten veröffentlicht werden, ist keines dieser Modelle in der Lage, den Verlauf allgemeingültig für alle Lacke vorherzusagen. Der Grund ist darin zu suchen, dass zwar auf den einzelnen verlaufsrelevanten Teilgebieten umfangreiches Wissen vorhanden ist, jedoch die entscheidende Verbindung zwischen den Gebieten fehlt. Während die Herleitung von Strömungsmodellen der Mathematik und Physik, die Umsetzung der Modelle in Softwareprogramme der Informatik zuzuordnen ist, fallen die Theorie der Thixotropie

und der Viskoelastizität in den Bereich der Physik und Chemie sowie die anwendungsnahe Messung rheologischer Eigenschaften an realen Materialien in den typischen Aufgabenbereich von Chemikern der Lack-, Kosmetik- und Lebensmittelindustrie. Aus wissenschaftlicher Sicht besteht die Herausforderung darin, diese voneinander isolierten Wissensinseln in einem neuartigen Mess- und Simulationsprogramm erstmals so zusammenzuführen, dass ein Zusammenhang zwischen Lackeigenschaften realer Lacke und Verlaufsverhalten hergestellt werden kann.

### 3 Ausgangssituation und Ziel dieser Arbeit

Die große Mehrzahl der Arbeiten zum Thema Lackfilmverlauf ist zwei Gruppen zuzuordnen:

- Rein experimentelle Untersuchung des Verlaufs: Es werden Methoden zur Verlaufscharakterisierung entwickelt oder Lacke, die unterschiedliche Rohstoffklassen enthalten, werden in ihrem Verlaufsverhalten experimentell verglichen [6 bis 9]. Die Autoren sind meist Chemiker oder Lackingenieure.
- Rein mathematische Untersuchung des Verlaufs: Es werden mathematische Verlaufsmodelle entwickelt, verschiedene Verlaufsmodelle miteinander verglichen oder die Ergebnisse von mathematischen Parametervariationen vorgestellt [10 bis 20]. Die Untersuchungen beschränken sich jeweils auf einzelne spezielle Phänomene. Es werden stark idealisierte Lackeigenschaften angenommen. Die Autoren sind meist Mathematiker oder Physiker.

Nur wenige Autoren versuchten, einen Zusammenhang zwischen Verlaufsexperiment und mathematischem Verlaufsmodell herzustellen [21 bis 24]. Wurden idealisierte Modellflüssigkeiten verwendet, die sich mit wenigen Materialparametern beschreiben lassen, konnte teilweise eine gute Übereinstimmung zwischen gemessenem und berechnetem Verlaufsverhalten gefunden werden. Die Situation ändert sich, wenn anstelle von Modellflüssigkeiten handelsübliche Lacke mit komplexerem Fließverhalten verwendet werden. Umfangreiche Rheologiestandardwerke geben zwar Versuchsabläufe vor, mit denen aus dem gemessenen Fließverhalten auf das spätere Verlaufsverhalten geschlossen werden soll [25, 26], für Verlaufssimulationen für handelsübliche Lacke erweisen sich diese Standardmessmethoden jedoch als unbrauchbar. So stellte Weber am Beispiel kommerziell erhältlicher Automobillacke fest, dass sich berechnete und gemessene Verlaufsgeschwindigkeit um den Faktor 100 bis 10 000 unterschieden [24]. Auch namhafte Lackhersteller kamen zu dem Schluss, dass kein Zusammenhang zwischen den gemessenen Lackeigenschaften und dem Verlaufsergebnis über ein Modell herstellbar sei und der Verlauf rein empirisch optimiert werden müsse [27 bis 29].

Übergeordnetes Ziel der Arbeit ist es, Lackherstellern und Lackverarbeitern die Aufgabe der „Verlaufsoptimierung“ bedeutend zu erleichtern. Die Erleichterung soll dadurch geschehen, dass die Anzahl der Lackerversuche durch Simulationen verringert und rheologisch wirksame Rohstoffe dank eines tieferen Verständnisses des Verlaufs gezielter als bisher ausgewählt werden können. Aus wissenschaftlicher Sicht müssen dafür folgende Teilfragen geklärt werden:

- Wie groß ist der Einfluss der einzelnen physikalischen Eigenschaften des Lackfilms auf das Verlaufsverhalten?
- Welche dieser Eigenschaften können vernachlässigt bzw. als konstant angenommen werden?

- Warum weichen gemessenes und berechnetes Verlaufsverhalten bei vielen handelsüblichen Lacken bisher so weit voneinander ab? Wie müssen die Lackeigenschaften dieser Lacke stattdessen gemessen und ausgewertet werden, damit das Verlaufsverhalten ohne aufwendige Lackierversuche richtig vorhergesagt werden kann?

Der Schwerpunkt der Arbeit soll auf dem Zeitraum der ersten Minuten nach der Applikation, der typischen Abdunstzeit einer Beschichtung vor dem Härten, liegen. In diesem Zeitfenster findet der Großteil der Topografieänderung statt, wobei sich die Topografie hauptsächlich durch Filmströmung ändert. Unter Filmströmung ist zu verstehen, dass der Lack als Ganzes fließt. Die Schlussphase, in der der Film nur noch durch Lösemitteldiffusion schrumpft, aber nicht mehr fließfähig ist, soll nicht Schwerpunkt der Arbeit sein, da die Lösemittelabgabe bereits in anderen Arbeiten umfangreich untersucht wurde [30 bis 32].



## 4 Lösungsweg

Voraus ging ein umfangreiches Literaturstudium zum Thema Verlauf mit den Teilgebieten Verlaufsmessung, Strömungssimulation dünner Filme, Verdunstung, Oberflächenspannung und Rheologie. Hunderte von Veröffentlichungen auf diesen Gebieten waren auf diejenigen einzugrenzen, die für den Zusammenhang zwischen Lackeigenschaften und Filmwelligkeit als besonders relevant einzustufen sind.

Im Gegensatz zu anderen Arbeiten auf dem Gebiet des Verlaufs sollte diese Arbeit Experiment und Simulation erkenntnisbringend verbinden. Simulationen bieten im Vergleich zu realen Verlaufsexperimenten den Vorteil, dass sich einzelne Einflüsse wie Schwerkraft, Verdunstung und Oberflächenspannungsänderung an- und ausschalten lassen. Auf diese Weise sollte in der Arbeit sichtbar werden, wie groß der Einfluss der einzelnen physikalischen Filmeigenschaften auf das Verlaufsverhalten ist. Umgekehrt bieten Verlaufsexperimente im Vergleich mit Simulationen den Vorteil, dass sie zeigen, ob das in der Simulation verwendete Verlaufsmodell zu starke Vereinfachungen enthält und gegebenenfalls angepasst werden muss. Im Rahmen der Arbeit wurden deshalb Verlaufssimulationsprogramme geschrieben und ihre Ergebnisse mit Verlaufsexperimenten verglichen. Als Ausgangspunkt für den programmierteil der Arbeit diente das bestehende Verlaufssimulationsprogramm des Fraunhofer IPA [10]. Dieses Programm wurde erweitert, um alle möglicherweise relevanten Einflüsse auf das Verlaufsverhalten abbilden zu können.

Das Simulationsprogramm wurde validiert, indem simulierter und gemessener Verlauf einfacher Modellflüssigkeiten miteinander verglichen wurden. Anschließend wurde der Schwierigkeitsgrad gesteigert, indem der Verlauf von realen Lacken mit einfachem und schließlich mit komplexem Fließverhalten simuliert und gemessenen wurde. Für handelsübliche Lacke mit komplexem Fließverhalten konnte die Einebnung eines welligen Films bisher nicht mit Simulationen aus den Lackeigenschaften vorhergesagt werden. Es wurden deshalb unterschiedliche konventionelle rheologische Messabläufe getestet und die so gewonnenen Daten als Eingangsdaten für Verlaufssimulationen verwendet. Der Vergleich mit dem gemessenen Verlaufsverhalten wurde genutzt, um zu erklären, warum sich konventionell gemessene rheologische Eigenschaften für Lacke mit komplexem Fließverhalten nicht als Eingangsdaten für Verlaufssimulationen eignen.

Die Defizite der konventionellen rheologischen Messabläufe wurden mit einem neuartigen Mess- und Auswerteablauf behoben. Die Idee war, verlaufszeitabhängige diskrete Relaxationszeitspektren als mathematisches Werkzeug zu nutzen, um gleichzeitig Thixotropie und Viskoelastizität in den Verlaufssimulationen zu berücksichtigen. Ein diskretes Relaxationszeitspektrum wird üblicherweise aus einem im Rheometer gemessenen Frequenztest berechnet. Weil die Messpunktdauer in einem solchen Frequenztest sehr lang ist, können bei thixotropen Lacken mit ihren zeitabhängigen Eigenschaften jedoch keine sinnvollen Frequenztestdaten an definierten Verlaufszeitpunkten gewonnen werden. Gelöst wurde dieses

Problem, indem die Frequenztests nicht direkt durchgeführt, sondern aus Sprungversuchsreihen mit abwechselnden rotierenden Hochscherphasen und oszillierenden Erholungsphasen bei jeweils unterschiedlichen Frequenzen für jeden Verlaufszeitpunkt indirekt konstruiert wurden.

Neben allgemeingültigen Einflüssen, die bei jedem Lackierprozess relevant sind, wurden spezielle Phänomene wie der Verlauf an Kanten, der Verlauf mit Marangoni-Effekt und der Verlauf unter Einfluss einer Luftströmung untersucht.

# 5 Grundlagen

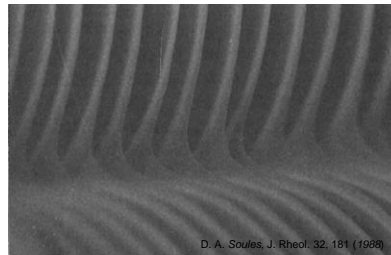
## 5.1 Phasen der Strukturentstehung

Den Ausgangspunkt der Lackfilmstrukturen stellt das Ausgangsgebirge dar, das während der Applikation gebildet wird. Seine Struktur ist abhängig von der gewählten Applikationsmethode (Abb 5.1). Ausgangsgebirge können in regelmäßige periodische Strukturen mit einer dominanten Wellenlänge in einer Richtung (z. B. Pinselauftrag, industrielle Walzenbeschichtung mit Rippenwalze), regelmäßige periodische Strukturen mit einer dominanten Wellenlänge in zwei Richtungen (z. B. Einzeltropfenapplikator, Walze mit Pyramidengravur, Siebdruck) und unregelmäßige Strukturen mit sich überlagernden Strukturwellen unterschiedlicher Wellenlänge (z. B. Spritzapplikation, Farbröller) unterschieden werden. Die Bildung des Ausgangsgebirges wurde für verschiedene Applikationsverfahren im Detail untersucht, darunter die Tropfenüberlagerung in der Spritzapplikation [33 bis 35], die Furchenbildung während des Pinselauftrags [36] und die Farbdeponierung im Siebdruck [37].

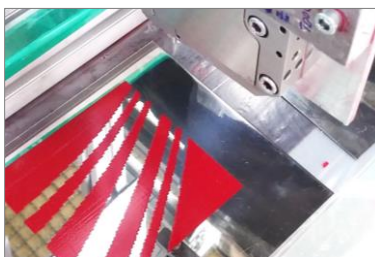
Pinselauftrag



Walzenbeschichtung mit Rippenwalze



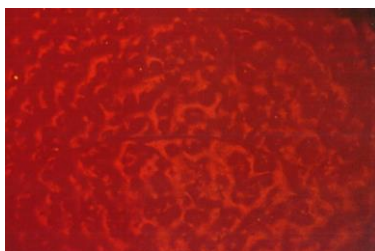
Einzeltropfenapplikator



Siebdruck



Spritzapplikation



Farbröller



Abb 5.1: Charakteristische Ausgangsgebirge in unterschiedlichen Applikationsverfahren.

Der größte Teil der Topografieänderung handelsüblicher Lacke findet in den ersten Minuten unmittelbar nach der Applikation statt, wenn der Lack noch fließfähig ist. Das Zeitfenster, in dem der Lack seine Topografie durch Fließen ändern kann, beträgt typischerweise 30 s bis 10 min [38, 39]. Diese Phase kann als Verlaufsphase im engeren Sinne verstanden werden. Das Fließen kommt nach dieser Zeit durch einen Viskositätsanstieg zum Stillstand, der durch thixotrope Erholung und/oder Lösemittelabdunstung und/oder beginnende chemische Vernetzung verursacht wird.

In der Schlussphase ändert sich die Topografie nur noch durch Schrumpfen. Bei einigen Einbrennlacken, insbesondere 2K-High-Solid-Lacken, kann der Temperaturanstieg im Einbrennofen die Viskosität ein zweites Mal so weit sinken lassen, dass der Lack fließfähig wird [40]. Durch weitere Lösemittelabgabe und/oder chemische Vernetzung steigt die Viskosität auch dieser Gruppe von Lacken anschließend so stark an, dass das Fließen endgültig zum Stillstand kommt.

## 5.2 Hauptverlaufsmechanismen

Die strukturverändernden Mechanismen wurden u. a. von Hager und Schneider herausgearbeitet und im Detail erklärt [10, 34]. Sie sehen

- oberflächenspannungsgetriebene Filmströmung,
- schwerkraftgetriebene Filmströmung und
- Schrumpfen

als Hauptmechanismen an, die bei der Mehrzahl der lackierten Produkte eine Rolle spielen.

Als weitere Mechanismen, die in Einzelfällen auftreten, nennen sie

- Filmströmung aufgrund von Oberflächenspannungsgradienten (Marangoni-Effekt),
- Filmströmung aufgrund von Dichtegradienten (Rayleigh-Bénard-Effekt) und
- Filmströmung aufgrund einer Luftströmung.

Zu unterscheiden sind strukturabbauende (einebnungsfördernde) und strukturaufbauende Mechanismen. Die Welligkeit des getrockneten Films entsteht durch die Überlagerung aller strukturabbauenden und strukturaufbauenden Mechanismen [41].

Bei konstantem Oberflächenspannungskoeffizienten  $\sigma$ , meist vereinfachend nur Oberflächenspannung genannt, verändert eine gekrümmte Lackoberfläche den Druck in der Flüssigkeit um den Laplace'schen Krümmungsdruck  $p_{\text{Krümm.}}$  (Gl. 5.1). Je kleiner die Hauptkrümmungsradien  $r_1$  und  $r_2$  an einer Stelle der Oberfläche sind, desto höher der Krümmungsdruck. Da die Krümmung  $\kappa$  der welligen Lackoberfläche örtlich variiert, variiert auch der örtliche Krümmungsdruck. Diese Krümmungsdruckgradienten treiben eine Strömung von Bereichen mit hohem Krümmungsdruck zu Bereichen mit niedrigem Krümmungsdruck an. Die oberflächenspannungsgetriebene Strömung wirkt bei homogenem Oberflächenspannungskoeffizienten auf flächige Filme immer einebnungsfördernd.

$$p_{\text{Krümm.}} = -\sigma\kappa \quad \text{mit } \kappa = -\left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right) \quad (5.1)$$

Der Schweredruck  $p_{\text{hydrostat.}}$  ist bei konstanter Dichte  $\rho$  eine Funktion der Höhe der darüberstehenden Flüssigkeitssäule  $z$  (Gl. 5.2). Lokale Höhenunterschiede der Flüssigkeitssäulen erzeugen Schweredruckgradienten, die Flüssigkeit von Bereichen mit hohem zu Bereichen mit niedrigem Schweredruck strömen lassen. Die schwerkraftgetriebene Strömung wirkt auf waagerechtem Substrat einebnungsfördernd. Auf geneigtem oder senkrechtem Substrat, das selbst eine wellige Oberflächenstruktur besitzt, überträgt die schwerkraftgetriebene Filmströmung die Substratstruktur teilweise auf die Lackoberfläche und wirkt dadurch strukturaufbauend.

$$p_{\text{hydrostat.}} = \rho g z \quad (5.2)$$

Für den Schrumpf der Lackschicht sind Lösemitteldiffusion und/oder Vernetzung verantwortlich. Der Schrumpf begleitet das Fließen, hält aber auch dann noch an, wenn das Fließen durch den Viskositätsanstieg beim Ablüften oder Einbrennen bereits zum Stillstand gekommen ist. Auf ebenem Substrat verringert der Schrumpf die lokalen Höhenunterschiede und wirkt so strukturabbauend, auf welligem Substrat überträgt er die Substratstruktur teilweise auf die Filmoberfläche und wirkt so strukturaufbauend.

### 5.3 Luftströmungseinfluss auf den Verlauf

Die Luftströmung beeinflusst die Flüssigkeitsströmung im Lackfilm, indem sie eine Schubspannung auf der Oberfläche des Films erzeugt. Sie gehört zu den strukturaufbauenden Mechanismen. Tabelle 5.1 zeigt typische Geschwindigkeiten der Luftströmungen, denen ein Lackfilm in der Automobilindustrie, in der besonders hohe Ansprüche an die Verlaufsqualität gestellt werden, ausgesetzt ist. Dabei treten die höchsten Luftgeschwindigkeiten während der Spritzapplikation und während der Lacktrocknung mittels Warmluftdüsen auf.

Tab. 5.1: Beispiele für Luftgeschwindigkeiten, denen ein verlaufender Lackfilm ausgesetzt ist

Lackierschritt	Typische Luftgeschwindigkeiten
Lackierobjekt steht in einer Lackierkabine	- mindestens 0,25 m/s örtliche Luftsinkgeschwindigkeit und mindestens 0,30 m/s mittlere Luftsinkgeschwindigkeit [42]
Spritzapplikation	- Hochrotationszerstäuber: bis zu 100 m/s direkt am Zerstäuber, bis zu 20 m/s auf dem Film [43] - Pneumat: bis zu 300 m/s direkt am Zerstäuber, 20 m/s auf dem Film [44] - HVLP-Zerstäuber: 370 m/s direkt am Zerstäuber, 15 m/s auf dem Film [45] - Airless-Zerstäuber: 50 m/s direkt am Zerstäuber, 15 m/s auf dem Film [46]
Lacktrocknung	- Weitwurfdüsen: bis zu 15 m/s in Düsenhöhe, 10 m/s auf dem Film [47, 48] - Schlitzdüsen mit vorgeschalteten Verteilungskammern: 4 m/s in Schlitzhöhe, 3 m/s auf dem Film [49]

Der Einfluss der Luftführung bei der Trocknung von Automobillacken wurde von Wigger untersucht (Abb. 5.2) [47]. Er nutzte einen variablen Lacktrockner, mit dem sich die Bedingungen in Trocknern der Automobilindustrie nachahmen lassen, und verglich experimentell das Verlaufsergebnis für unterschiedliche Strömungsverhältnisse. Bei hoher Luftgeschwindigkeit auf der Filmoberfläche lagen die mit dem Gerät „wave-scan“ bestimmten Welligkeitswerte im kurz- und langwelligen Strukturbereich um den Faktor 2 bis 3 höher als bei niedriger Luftgeschwindigkeit.

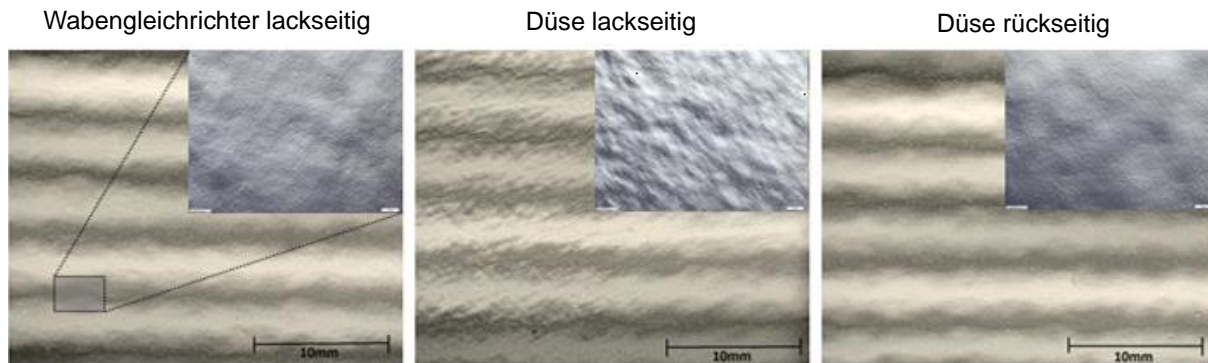


Abb. 5.2: Lackoberflächen nach Trocknung bei unterschiedlichen Strömungsverhältnissen [47].

Für die Automobilindustrie sind bereits Trockner auf dem Markt, in denen die lackierten Karosserien mit Düsen getrocknet werden, die auf die Karosserieinnenseite statt auf die Außenseite gerichtet sind. Der Hersteller nennt die Optimierung der Lackfilmstruktur gegenüber Varianten mit außenseitiger Anströmung als einen Vorteil seines Verfahrens [48]. Er postuliert zudem, dass Filme auf waagerechten und senkrechten Karosseriefächen ohne störende Luftströmung ein zwar nicht gleiches, aber ähnliches Verlaufsergebnis ausbilden würden. Der oft beobachtete starke Welligkeitsunterschied zwischen waagerechten und senkrechten Flächen bei konventioneller außenseitiger Trocknung sei zu einem großen Teil auf die unterschiedlichen Luftströmungsverhältnisse auf diesen Flächen zurückzuführen.

## 5.4 Einfluss von Oberflächenspannungsgradienten

Die einebnungsfördernde oberflächenspannungsgetriebene Strömung entsteht durch örtlich variierende Krümmungsdrücke einer Oberfläche mit homogenem Oberflächenspannungskoeffizienten. Davon abzugrenzen ist die oberflächenspannungsgradientengetriebene Strömung, die einebnungsfördernd oder strukturaufbauend wirken kann. Ihre Triebkraft ist, örtliche Unterschiede des Oberflächenspannungskoeffizienten auszugleichen. Der Strömungsantrieb durch Oberflächenspannungsgradienten wird auch als Marangoni-Effekt bezeichnet. Dieser Effekt ist nicht mit der Rayleigh-Bénard-Konvektion zu verwechseln, die durch Dichtegradienten zwischen oberflächennahen und tieferen Bereichen des Films ausgelöst wird. Beide Effekte können jedoch gleichzeitig auftreten. Man spricht dann von Bénard-Marangoni-Zellen. Aus dem Verhältnis der dimensionslosen Rayleigh-Zahl  $Ra$  und der dimensionslosen Marangoni-Zahl  $Ma$  kann abgeschätzt werden, ob Auftriebskräfte oder Oberflächenspannungskräfte die Konvektion dominieren [50].  $Ma$  verhält sich proportional zur Schichtdicke,

$Ra$  proportional zur dritten Potenz der Schichtdicke. Daraus geht hervor, dass die Auftriebskraft bei abnehmender Schichtdicke viel schneller vernachlässigbar wird als die Oberflächenspannungskraft. In dünnen Lackschichten, wie sie z. B. in der Automobilindustrie mit ihren besonders hohen Appearance-Ansprüchen auftreten, sind die Oberflächenspannungskräfte wegen des großen Verhältnisses Oberfläche/Volumen in der Regel größer als die Auftriebskraft, sodass der Marangoni-Effekt gegenüber dem Rayleigh-Bénard-Effekt dominiert [51]. Lokale Unterschiede des Oberflächenspannungskoeffizienten können durch lokale Lösemittelkonzentrations- oder Temperaturunterschiede entstehen. Sie erzeugen Konvektionszellen, die Material von Bereichen mit niedrigem zu Bereichen mit hohem Oberflächenspannungskoeffizienten fließen lassen. Dieser Materialfluss führt zu einer Änderung der Oberflächentopografie.

Ein besonders eindrucksvolles Beispiel für einen flächig ausgeprägten Marangoni-Effekt wurde von Overdiep bei einigen lösemittelhaltigen Hochglanz-Alkydharzfarben beobachtet [52]. Sinusförmig strukturierte Filme verliefen zunächst schneller als erwartet. Nach einigen Minuten konnte eine Umkehrung der anfänglichen Berge zu Tälern und der anfänglichen Täler zu Bergen beobachtet werden. Später zeigten auch wasserbasierte Lacke mit leichtflüchtigem Colösemittel in Experimenten von Kojima, Moriga und Takenouchi [53, 54] eine solche Berg-Tal-Umkehr. Die Berg-Tal-Umkehr strukturierter Filme wird auf eine unterschiedlich schnelle Lösemittelkonzentrationsabnahme in Bereichen von Bergen und Tälern zurückgeführt. Da der Oberflächenspannungskoeffizient des reinen Bindemittels meist höher als der des reinen Lösemittels ist, ist der Oberflächenspannungskoeffizient der Schicht eine Funktion der lokalen Lösemittelkonzentration. Wenn das Lösemittel verdunstet und die Schicht beginnt, sich unter der Wirkung eines anfänglich homogenen Oberflächenspannungskoeffizienten einzuebnen, sinkt die mittlere Konzentration des Lösemittels im Bereich der Berge langsamer als im Bereich der Täler. Wegen der Konzentrationsabhängigkeit des Oberflächenspannungskoeffizienten nimmt dieser in den Tälern höhere Werte als auf den Bergen an. Die Oberflächenspannungsgradienten treiben eine Strömung von den Bergen zu den Tälern an, was die Einebnung beschleunigt. Liegt das Ungleichgewicht der Lösemittelkonzentration auch dann noch vor, wenn die Lackoberfläche eben wird, so treiben die Oberflächenspannungsgradienten weiterhin die Strömung an und bewirken die beobachtete Umkehrung.

## 5.5 Verlauf an Kanten

Während die Oberflächenspannung auf ebenen Bauteilflächen eine erwünschte einebnungsfördernde Wirkung hat, kann sie an stark gekrümmten Bauteilkanten zu Filmdefekten führen. Typische Kantendefekte wurden schematisch von Kornum and Nielsen dargestellt [55]. An Innenkanten des Bauteils neigen Lackfilme dazu, verdickte Bereiche auszubilden. An Außenkanten eines Substrats bilden sie ausgedünnte oder entnetzte Bereiche, was als Kantenflucht bezeichnet wird. An diese ausgedünnten Bereiche schließen sich verdickte Bereiche, so genannte Fettkanten, an. Die Schichtdicke in den verdickten Bereichen kann ein Vielfaches der mittleren Schichtdicke betragen. Beispiele für Kantendefekte sind in Abb. 5.3 dargestellt.

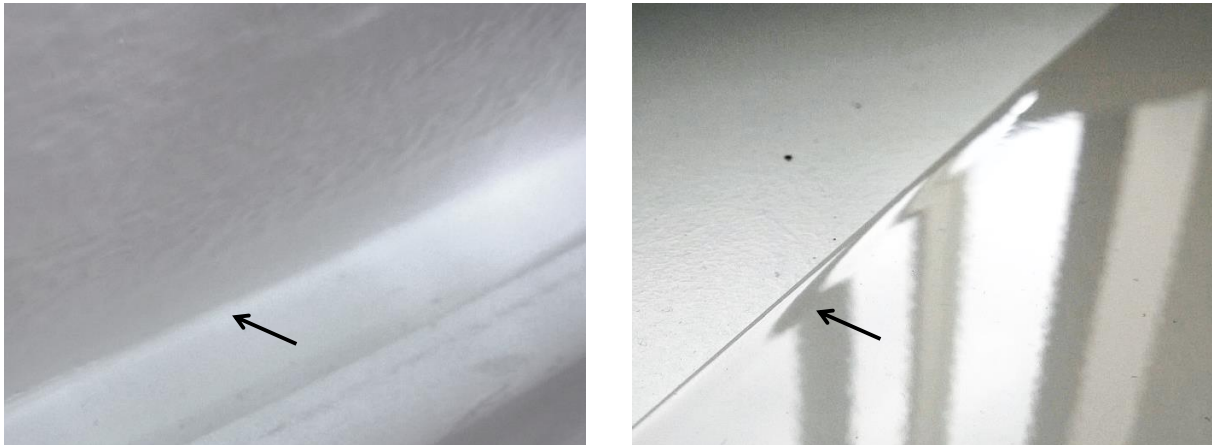


Abb. 5.3: Innenkante, die durch „Volllaufen“ mit Lack unscharf erscheint (links) und Außenkante, an der sich eine „Fettkante“ gebildet hat (rechts).

Eine umfangreiche Arbeit speziell über Fettkanten lieferte Sommer [56]. Er legte Begriffe zur Beschreibung der Fettkantengestalt fest und definierte eine dimensionslose Kenngröße, mit der sich die Fettkantengestalt aus dem Zahlenverhältnis von vier Lack- und Applikationsparametern grob vorhersagen lässt. In Lackierversuchen mit unterschiedlichen handelsüblichen thixotropen Klarlacken, Bauteilkrümmungsradien und Schichtdicken kam er zu dem Schluss, dass sich Fettkanten nie vollständig verhindern lassen. In den Lackierversuchen wurde die Entwicklung der Fettkanten mit laserinduzierter Fluoreszenz gemessen und anschließend mit numerischen Simulationen mit der Volume-of-Fluid-Methode verglichen. Experiment und Simulation lieferten zwar qualitativ ähnliche Aussagen, wie sich einzelne Parameter auf die Entwicklung der Fettkante auswirken, die Ergebnisse waren aber quantitativ häufig nicht vergleichbar. Sommer begründet die Abweichung zwischen Simulation und Experiment unter anderem damit, dass ein geeignetes Modell fehle, mit dem sich der Viskositätsanstieg der thixotropen Lacke nach der Applikation richtig beschreiben lässt.

## 5.6 Das rheologische Verhalten von Lacken

### 5.6.1 Anforderungen an das Fließverhalten der Lacke

Rheologie, auch Fließkunde genannt, ist die Untersuchung der Strömung und Verformung von Materialien. Sie stellt die Beziehung zwischen einer einwirkenden mechanischen Spannung  $\tau$  und der daraus resultierenden Formveränderung  $\gamma$  des Materials her. Unter den Lackeigenschaften ist das rheologische Verhalten diejenige Eigenschaft, die das Verlaufsverhalten am stärksten bestimmt. Sie ist damit für den Lackhersteller die wichtigste Stellgröße, mit der das Verlaufsergebnis gesteuert werden kann.

Die wichtigsten Rheometertypen, die in der Lackindustrie für die Lackentwicklung und Qualitätssicherung eingesetzt werden, sind Rotationsrheometer, Auslaufbecher, Spindeln und Kapillarrheometer, in jüngerer Zeit auch unterschiedliche Dehnrheometer. Für quantitative Messungen hat das Rotationsrheometer die größte Bedeutung erlangt. Es kann in einem rotie-



renden oder oszillierenden Modus betrieben werden. Versuchsabläufe, die mit diesem Rheometertyp in der Lackindustrie standardmäßig durchgeführt werden, werden beispielsweise in [26] und [57] anwendungsnah beschrieben. Als stärker theoretisch orientiertes Standardwerk hat sich das „Rheologie Handbuch“ von Mezger [25] etabliert.

In akademischen Lackier- und Verlaufsexperimenten werden oft newtonsche Modellflüssigkeiten eingesetzt, deren Fließeigenschaften sich im Lieferzustand mit einem einzigen Scherviskositätswert beschreiben lassen [21, 51, 58]. In der Lackindustrie fallen nur wenige Produkte, z. B. einige UV-Lacke und einige klassische Öl- und Alkydharzlacke, in die Kategorie der newtonschen Flüssigkeiten. Für die meisten Industrieanwendungen soll der Lack scheinbar gegensätzliche Fließeigenschaften besitzen:

- Der Lack soll so dünnflüssig sein, dass er sich leicht aufrühren, pumpen und applizieren lässt und während des Verlaufs eine Oberfläche mit insgesamt geringen Höhenunterschieden ausbilden kann.
- Der Lack soll andererseits so dickflüssig sein, dass dispergierte Partikel während der Lagerung nur langsam sedimentieren, der Lackfilm von geneigten Flächen nicht abläuft und eine wellige Oberflächenstruktur ausbildet, die kurz- und langwellige Strukturanteile in einem für das Auge harmonisch erscheinenden Verhältnis umfasst. Da kurzwellige Oberflächenstrukturen die optisch als besonders störend empfundenen, aber unvermeidlichen langwelligen Strukturen im Substrat oder Lackfilm überdecken können, ist eine annähernd vollständige Einebnung des Films häufig nicht erwünscht [2].

Um diese gegensätzlichen Anforderungen – dünnflüssig bei der Verarbeitung, dickflüssig in Ruhe – zu erfüllen, werden bewusst Lackrezepte mit einem komplexen nichtnewtonschen Verhalten formuliert [59]. In den meisten Fällen handelt es sich dabei um ein thixotropes Verhalten, womit ein zeitabhängig-scherverdünnendes Verhalten bezeichnet wird. Während der Applikation wird die innere Struktur des Lackes unter starker Scherbelastung abgebaut – der Lack wird dünnflüssig. Während des anschließenden Verlaufs auf dem Substrat kann sich die innere Struktur unter sehr geringer Scherung wieder erholen – der Lack wird dickflüssiger. Da sich die rheologischen Eigenschaften dabei meist nicht sprunghaft, sondern allmählich ändern, wird auch von Flüssigkeiten mit Gedächtnisrheologie gesprochen.

### 5.6.2 Unterscheidung von Elastizität, Viskosität und Plastizität

Im Alltag werden Gebrauchsmaterialien umgangssprachlich in Flüssigkeiten, Pasten und Festkörper unterteilt. Bei dieser Einteilung handelt es sich um pragmatische Idealisierungen. Aus wissenschaftlicher Sicht besitzt jedes reale Material drei rheologische Eigenschaftsanteile [60]:

- Elastisches Verhalten entspricht dem Verhalten eines idealisierten Festkörpers. Wird der Körper durch eine mechanische Spannung  $\tau$  verformt, wird die mechanische Energie wie bei einer Feder als potentielle Energie gespeichert. Wird die Spannung zurückgenommen,

kehrt der Körper vollständig in seine ursprüngliche Form zurück. Als Maß für den Widerstand gegen elastische Verformung  $\gamma$  dient der Schubmodul  $G$ .

$$\tau = G\gamma \quad (5.3)$$

- Viskoses Verhalten entspricht dem Verhalten einer idealisierten Flüssigkeit. Wirkt eine Spannung auf die Flüssigkeit, antwortet die Flüssigkeit, indem sie strömt und dabei mechanische Energie in mikroskopische Bewegung, d. h. in Wärme, umwandelt. Die Energie wird dissipiert, die Verformung ist irreversibel. Als Maß für den Fließwiderstand dient die Viskosität  $\eta$ .

$$\tau = \eta\dot{\gamma}, \quad \dot{\gamma} = \frac{\partial\gamma}{\partial t} \quad (5.4)$$

- Plastisches Verhalten kennzeichnet idealisierte Materialien, die wie viskose Stoffe eine irreversible Verformung zeigen, jedoch erst, wenn eine kritische Spannung überschritten wird. Unterhalb der kritischen Spannung verhält sich das Material starr.

$$\gamma = \begin{cases} 0 & \text{für } \tau < \tau_{\text{krit.}} \\ \gamma(t) & \text{für } \tau \geq \tau_{\text{krit.}} \end{cases} \quad (5.5)$$

Bei der Deformation eines realen Materials treten elastische, viskose und plastische Verformungsanteile zusammen auf. Deformationsart- und -stärke sowie Zeitmaßstab der Deformation und Beobachtung entscheiden darüber, welche der drei Eigenschaftsanteile dominant sind. So wirkt bei kurzen Belastungszeiten jede Flüssigkeit fest, bei langen Belastungszeiten ist jedes Material fließfähig. Ein oft herangezogenes anschauliches Extrembeispiel, das zeigt, wie Deformationsstärke und Zeitmaßstab über den dominanten Verformungsanteil entscheiden, ist Pech. Dieses Material kann bei Raumtemperatur einerseits mit einem Hammer zerschlagen werden, andererseits fließt es bei ausreichend langer Lagerungszeit aus einem Trichter und bildet im Abstand von mehreren Jahren einzelne Tropfen [61, 62].

Der Zusammenhang zwischen der Verformung eines Körpers und der diese Verformung verursachenden mechanischen Spannung wird in der Rheologie durch rheologische Modelle beschrieben. Die Verformung kann als Scherung, Dehnung, Stauchung oder Torsion auftreten. In den Modellen werden die drei idealisierten Grundeigenschaften Elastizität, Viskosität und Plastizität mit den aus der Mechanik bekannten Grundelementen Feder (Hooke-Element), Dämpfungszylinder (Newton-Element) und Reibklotz (St.-Venant-Element) beschrieben (Abb. 5.4).

Indem mehrere dieser idealisierten Grundelemente durch Reihen- und Parallelschaltung zusammengesetzt werden, kann auch ein komplexeres, der Realität näheres rheologisches Verhalten im Modell abgebildet werden (Abb. 5.5). So lassen sich viskoelastisches, viskoplastisches und viskoelastoplastisches Verhalten abbilden. Das Verhalten der Grundelemente kann mathematisch durch einfache Gleichungen ausgedrückt werden (Abb. 5.4). Aus diesen

Grundgleichungen können Gleichungen für das Verhalten der zusammengesetzten Modellkörper hergeleitet werden. Für die Auswahl des rheologischen Modells gilt, dass es die Materialantwort umso genauer beschreiben kann, je mehr Grundelemente zusammengesetzt werden. Je komplexer das rheologische Modell wird, desto mehr Materialparameter müssen jedoch bestimmt werden und desto schwieriger wird die mathematische Handhabung. Die Herausforderung besteht darin, dass Modell gerade so komplex zu wählen, wie es für den jeweiligen Anwendungsfall, in dieser Arbeit für den Lackfilmverlauf, nötig ist.

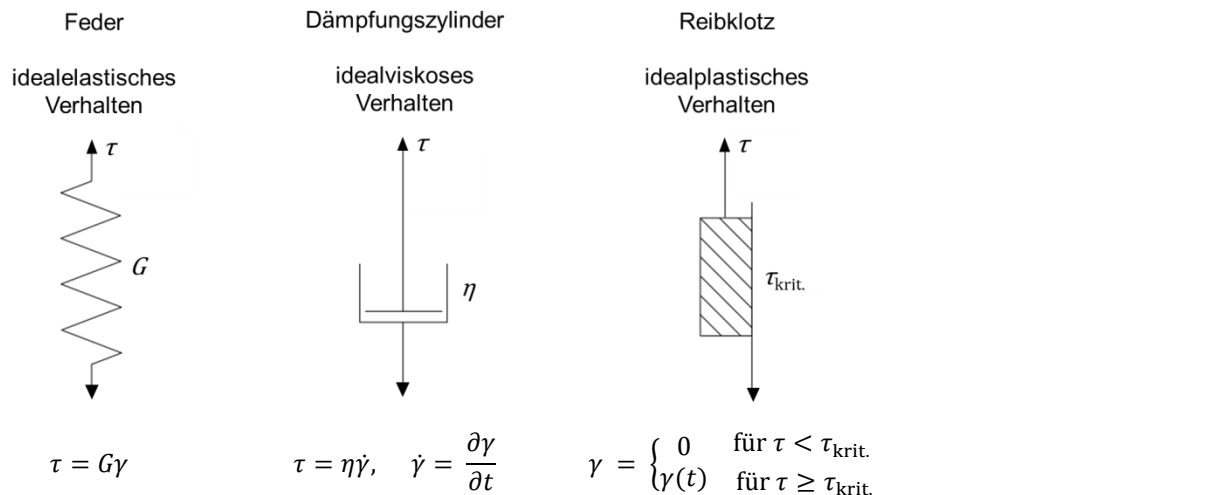


Abb. 5.4: Grundelemente rheologischer Modelle mit Grundgleichungen, die den Zusammenhang zwischen Spannung  $\tau$  und Verformung  $\gamma$  beschreiben.

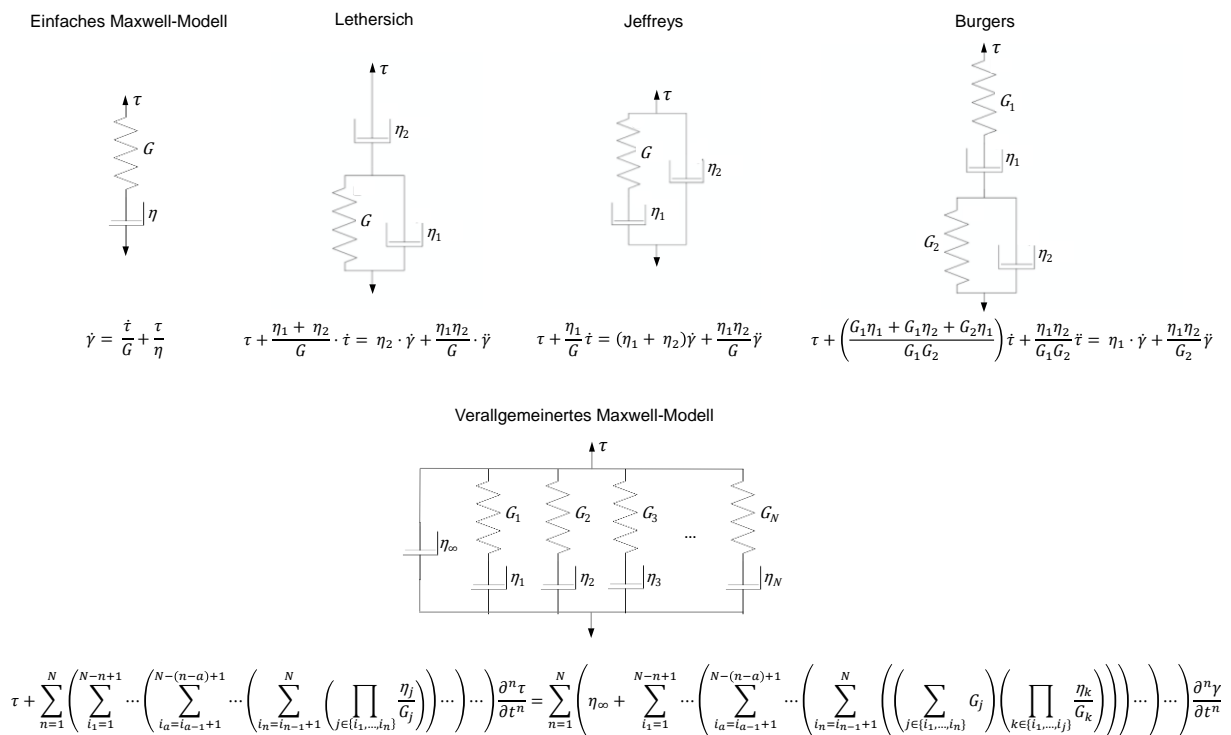


Abb. 5.5: Zusammengesetzte rheologische Modelle am Beispiel viskoelastischer Flüssigkeiten.

Viskoelastisches Verhalten unter Scherung lässt sich mit einem Rotationsrheometer z. B. durch einen Frequenztest charakterisieren. In diesem Versuchsablauf wird Material oszillierend sehr kleinen sinusförmigen Deformationen mit unterschiedlicher Frequenz ausgesetzt. Bei idealelastischen Proben sind Spannungsverlauf und Deformationsverlauf in Phase, bei idealviskosen Proben sind sie um  $90^\circ$  phasenverschoben und das Maximum der Spannung wird erreicht, wenn die Deformation null beträgt. Viskoelastische Proben zeigen eine Phasenverschiebung, die zwischen diesen Extremfällen liegt (Details s. z. B. [25]). Aus der Amplitude der Spannung  $\hat{\tau}$ , der Amplitude der Deformation  $\hat{\gamma}$  und der Phasenverschiebung  $\delta$  zwischen Spannung und Deformation kann der komplexe Schubmodul  $G^*$  gebildet werden. Er hat die Form einer komplexen Zahl und beschreibt das gesamte viskoelastische Verhalten einer Messprobe bei einer Frequenz.

$$G^* = G' + i G'' \quad (5.6)$$

Der Realteil  $G'$  der komplexen Zahl (Gl. 5.7) wird Speichermodul genannt und repräsentiert den elastischen Anteil. Er ist proportional zum Anteil der Deformationsenergie, die im Material gespeichert wird und nach Rücknahme der Kraft wieder aus dem Material gewonnen werden kann. Der Imaginärteil  $G''$  (Gl. 5.8) wird Verlustmodul genannt und repräsentiert den viskosen Anteil. Er entspricht dem Verlustanteil der Energie, der durch innere Reibung in Wärme umgewandelt wird.

$$G' = \frac{\hat{\tau}}{\hat{\gamma}} \cdot \cos \delta \quad (5.7)$$

$$G'' = \frac{\hat{\tau}}{\hat{\gamma}} \cdot \sin \delta \quad (5.8)$$

Im Frequenztest stehen die Modulwerte bei niedrigen Frequenzen für das Materialverhalten bei kleiner, langsamer Deformation und Modulwerte bei hohen Frequenzen für das Verhalten bei kleiner, schneller Deformation. Wie Abb. 5.6 qualitativ zeigt, können bei Lacken typische Frequenzabschnitte mit unterschiedlichem viskoelastischen Verhalten beobachtet werden. Bei sehr niedrigen Frequenzen im so genannten Anfangsbereich dominiert das viskose Verhalten ( $G'' > G'$ ) – das Material hat Flüssigkeitscharakter. Steigt die Frequenz, dominiert auf dem so genannten gummielastischen Plateau das elastische Verhalten ( $G' > G''$ ) – das Material nimmt hier Gelcharakter an. Insbesondere bei Flüssigkeiten mit zwei unterschiedlichen Molekülfraktionen mit jeweils schmaler Molmassenverteilung können zusätzlich ein Übergangsbereich ( $G' < G''$  oder  $G' > G''$ ) und ein Glasbereich ( $G' > G''$ ) beobachtet werden, in denen sich der viskoelastische Charakter noch einmal ändern kann. Ursache und Breite der unterschiedlichen Frequenzabschnitte können mit der Molekülstruktur begründet werden und werden in [25] und [63] diskutiert.

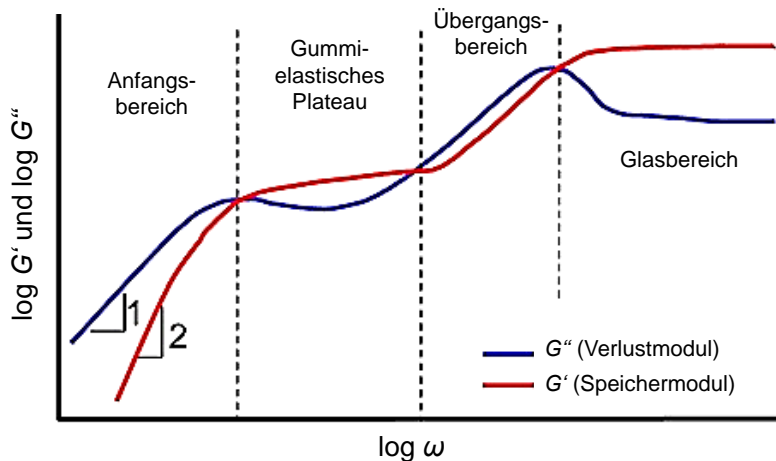


Abb. 5.6: Frequenzabhängigkeit der Schermoduln bei kleiner Deformation in einem Frequenztest. Abbildung in Anlehnung an [63].

Einfache viskoelastische Flüssigkeiten lassen sich mit dem rheologischen Modell nach Maxwell beschreiben (Abb. 5.5). In diesem Modell gilt für die Scherrate:

$$\dot{\gamma} = \frac{\tau}{\eta} + \frac{\dot{\tau}}{G} \tag{5.9}$$

Das Verhältnis  $\eta/G$  wird als Relaxationszeit  $t_{relax}$  bezeichnet. Unter der Relaxationszeit versteht man die charakteristische Zeit, in der sich ein System exponentiell einem stationären Zustand annähert. Wird eine viskoelastische Flüssigkeit durch eine Spannung deformiert, ist die Relaxationszeit diejenige Zeit, in der die ursprüngliche Spannung auf ihren e-ten Teil abnimmt. Bei idealen festen Körpern ist der Wert der Relaxationszeit unendlich, bei idealen Flüssigkeiten Null, bei realen Flüssigkeiten liegt er dazwischen. Für die menschliche Wahrnehmung gilt, dass Stoffe mit Relaxationszeiten  $t_{relax} < 1$  s als flüssig empfunden werden, während Stoffe mit  $t_{relax} > 10$  s als fest empfunden werden [62]. In einem Frequenztest einer Probe, die sich mit dem einfachen Maxwell-Modell beschreiben lässt, kann die Relaxationszeit als Kehrwert der Kreisfrequenz am Kurvenschnittpunkt der Moduln  $G'$  und  $G''$  abgelesen werden (Abb. 5.7).

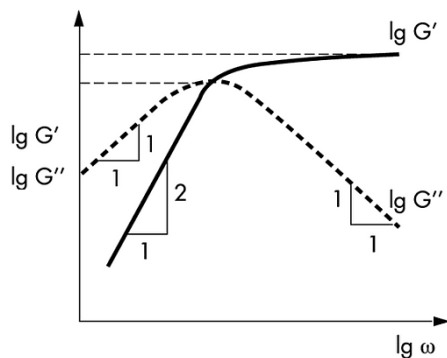


Abb. 5.7: Frequenztest einer Probe, die sich mit dem einfachen Maxwell-Modell mit einer einzigen Relaxationszeit beschreiben lässt. Die Relaxationszeit [s] entspricht dem Kehrwert der Kreisfrequenz [1/s] am Kurvenschnittpunkt.

Reale Lacke beinhalten eine Vielzahl unterschiedlicher Partikel und Moleküle, beispielsweise Polymere unterschiedlicher Molmasse und Struktur, und besitzen deshalb mehrere Relaxationszeiten. Ein rheologisches Modell, das diese unterschiedlichen Relaxationszeiten berücksichtigt, ist das verallgemeinerte Maxwell-Modell oder  $n$ -Moden-Maxwell-Modell, das aus einer Parallelschaltung mehrerer Maxwell-Grundelemente besteht (Abb. 5.5). Für jedes individuelle Grundelement gilt:

$$\dot{\gamma}_i = \frac{\tau}{\eta_i} + \frac{\dot{\tau}}{G_i} \quad \text{mit} \quad \frac{\eta_i}{G_i} \text{ als individueller Relaxationszeit } t_{\text{relax } i} \quad (5.10)$$

Mathematisch gut handhabbar ist es, ähnliche Relaxationszeiten zusammenzufassen, sodass eine diskrete Anzahl von Relaxationszeiten erhalten wird. Nach dem  $n$ -Moden-Maxwell-Modell können an gemessene Frequenztestkurven Funktionen angepasst werden, in die diskrete Relaxationszeiten  $t_{\text{relax } i}$  und zugehörige Gewichtungsfaktoren  $k_{\text{relax } i}$  eingehen. Wie anschaulich von Laun gezeigt wurde, kann auf diese Weise sichtbar gemacht werden, wie stark einzelne Relaxationszeiten  $t_{\text{relax } i}$  zum Gesamtmaterialverhalten bei der jeweiligen Frequenz  $\omega$  beitragen (Abb. 5.8) [64]. Die Zuordnung  $k_{\text{relax } i} (t_{\text{relax } i})$  wird als diskretes Relaxationszeitspektrum bezeichnet.

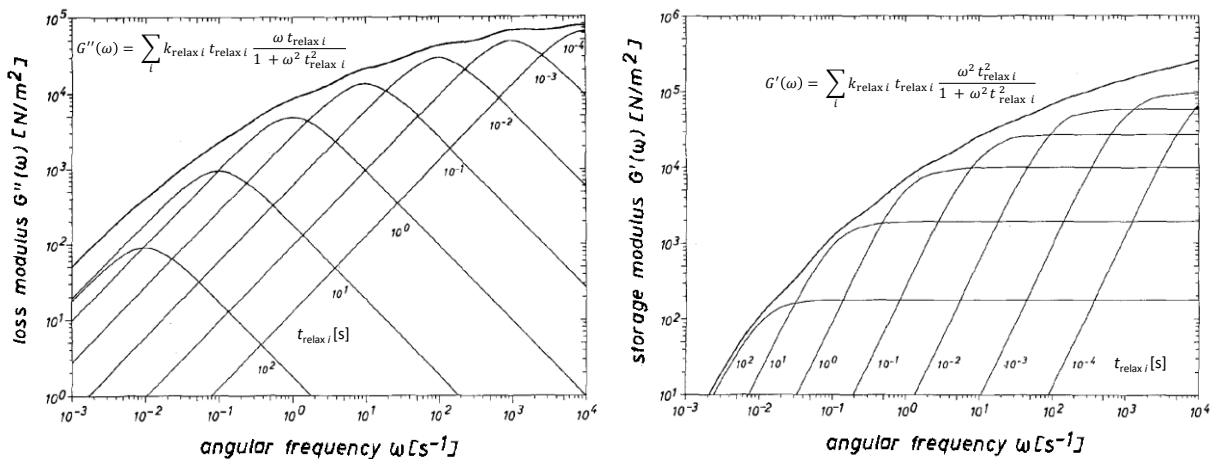


Abb. 5.8: Beitrag mehrerer Relaxationszeiten einer realen Polyethylenschmelze zu den Schermoduln in einem Frequenztest [64]. Der gezeigte Frequenzbereich entspricht dem Anfangsbereich und dem gummielastischen Plateau in Abb. 5.6.

### 5.6.3 Nichtlineare rheologische Eigenschaften

Für die Grundelemente hookesche Feder und newtonscher Dämpfungstopf wird im einfachsten Fall von einem linearen Zusammenhang zwischen Spannung und Deformation bzw. Spannung und Deformationsrate ausgegangen. Der Schubmodul  $G$  bzw. die Viskosität  $\eta$  stellen dabei Proportionalitätskonstanten dar. Bei vielen realen Stoffen gilt dieser einfache Zusammenhang nicht oder nur in einem bestimmten Messbereich. Schubmodul und Viskosität stellen dann keine Materialkonstanten, sondern Materialfunktionen dar. Die Modellkörper können daran angepasst werden, indem man den linearen mathematischen Zusammenhang durch einen nichtlinearen Zusammenhang ersetzt.

Bei der Messung der rheologischen Eigenschaften mit einem in der Lackindustrie verbreiteten Rotationsrheometer sind zwei Arten nichtlinearen Verhaltens zu unterscheiden:

- Nichtlineare Viskoelastizität

Die viskoelastischen Eigenschaften lassen sich nur bei sehr kleinen Deformationen im so genannten linearviskoelastischen Bereich, auch LVE-Bereich oder reversibler Deformationsbereich, genau messen. Innerhalb dieses Deformationsbereiches sind die viskoelastischen Eigenschaften unabhängig von der gewählten Deformation. Messtechnisch ist das viskoelastische Verhalten außerhalb des LVE-Bereichs nur angenähert, z. B. mit umfangreichen Differentialgleichungen, auswertbar und erfordert Parameter, die teilweise vom Anwender als Annahmen vorgegeben werden müssen [25].

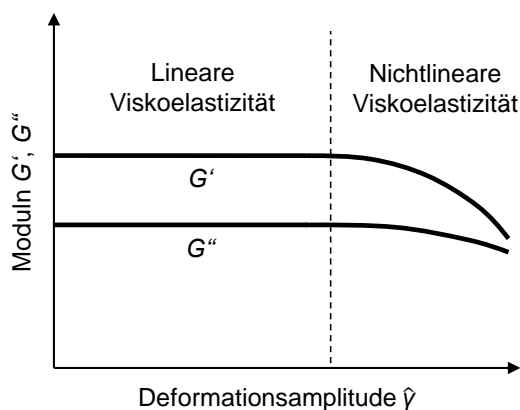


Abb. 5.9: Lineare und nichtlineare Viskoelastizität in einer oszillierenden Messung mit steigender Deformationsamplitude.

- Nichtlineare Viskosität

Die Viskosität bildet nur für newtonsche Fluide eine Proportionalitätskonstante zwischen Spannung und Deformationsrate (Abb. 5.10). Solche Flüssigkeiten werden bevorzugt in akademischen Experimenten und Simulationen als Modellflüssigkeit eingesetzt, stellen aber in der Lackindustrie einen Spezialfall dar. Nichtnewtonsche Fluide zeigen ein scherverdünnendes oder scherverdickendes Verhalten. Dabei sinkt bzw. steigt die Viskosität in Abhängigkeit von der Deformationsrate. Zu den nichtnewtonschen Fluiden können außerdem Materialien mit einer scheinbaren Fließgrenze  $\tau_0$  gezählt werden. Diese beginnen erst zu fließen, wenn die mechanische Spannung einen kritischen Wert übersteigt. Der Begriff „scheinbar“ deutet an, dass dieser Spannungswert nur im Zeitmaßstab einer bestimmten rheologischen Messung als fester Wert erscheint und je nach Messverfahren und Messpunktdauer variiert. Nichtlineare Viskosität kann mit einer Veränderung der Mikrostruktur des Lackes unter starker Deformation erklärt werden (Abb. 5.11).

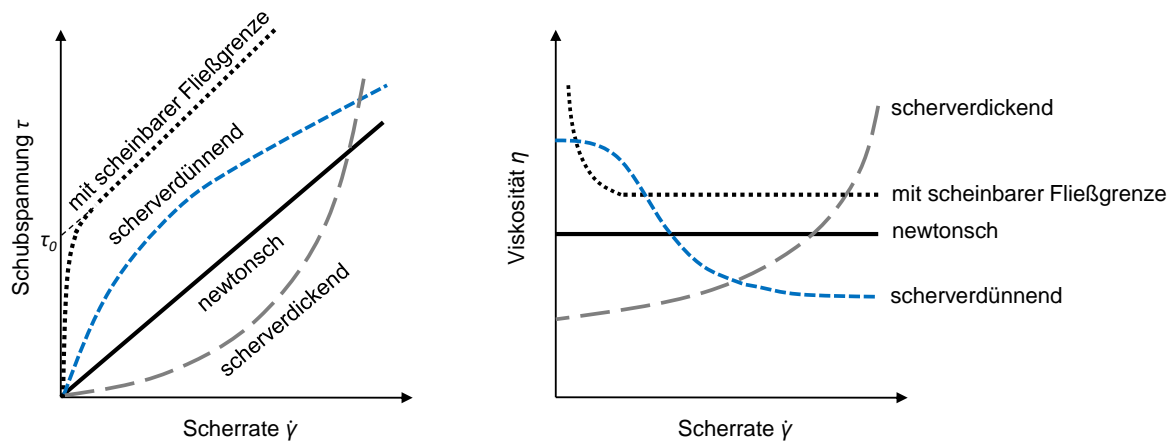


Abb. 5.10: Fließkurven (links) und zugehörige Viskositätskurven (rechts) für Flüssigkeiten mit unterschiedlicher Schubspannungantwort auf eine Veränderung der Scherrate.

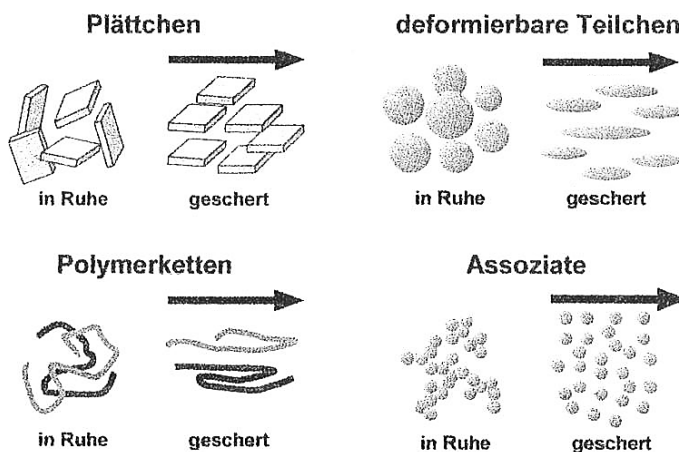


Abb. 5.11: Veränderung der Mikrostruktur unter starker Scherung [57].

#### 5.6.4 Unterscheidung von Viskoelastizität und Thixotropie

Bei Lacken können zwei Arten der Zeitabhängigkeit der rheologischen Eigenschaften unterschieden werden:

##### 1. Viskoelastizität einer Flüssigkeit mit gegebener Mikrostruktur

Viskoelastische Systeme, die im linear-viskoelastischen Bereich geschert werden, zeigen eine Zeitabhängigkeit, da die Mikrostruktur Zeit benötigt, um auf eine Strömung oder mechanische Spannung zu antworten. Im linear-viskoelastischen Bereich kann das Antwortverhalten gemessen werden, ohne die Mikrostruktur selbst zu zerstören. Bei kurzen Belastungszeiten (hohen Frequenzen im Rheometer) können die Strukturen nicht schnell genug reagieren, wodurch eine elastische Antwort beobachtet wird. Bei langen Belastungszeiten (niedrigen Frequenzen im Rheometer), hat das System Zeit, zu fließen, wobei eine viskose Antwort beobachtet wird. Somit ist das System viskoelastisch, wenn es über alle Zeit- (und Frequenz-)Bereiche hinweg beobachtet wird.



## 2. Zeitabhängiger Ab- oder Aufbau der Mikrostruktur

Nichtnewtonsches Verhalten außerhalb des linear-viskoelastischen Bereiches, wie es in Abb. 5.10 dargestellt ist, kann modellhaft mit unterschiedlichen Mikrostrukturen bei unterschiedlichen Deformationsraten erklärt werden. Wird die Deformationsrate geändert, benötigt die Mikrostruktur eine gewisse Zeit, um durch Strukturab- oder -aufbau den zur neuen Deformationsrate gehörenden Gleichgewichtszustand zu erreichen. Diese Zeit kann so kurz sein, dass sie messtechnisch nicht erfasst werden kann (Strukturviskosität, Dilatanz), kann aber auch Sekunden bis Tage betragen (Thixotropie, Rheopexie). Im Gegensatz zum unter 1. beschriebenen Zeiteffekt im linear-viskoelastischen Bereich braucht die Mikrostruktur außerhalb des linear-viskoelastischen Bereichs nicht nur Zeit, um auf die Deformation zu antworten, sondern wird auch durch die Deformation selbst verändert. Die Zeitabhängigkeit dieses Strukturab- und -aufbaus wird in der Lackindustrie durch Hysteresekurven oder durch Sprungversuche mit abruptem Wechsel von schneller zu langsamer Scherung charakterisiert (Abb. 5.12).

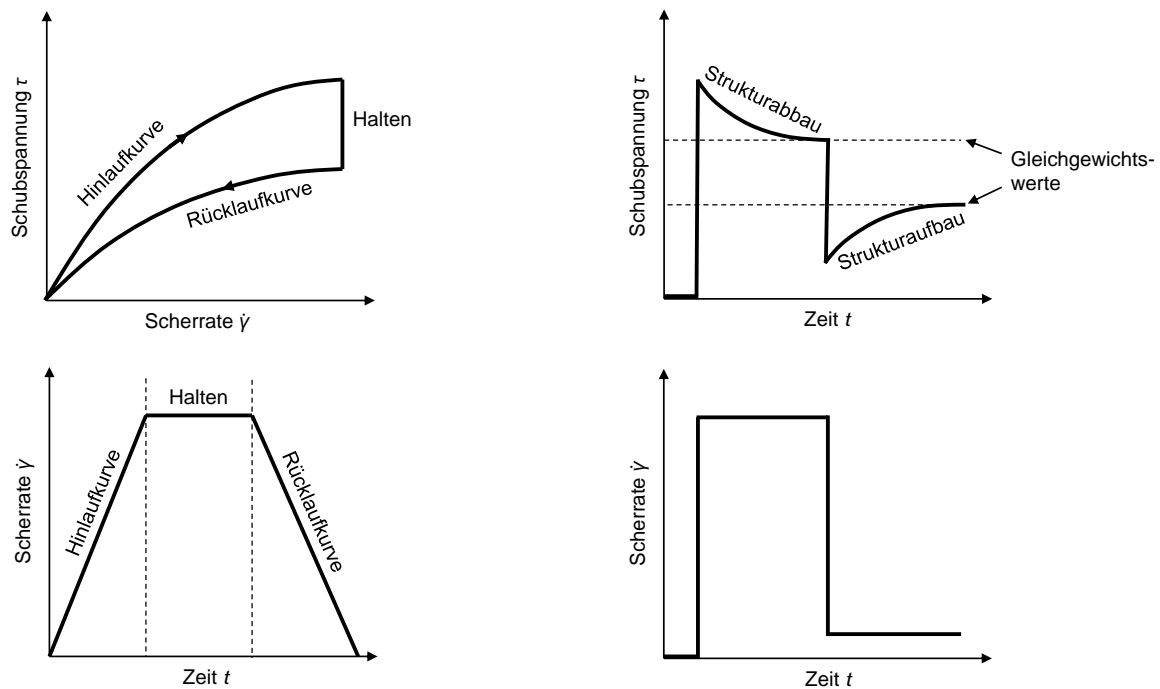


Abb. 5.12: Hysteresekurve (links) und Sprungversuch (rechts) zur Charakterisierung der Thixotropie.

Thixotrope/rheopexe Zeitskalen können länger sein als viskoelastische Zeitskalen und sind in der Praxis von Bedeutung, wenn Strukturab- und -aufbau im Bereich von Minuten stattfinden. Wie Abb. 5.13 verdeutlicht, können Strukturab- und -aufbau neben der Veränderung der viskosen Eigenschaften auch mit einer Veränderung der elastischen Eigenschaften einhergehen: Nach Veränderung der Deformationsrate verändert sich die Mikrostruktur mit der Zeit. Könnte man diese veränderliche Mikrostruktur zu unterschiedlichen Zeitpunkten „einfrieren“ und mit unterschiedlichen Frequenzen belasten, würde jede dieser gegebenen Mikrostrukturen ein unterschiedliches linear-viskoelastisches Antwortverhalten zeigen. Eine umfangreiche und viel zitierte Übersicht über Definitionen, Ursachen, Messung und mathematische Beschreibung der Zeitabhängigkeit rheologischer Eigenschaften lieferte Barnes [65]. Er betonte, dass

bisher nur wenige Theorien versuchen, den gleichzeitigen Abbau/Wiederaufbau des viskosen und elastischen Verhaltens zu berücksichtigen.

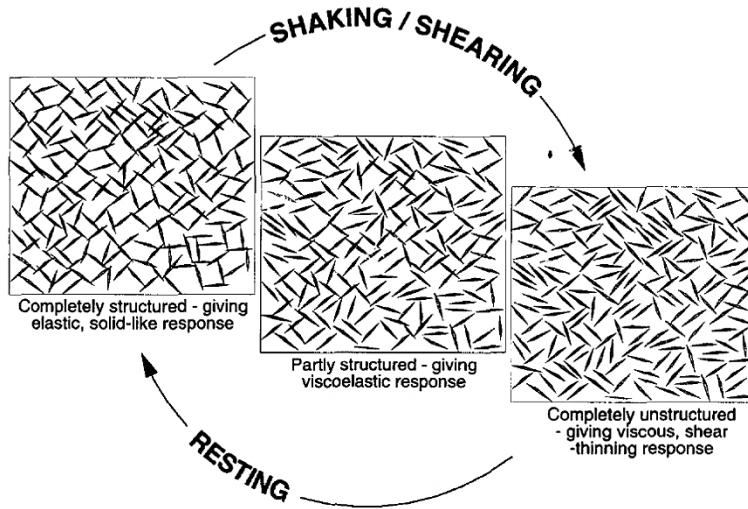


Abb. 5.13: Abbau und Wiederaufbau einer Mikrostruktur [65].

## 5.7 Simulation des Filmverlaufs

### 5.7.1 Übersicht über Varianten zur Modellierung der Filmströmung

Der Verlauf von dünnen Flüssigkeitsfilmen ist seit 1920 insbesondere für newtonsche Flüssigkeiten experimentell untersucht worden (s. Quach [66] und Dodge [67] und die darin beschriebenen Arbeiten). Theoretisch behandelt wurde das Thema erstmals in den 60er Jahren [68]. Charakteristisch für einen verlaufenden Lackfilm ist die veränderliche freie Oberfläche zur Luft hin, während die Grenzfläche zum festen Substrat ihre Gestalt beibehält. Die Schichtdicke  $h$  des Films ist viel kleiner als die charakteristische Länge  $l$ , die parallel zum Substrat gemessen wird. Unter dem Einfluss äußerer Kräfte wie Oberflächenspannung und Schwerkraft liegt die Hauptströmungsrichtung parallel zum Substrat. Die Strömungsgeschwindigkeit, die senkrecht zum Substrat gemessen wird, ist in der Regel viel kleiner als die Geschwindigkeit, die parallel zum Substrat gemessen wird [11]. Der genaueste Ansatz, um solche Strömungen zu modellieren, nutzt die makroskopische Impulsgleichung, z. B. die Navier-Stokes-Gleichungen

$$\rho \dot{\vec{u}} = \rho \left( \frac{\delta \vec{u}}{\delta t} + (\vec{u} \cdot \nabla) \vec{u} \right) = -\nabla p + \eta \Delta \vec{u} + (\lambda_{Lamé} + \eta) \nabla (\nabla \cdot \vec{u}) + \vec{f} \quad (5.11)$$

mit der Dichte  $\rho$ , dem Druck  $p$ , der Geschwindigkeit eines Teilchens in der Strömung  $\vec{u}$ , der Volumenkraftdichte  $\vec{f}$ , der Lamé-Konstante  $\lambda_{Lamé}$  und der dynamischen Viskosität  $\eta$ . Obwohl dieser Ansatz nur wenige physikalische Größen enthält, ist er stets mit äußerst aufwändigen numerischen Berechnungen verbunden (Abb. 5.15 (a) und (b)). Für Verlaufssimulationen besteht das Ziel darin, die Navier-Stokes-Gleichungen so weit zu vereinfachen, bis nur noch die

verlaufsrelevanten Größen erscheinen, und zwar jene, die experimentell zugänglich sind. Bei der Vereinfachung macht man sich das Längenverhältnis  $h/l \ll 1$  der Lackfilme zunutze. Es wird eine so genannte Dünnschichtnäherung oder Näherung für langwellige Strukturen angewandt (Abb. 5.14). Die Näherung hat viele Gemeinsamkeiten mit der klassischen Schmierfilmtheorie, auch Lubrikationstheorie oder Lubrication-Theorie genannt, die für Schmierfilme zwischen zwei festen Bauteiloberflächen verwendet wird. Sie wird daher auch als Schmierfilmnäherung oder Lubrication-Näherung bezeichnet. Vorteil der Näherung ist, dass für manche Anwendungsfälle analytische Lösungen möglich sind (Abb. 5.15 (c)), für andere Anwendungsfälle vereinfacht sich das numerische Problem zumindest stark (Abb. 5.15 (d)).

$$\rho \left( \cancel{\frac{\partial u}{\partial t}} + u \cancel{\frac{\partial u}{\partial x}} + w \frac{\partial u}{\partial z} \right) = -\frac{\partial p}{\partial x} + \eta \left( \cancel{\frac{\partial^2 u}{\partial x^2}} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \right)$$

Re = 0 (Stokes flow)

$$\rho \left( \cancel{\frac{\partial w}{\partial t}} + u \cancel{\frac{\partial w}{\partial x}} + w \frac{\partial w}{\partial z} \right) = -\frac{\partial p}{\partial z} + \eta \left( \cancel{\frac{\partial^2 w}{\partial x^2}} + \frac{\partial^2 w}{\partial z^2} \right) - \rho g$$

lubrication limit

Abb. 5.14: Vereinfachung der Navier-Stokes-Gleichungen durch die Dünnschichtnäherung am Beispiel einer 2D-Strömung [69].

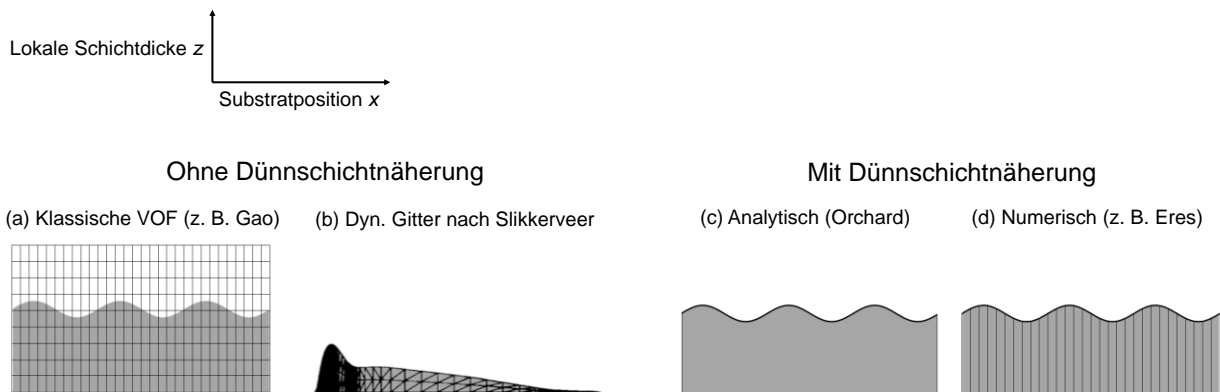


Abb. 5.15: Lokale Diskretisierung eines Lackfilms mit und ohne Dünnschichtnäherung.

### 5.7.2 Modellierung der Filmströmung ohne Dünnschichtnäherung

Wird der Filmverlauf ohne die vereinfachende Dünnschichtnäherung berechnet, so muss das Verlaufsproblem örtlich in jeder Raumrichtung und zeitlich diskretisiert werden. Das Filmvolumen wird dazu in Gitterzellen unterteilt und die Strömungsgeschwindigkeitskomponenten werden in jeder Zelle iterativ für jeden Zeitschritt berechnet. Als grundlegendes mathematisches Modell der Strömungsmechanik dienen die Navier-Stokes-Gleichungen. Die am weitesten verbreiteten Methoden zur approximativen Lösung dieser Gleichungen in diskretisierter Form sind die Finite-Differenzen-Methode (FDM), die Finite-Volumen-Methode (FVM) und die Finite-Elemente-Methode (FEM) [70].

Der Lackfilmverlauf stellt streng genommen eine Zwei-Phasen-Strömung dar, da gleichzeitig Lack und die darüber liegende Luft strömen müssen, damit sich die Position der freien Filmoberfläche verändern kann. Ein Standardverfahren zur Behandlung von zweiphasigen Strömungen ist die Volume-of-Fluid-Methode (VOF) [71]. Sie wird meist mit der Finite-Volumen-Diskretisierung eingesetzt. Mit der Volume-of-Fluid-Methode werden die Volumenanteile der unterschiedlichen Phasen, in diesem Fall Lack und Luft, in einer Gitterzelle bestimmt. Zellen im Filminnen sind somit vollständig mit Lack gefüllt, Zellen an der Grenzfläche Lack-Luft nur zu einem gewissen Volumenanteil (Abb. 5.15 (a)). Aus den Volumenanteilen in den Zellen an der Grenzfläche kann die Form der freien Oberfläche rekonstruiert werden. Ist diese bekannt, kann auch die Kraft, mit der die Oberflächenspannung auf den Film wirkt, für jede Stelle der Oberfläche berechnet werden. Das bekannteste Modell, dass die Oberflächenspannung in VOF-Simulationen berücksichtigt, ist das von Brackbill et al. veröffentlichte Continuum-Surface-Force-Modell (CSF) [72]. Anwendung gefunden haben diese Methoden z. B. bei Gao, Morley und Dhir, die mit einer Kopplung von FVM, VOF und CSF durch eine direkte Simulation der Navier-Stokes-Gleichung untersuchten, wie Filme auf senkrechten Wänden ablaufen [73]. Als wichtige Vorgängerarbeiten sind die Simulationen ablaufender Filme von Salamon et al. [74] und Ramaswamy et al. [75] zu nennen. Hoffmann untersuchte mit einer VOF-ähnlichen Methode das Abfließen mehrphasiger Filmströmungen aus zwei und drei nicht mischbaren Flüssigkeiten an geneigten Flächen [70].

Während für die VOF-Methode in der Regel ein strukturiertes Gitter verwendet wird, in dem Luft und Lack als Zweiphasenströmung auftreten, kann das Strömungsproblem auf die Berechnung der Strömung allein im Lackfilm reduziert werden, wenn die Wechselwirkung mit der Luft vernachlässigt wird und sich die Gitterzellen dynamisch an die aktuelle Form der Flüssigkeitsoberfläche anpassen (Abb. 5.15 (b)). So stellten Slikkerveer et al. einen Algorithmus vor, mit dem die oberflächenspannungs- und schwerkraftgetriebene Veränderung von Filmoberflächen im Waagerechten und Senkrechten mit einem dynamischen Gitter simuliert werden kann [14].

Für die numerischen Lackverlaufssimulation ohne Dünnschichtnäherung sind sehr feine Rechengitter und entsprechend lange Rechenzeiten nötig. Wird das Gitter vergrößert, lässt das ungünstige Verhältnis von sehr flachen, aber breiten Gitterzellen im Film die Simulation instabil werden. Um die in der Praxis relevanten Verlaufszeiten von mehreren Minuten und Filme mit mehreren Quadratzentimetern Oberfläche zu simulieren, wären selbst mit den leistungsstärksten Computern mehrere Monate Rechenzeit notwendig. Diese Verfahren sind deshalb auf wenige Sekunden Verlauf und sehr kleine Flächen oder einzelne Profilschnitte durch den Film beschränkt.

### 5.7.3 Modellierung der Filmströmung mit Dünnschichtnäherung

Während Simulationen ohne Dünnschichtnäherung erfordern, dass der Film in jeder Raumrichtung in Gitterzellen unterteilt wird, genügt mit der Dünnschichtnäherung in den meisten Fällen eine Aufteilung des Filmvolumens in Säulen (Abb. 5.15 (d)). Für Spezialfälle verein-

facht sich das Problem so weit, dass ganz auf ein Rechengitter verzichtet werden kann (Abb. 5.15 (c)). Grundidee der Dünnschichtnäherung für freie Filme ist, dass sich die lokale Höhe einer Säule durch Druckunterschiede zu den benachbarten Säulen ändert. Dabei strömt der Lack aus Säulen mit hohem Druck in Säulen mit niedrigem Druck. Die Viskosität des Lackes behindert die Strömung und bestimmt so, wie schnell die lokalen Druckunterschiede ausgeglichen werden können.

Aufgrund der großen Anzahl an möglichen Spezialfällen in der Literatur, z. B. endlicher Film mit einer Grenzlinie Luft/Lack/Substrat, Viskositätsgradient über die Filmdicke, strukturiertes Substrat, Film mit diffundierenden Tensiden, sich bewegendes Substrat, soll an dieser Stelle ein verallgemeinertes Vorgehen zur Herleitung von Verlaufsmodellen mit der Dünnschichtnäherung zusammengefasst werden [76]:

Die Standardannahmen für die Dünnschichtnäherung sind:

- Inkompressible Flüssigkeit
- Wechselwirkung mit ruhender Luft ist vernachlässigbar
- Haftbedingung am Substrat:  $u(z = 0) = 0$
- Schichtdicke ist im Verhältnis zur mit Lack bedeckten Substratlänge gering:  $h/l \ll 1$
- Die Höhe der Störungen der Filmoberfläche ist im Verhältnis zur Schichtdicke gering:  $A/h \ll 1$
- Die Strukturwellenlänge der Störungen ist im Verhältnis zur Schichtdicke groß:  $\lambda/h \gg 1$
- Die Strömungsgeschwindigkeit ist sehr niedrig, sodass Reibungskräfte gegenüber Trägheitskräften dominieren und die Trägheitsterme in den Navier-Stokes-Gleichungen vernachlässigt werden können

Aufstellen des Modells (je nach Spezialfall mit unterschiedlichen Randbedingungen):

1. Berechnung der höhenabhängigen Druckverteilung  $p(x, z, t)$  (bzw.  $p(x, y, z, t)$ , wenn statt einer Schnittlinie ein flächiger Film betrachtet wird), an jeder Stelle des Films zu einem Zeitpunkt. In den meisten Modellen sind der Laplace'sche Krümmungsdruck, den die Oberflächenspannung verursacht, und/oder der Schweredruck für die ortsabhängigen Druckunterschiede verantwortlich.
2. Berechnung des Geschwindigkeitsprofils  $u(x, z, t)$  der substratparallelen Strömungskomponente aus der Druckverteilung im Film. Für newtonsche Lacke ergibt sich aus der Druckverteilung ein semiparabelförmiges Geschwindigkeitsprofil.
3. Der substratparallele Volumenstrom  $Q(x, t)$  wird durch Integration des Geschwindigkeitsprofils erhalten.
4. Kopplung des substratparallelen Volumenstroms mit der Massenerhaltung liefert eine nichtlineare partielle Differentialgleichung für die Änderung der Säulenhöhe  $\frac{\partial z(x)}{\partial t}$ : Fließt parallel zum Substrat mehr Flüssigkeit aus der Säule als hineinfließt, sinkt die Säulenhöhe. Fließt parallel zum Substrat mehr Flüssigkeit in die Säule hinein als hinausfließt, steigt die Säulenhöhe.

Eine Pionierarbeit auf dem Gebiet der Filmverlaufsberechnung lieferte Orchard [68]. Er stellte eine analytisch lösbare Gleichung vor, mit der die Einebnung waagerechter, sinusförmig

strukturiertes Filme aus viskosen Flüssigkeiten mit konstanten Eigenschaften auf glattem Substrat eindimensional berechnet werden kann. Für komplexer geformte Profillinien kann der Verlauf mithilfe einer Fourierserie beschrieben werden, indem die Amplitudenänderung für jede enthaltene Strukturwellenlänge separat berechnet wird. In seiner linearen Theorie berücksichtigte Orchard vereinfachend nur die oberflächenspannungsgetriebene Einebnung. Er erklärt, dass die Änderung von Strukturen mit Wellenlängen  $\lambda < 1$  cm im Waagerechten von der oberflächenspannungsgetriebenen Strukturänderung dominiert wird und die Schwerkraft in diesem Fall vernachlässigt werden kann. Seine Analyse liefert für jede Strukturwellenlänge eine jeweils zeitlich konstante Verlaufsgeschwindigkeit  $v_{\text{Verlauf}}$ , eine exponentiell mit der Zeit abnehmende Amplitude  $A$  (Gl. 5.12) und die maximale Schubspannung  $\tau_{\text{max}}$  innerhalb der Flüssigkeit (Gl. 5.13). Der Kehrwert der Verlaufsgeschwindigkeit kann als diejenige Zeit interpretiert werden, die der Lack benötigt, damit seine Strukturamplitude auf das 1/e-Fache der anfänglichen Amplitude fällt. Orchard erhielt eine gute Übereinstimmung zwischen seiner einfachen linearen Theorie und der numerischen Lösung der nichtlinearen Gleichung für die Entwicklung der lokalen Schichtdicke. Kristiansen konnte die Gültigkeit der Orchard-Gleichung später experimentell mit newtonschen Ölen bestätigen und kam zu dem Schluss, dass die Gleichung bis zu einer Amplitude von 20 % der Schichtdicke einsetzbar ist [21].

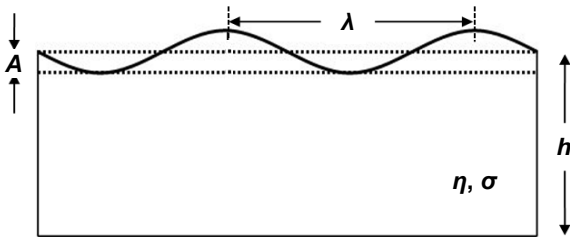


Abb. 5.16: Größen im Verlaufsmodell nach Orchard.

$$A(t) = A_0 \cdot e^{(-v_{\text{Verlauf}} \cdot t)} \quad \text{mit} \quad v_{\text{Verlauf}} = \frac{16\pi^4 \sigma h^3}{3\eta \lambda^4} = \text{konst} \quad (5.12)$$

$$\tau_{\text{max}} = A \left[ \frac{8\pi^3 \sigma h}{\lambda^3} \right] \left[ \frac{\cosh\left(\frac{2\pi h}{\lambda}\right)}{\left(\frac{2\pi h}{\lambda}\right)^2 + \cosh^2\left(\frac{2\pi h}{\lambda}\right)} \right] \quad (5.13)$$

Während die Schwerkraft im Waagerechten laut Orchard vernachlässigt werden kann, wirkt die Schwerkraft auf senkrechtem oder geneigtem Substrat als Hangabtriebskraft, die den Film ablaufen lässt. Besitzt das Substrat, auf dem der Lack aufgebracht ist, eine wellige Oberfläche, überträgt diese Ablaufströmung die Substratstruktur teilweise auf die Oberfläche des Films. Smith, Barsotti und Bell fanden eine analytische Lösung, mit der die Übertragungsstärke einer sinusförmigen Substratstruktur auf die Lackoberfläche berechnet werden kann [77].

Zahlreiche Modelle für numerische Verlaufssimulationen unter Verwendung der Dünnschichtnäherung wurden von der Gruppe Schwartz, Eres, Roy, Eley und Weidner entwickelt. Ihre Modelle umfassen eine Vielzahl von strukturverändernden Einflüssen. Dabei konzentriert

sich jede der Arbeiten auf einen einzelnen Einfluss oder eine Auswahl mehrerer Einflüsse. Die Modelle beinhalten insbesondere Schwerkraft und Oberflächenspannung, Substratstruktur, Substratneigung, Substratkrümmung, Bewegung des Substrates, eine Schubspannung auf der Filmoberfläche, die Diffusion von Tensiden an die Filmoberfläche, außerdem die Entstehung von Läufern auf zuvor benetztem oder teilweise unbenetztem Substrat, die Entstehung von Abtropfmustern an nach unten zeigenden Substratflächen und die Veränderung der Filmzusammensetzung durch Trocknung [17, 41, 78 bis 81]. Im Gegensatz zu den früheren analytisch lösbaren Gleichungen, die nur den eindimensionalen Verlauf entlang einer Profillinie durch den Film beschreiben, lässt sich mit diesen Modellen auch der zweidimensionale Verlauf auf Flächen mit ggf. richtungsabhängigen Eigenschaften simulieren. Die Autorengruppe ging in den meisten Fällen von einem newtonschen Fließverhalten aus und verzichtete auf Vergleiche mit experimentellen Ergebnissen. Hager führte mit ausgewählten Termen aus den genannten Modellen umfangreiche theoretische Parametervariationen für newtonsche Lacke durch. Er leitete aus den Ergebnissen ab, wie Prozessparameter in der Spritzlackierapplikation verändert werden müssten, um die Welligkeitskennzahlen in unterschiedlichen Strukturwellenlängenbereichen zu optimieren [10].

Modelle für Mehrschichtsysteme, die in übereinanderliegenden Flüssigkeitsschichten eine unterschiedliche Viskosität aufweisen, wurden von Pozrikidis [16] und Balmforth [15] aufgestellt.

Figliuzzi et al. [22] leiteten analytisch und numerisch lösbare Modellgleichungen für den rein oberflächenspannungsgetriebenen Verlauf auf waagrechttem rauem Substrat her. Sie verglichen für einen lösemittelhaltigen Lack simulierte mit gemessenen Verlaufsergebnissen. Dabei nahmen sie vereinfachend ein newtonsches Fließverhalten an, in dem die Viskosität allein vom Lösemittelgehalt abhängig ist. Die Viskosität wurde nicht im Vorhinein mit einem Rheometer bestimmt, sondern indirekt aus dem gemessenen Verlaufsverhalten berechnet. Sie stellten fest, dass analytisch und numerisch lösbare Gleichungen zu nahezu identischen Verlaufsergebnissen führten. Obwohl die Viskosität aus dem Verlaufsverhalten selbst bestimmt wurde, wichen die lokalen Topografiemesswerte zwischen Messung und Simulation jedoch um einen von den Autoren definierten relativen lokalen Fehler von bis zu 30 % voneinander ab.

Orchards Modell wurde erstmals von Overdiep auf newtonsche Lacke erweitert, die durch eine inhomogene Lösemittelkonzentration Oberflächenspannungsgradienten ausbilden (Marangoni-Effekt) [52]. Er konnte auf diese Weise eine experimentell beobachtete Berg-Tal-Umkehr erklären. Dieses Modell wurde später von Wilson [82], Moriarty, Terrill und Wilson [83] und Eres et al. [79] analysiert und verallgemeinert. Sie fanden eine gute Übereinstimmung zwischen analytischen und numerischen Berechnungen zum Einfluss der Oberflächenspannungsgradienten. Während die Oberflächenspannungsgradienten in Wirklichkeit Konvektionszellen im Film hervorrufen, beschreiben die Verlaufsmodelle mit Dünnschichtnäherung vereinfachend die Nett Höhenerhöhung an jeder Stelle, ohne die Konvektionszellen nachzubilden.

Die Mehrzahl der Verlaufsmodelle mit Dünnschichtnäherung geht von idealviskosen newtonschen Lacken aus und verzichtet auf Vergleiche mit realen Experimenten. Da die meisten handelsüblichen Lacke ein nichtnewtonsches Fließverhalten besitzen, sind diese Arbeiten eher von mathematischem Interesse. Welche Bedeutung das nichtnewtonsche Fließverhalten für den Verlauf in der Praxis hat, wurde in einer Arbeit Webers deutlich, in der thixotrope kommerziell erhältliche Automobilbasislacke untersucht wurden [24]. Weber schlug vor, das Fließverhalten dieser Lacke für die Berechnung stark vereinfacht zu betrachten. Dazu nahm sie Gleichgewichtviskositätskurven mit dem Rheometer auf, betrachtete die Viskosität bei einer Scherrate von 1 1/s als repräsentative Viskosität für niedrige Scherraten und setzte diese Viskosität in Orchards Verlaufsgleichung ein. Sie verglich die berechneten mit experimentell gemessenen Verlaufsgeschwindigkeiten und stellte fest, dass sie sich um einen Faktor 100 bis 10000 unterschieden. Bisher gibt es nur wenige Versuche, die Verlaufsmodelle um ein komplexeres Fließverhalten zu erweitern und sie so an die Praxis anzunähern: Patton erweiterte Orchards Verlaufsmodell um eine schubspannungsabhängige Viskosität mit dem Ziel, den Verlauf zeitunabhängig scherverdünnender reinviskoser Lacke berechnen zu können [84]. Er schlug vor, die Lackrheologie mit der Casson-Gleichung (Gl. 5.14) durch drei Parameter zu beschreiben, die Fließgrenze  $\tau_0$ , die Grenzviskosität  $\eta_\infty$  bei starker Scherung und den Power-law-Exponenten  $n$ .

$$\eta \equiv \frac{\tau}{\dot{\gamma}} = \left( \frac{\tau_0^n}{\dot{\gamma}^n} + \eta_\infty^n \right)^{\frac{1}{n}} \quad (5.14)$$

Nach Orchard kann die maximale Schubspannung im Film zu einem bestimmten Zeitpunkt aus der Oberflächenspannung und der Filmgeometrie nach Gl. 5.13 berechnet werden. Mit abnehmender Amplitude sinkt diese Schubspannung während des Verlaufs. In Pattons Modell wird mit der Orchard'schen Verlaufsgleichung die Amplitudenabnahme iterativ für kleine Zeitschritte berechnet. Dazu wird für jeden Zeitschritt die aktuelle maximale Schubspannung und aus der Viskositätsfunktion  $\eta(\tau)$  die zugehörige Viskosität bestimmt.

Iyer und Bousfield nutzten in einer schwerpunktmäßig mathematischen Arbeit das Viskositätsmodell nach Carreau, um den Verlauf von reinviskosen Lacken mit zeitunabhängigem scherverdünnendem Fließverhalten zu berechnen [85]. Darin stellen  $\eta_0$  und  $\eta_\infty$  Viskositätsplateaus bei sehr niedrigen bzw. sehr hohen Scherraten,  $k$  einen Scherratenfaktor und  $n$  den Power-law-Exponenten dar:

$$\eta(\dot{\gamma}) = \eta_\infty + (\eta_0 - \eta_\infty) [1 + (k \dot{\gamma})^2]^{\frac{(n-1)}{2}} \quad (5.15)$$

Sie verglichen Ergebnisse ihres Modells, das die Dünnschichtnäherung nutzt, mit numerischen Ergebnissen eines Modells ohne Dünnschichtnäherung. Zusätzlich nahmen sie mit einem Rheometer die Gleichgewichtviskositätskurve eines Lackes auf, passten das Carreau-Viskositätsmodell an die rheologischen Messdaten an, führten damit Simulationen durch und verglichen experimentelle mit simulierten Verlaufsergebnissen. Zwar wichen die Ergebnisse der beiden mathematischen Modelle nur um 2 % voneinander ab, zwischen den simulierten und gemessenen Filmprofilen stellten sie aber lokale Höhenabweichungen von bis zu 20  $\mu\text{m}$  bei einer mittleren Schichtdicke von 50  $\mu\text{m}$  fest.



Ahmed et al. stellten ein Verlaufsmodell mit Dünnschichtnäherung vor, in welchem sie die Rheologie mit Hilfe eines Potenzgesetzes beschrieben, das zwei Parameter, nämlich Konsistenzfaktor und Power-law-Index, enthält [19]. Wie Iyer und Bousfield gingen sie von reinviskosen Flüssigkeiten aus, deren Viskosität nur scher-, aber nicht zeitabhängig ist. Sie beschränkten sich auf numerische Untersuchungen ohne Vergleich mit Experimenten.

Cohu und Magnin erweiterten Pattons Modell um zwei weitere Viskositätsparameter  $\xi$  und  $\beta$  auf insgesamt fünf Viskositätsparameter mit dem Ziel, für reinviskose thixotrope Lacke neben der Scherabhängigkeit zusätzlich die Zeitabhängigkeit der Viskosität in Orchards Verlaufsmodell zu berücksichtigen [23]. Sie bestimmten die zusätzlichen Parameter, indem sie im Rheometer Sprungversuche mit konstanter Scherratenvorgabe  $\dot{\gamma}$  in der Erholungsphase durchführten, für die Erholungsphase den Anstieg der Schubspannung  $\tau(t)$  auftrugen und Kurven gemäß Gl. 5.16 an die Messwerte anpassten.

$$\tau = \tau_{\text{Gleichg.}} \left(1 - e^{-\xi \dot{\gamma}^\beta t}\right) + \eta_\infty \dot{\gamma} e^{-\xi \dot{\gamma}^\beta t} \quad (5.16)$$

Die aktuelle Verlaufsviskosität berechneten sie iterativ aus der aktuellen maximalen Schubspannung  $\tau$ , die sich aus der Filmgeometrie ergibt, und den fünf Viskositätsparametern nach Gl. 5.17.

$$\eta(t, \tau) \equiv \eta = \left[ \left( \frac{\tau_0}{\tau} \eta \right)^n + \eta_\infty^n \right]^{\frac{1}{n}} \left[ 1 - e^{-\xi \left( \frac{\tau}{\eta} \right)^\beta t} \right] + \eta_\infty \left[ 1 - e^{-\xi \left( \frac{\tau}{\eta} \right)^\beta t} \right] \quad (5.17)$$

Sie sind wohl die einzigen Autoren, die ein experimentell gemessenes Verlaufsverhalten mit einem Verlaufsmodell verglichen, das die Thixotropie berücksichtigt. Sie verglichen für zwei thixotrope nicht verdunstende Lacke die mit Pattons Modell und ihrem Modell simulierte Amplitudenabnahme sinusförmig strukturierter Filme mit der gemessenen Amplitudenabnahme. Während Pattons Modell im Vergleich zu den Messungen einen zu langsamen Verlauf vorhersagte, sagte Cohus und Magnins Modell einen zu schnellen Verlauf voraus. Sie bewerteten die Ergebnisse ihres Modells zwar als zufriedenstellend, jedoch unterschieden sich die damit berechneten und die gemessenen Verlaufsgeschwindigkeiten insbesondere zu Beginn des Verlaufs um ein Vielfaches.

Livescu und Roy stellten ein Modell mit Dünnschichtnäherung für den Verlauf reinviskoser thixotroper Flüssigkeiten auf horizontalem glattem Substrat auf, in welchem die Viskosität in unterschiedlichen Höhen des Films unterschiedliche Werte annehmen kann [20]. Sie nahmen an, dass sich die Viskosität zwischen zwei Plateaus  $\eta_0$  und  $\eta_\infty$  bei sehr niedrigen bzw. sehr hohen Scherraten bewegt. Die Viskosität drückten sie als Funktion eines Strukturparameters im Verlaufsmodell aus, der den aktuellen Zustand des Strukturabbaus und -aufbaus repräsentiert. Sie verglichen zwei Modelle, die diesen Strukturabbau und -aufbau beschreiben: Das Modell von Moore benötigt vier ( $\eta_0$ ,  $\eta_\infty$ ,  $a$ ,  $b$ ), das komplexere BQP-Modell von Baravian et al. acht ( $\eta_0$ ,  $\eta_\infty$ ,  $\tau_c$ ,  $\tau_{a,0}$ ,  $p$ ,  $q$ ,  $t_{a,\infty}$ ,  $t_{a,0}$ ) experimentell zu bestimmende Materialparameter. Sie zeigten, dass die Viskositätsvariation über der Filmdicke sehr unterschiedlich ausfällt, je nachdem ob das Viskositätsmodell von Moore oder das BQP-Modell verwendet wird. In ähn-

licher Weise verfolgten später Wilson et al. die Idee, die Viskosität als Funktion eines Strukturparameters in einem Verlaufsmodell mit Dünnschichtnäherung für reinviskose thixotrope Lacke auszudrücken [18]. Da sich sowohl Livescu und Roy als auch Wilson et al. auf numerische Untersuchungen beschränkten, konnte keine Aussage darüber getroffen werden, ob sich mit einem der Viskositätsmodelle, die einen Strukturparameter nutzen, der Verlauf realer thixotroper Lacke vorhersagen lässt.

Listrov analysierte in einer theoretischen Arbeit das rein schwerkraftgetriebene Abfließen viskoelastischer Flüssigkeitsfilme mit zeitlich konstanten Eigenschaften an geneigten Substraten [13]. Er nahm ein stark idealisiertes viskoelastisches Verhalten an, das er mit dem einfachen Maxwell-Modell beschrieb. In das Viskoelastizitätsmodell gehen ein einziger Viskositätskoeffizient und eine einzige Relaxationszeit als konstante Materialeigenschaften ein.

Keunings und Bousfield erweiterten Orchards Analyse für den oberflächenspannungsgetriebenen Verlauf reinviskoser Flüssigkeiten auf viskoelastische Flüssigkeiten [12]. Wie Orchard drückten sie Filmprofile, deren Form von der idealen Sinusform abweicht, mit einer Fourierserie aus. Sie leiteten eine gewöhnliche Differentialgleichung her, die das Geschwindigkeitsprofil der Filmströmung beschreibt. Dieses ist für sehr dünne Filme für die Strömung parallel zum Substrat annähernd semiparabelförmig und weicht für höhere Schichtdicken von der Parabelform ab. Die Differentialgleichung ist analytisch lösbar, was den Vorteil hat, dass die Wahl des Viskoelastizitätsmodells erleichtert wird. Die Autoren verwendeten ein verallgemeinertes Modell der linearen Viskoelastizität mit einer Relaxationsfunktion, die durch  $n$  Exponentialterme definiert wird. Die sich daraus ergebende Konstitutivgleichung stellt den Zusammenhang zwischen Spannungstensor (einwirkende Kraft) und Deformationsgeschwindigkeitstensor (Verformung der Flüssigkeit aufgrund der Kraft) dar und ist als verallgemeinertes Maxwell-Modell oder  $n$ -Moden-Maxwell-Modell bekannt. Es lautet

$$\mathbf{T} = \sum_{i=1}^n \mathbf{T}_i \quad (5.18)$$

$$\mathbf{T}_i + t_{\text{relax } i} \frac{\partial \mathbf{T}_i}{\partial t} = 2\eta_i \mathbf{D} \quad \text{mit } \mathbf{D} = \begin{pmatrix} \frac{\partial v_x}{\partial x} & \frac{1}{2} \left( \frac{\partial v_y}{\partial x} + \frac{\partial v_x}{\partial y} \right) \\ \frac{1}{2} \left( \frac{\partial v_y}{\partial x} + \frac{\partial v_x}{\partial y} \right) & \frac{\partial v_y}{\partial y} \end{pmatrix}. \quad (5.19)$$

Darin steht  $\mathbf{T}$  für den Spannungstensor,  $\mathbf{D}$  für den Deformationsgeschwindigkeitstensor, die Konstanten  $t_{\text{relax } i}$  und  $\eta_i$  stellen Relaxationszeiten und zugehörige Viskositätskoeffizienten dar (vgl. Abb. 5.8). Der Deformationsgeschwindigkeitstensor enthält auf der Hauptdiagonale die Dehnraten und auf der Gegendiagonale die Scherraten. Relaxationszeiten und Viskositätskoeffizienten bilden zusammen ein diskretes Relaxationszeitspektrum. Keunings und Bousfield definieren die Verlaufviskosität als eine „viskoelastische Viskosität“  $\eta_v$ , die aus den diskreten Relaxationszeitspektren und der Verlaufsgeschwindigkeit  $v_{\text{Verlauf}}$  berechnet wird:

$$\eta_v = \sum_{i=1}^n \frac{\eta_i}{1 - v_{\text{Verlauf}}} \quad (5.20)$$

Da die Verlaufsviskosität von der Verlaufsgeschwindigkeit abhängt und diese wiederum von der Verlaufsviskosität, muss die Verlaufsgeschwindigkeit selbstkonsistent berechnet werden:

$$v_{\text{Verlauf}}(h, \lambda, \sigma, \eta_i) = \frac{\sigma \pi}{\lambda \sum_{i=1}^N \left( \frac{\eta_i}{1 - v_{\text{Verlauf}}(h, \lambda, \sigma, \eta_i) t_{\text{relax } i}} \right)} \cdot \frac{\tanh\left(2\pi \frac{h}{\lambda}\right) - \left(2\pi \frac{h}{\lambda}\right) \cdot \text{sech}^2\left(2\pi \frac{h}{\lambda}\right)}{1 + \left(2\pi \frac{h}{\lambda}\right)^2 \cdot \text{sech}^2\left(2\pi \frac{h}{\lambda}\right)} \quad (5.21)$$

bzw. für dünne Schichten mit  $h/\lambda \ll 1$  vereinfachend nach

$$v_{\text{Verlauf}}(h, \lambda, \sigma, \eta_i) = \frac{16\pi^4 \sigma h^3}{3 \sum_{i=1}^N \left( \frac{\eta_i}{1 - v_{\text{Verlauf}} t_{\text{relax } i}} \right) \lambda^4} \quad (5.22)$$

Weil die Verlaufsviskosität von der Verlaufsgeschwindigkeit abhängt und diese wiederum strukturwellenlängenabhängig ist, verläuft nach Keunings und Bousfield bei viskoelastischen Lacken jede Strukturwellenlänge mit einer anderen Verlaufsviskosität. Die Autoren berechneten exemplarisch Verlaufsgeschwindigkeiten von Polymerschmelzen und -lösungen mit diskreten Relaxationszeitspektren, die sie der Literatur entnahmen. Da sie von zeitunabhängigen Materialeigenschaften ausgingen, erhielten sie wie Orchard zeitlich konstante Verlaufsgeschwindigkeiten. Ihre Analyse legt nahe, dass Elastizität den Verlauf im Vergleich zum Verlauf rein viskoser Flüssigkeiten zusätzlich verzögert, jedoch wurden die Ergebnisse nicht experimentell überprüft.

# 6 Experimentelles und mathematisches Vorgehen

## 6.1 Experimentelle Methoden

### 6.1.1 Messung des Verlaufsverhaltens

Für den Vergleich zwischen Messung und Simulation müssen Filmgeometrie, Oberflächenspannung und rheologisches Verhalten der Lacke gemessen werden. Alle Messungen wurden bei 23 °C durchgeführt und repräsentieren damit das Materialverhalten in der Ablüftphase, in der der größte Teil der Topografieänderung stattfindet. Grundsätzlich sind alle hier verwendeten Mess- und Auswertemethoden auch bei erhöhten Temperaturen, wie sie thermisch härtende Lacke beim Einbrennen erfahren, anwendbar. Eine Übersicht über die verwendeten Messgeräte gibt Abb. 6.3.

Zur berührungslosen Messung der Filmgeometrie flüssiger Lackschichten wurde ein optisches Profilometer FRT MicroProf mit chromatischem Sensor FRT CWL verwendet. Der Sensor verfügt über einen maximalen Messbereich in  $z$ -Richtung von 300  $\mu\text{m}$  mit einer höchstmöglichen Auflösung von 3 nm. Es können einzelne Profillinien mit maximal 10 cm Länge oder Flächen mit einer Seitenlänge von maximal 10 cm  $\times$  10 cm mit einem kleinstmöglichen Messpunkt Abstand von 2,5  $\mu\text{m}$  aufgenommen werden.

Für die Messung des Verlaufsverhaltens wurden die zu untersuchenden Flüssigkeiten mit einer Spaltrassel auf Hochglanzblech im Profilometer aufgerakelt und sofort danach strukturiert. Um regelmäßig strukturierte Filmoberflächen zu erhalten, wurden Gewinde durch den Film gezogen oder Stempel auf den Film gedrückt (Abb. 6.1). Um unregelmäßige Filmoberflächen zu erhalten, wurde der aufgerakelte Film mit einer Pipette strukturiert. Während die regelmäßigen Strukturen die Strukturen bei der Applikation mit einem Pinsel oder einem Einzeltropfenapplikator in idealisierter und reproduzierbarer Form nachahmen, sind unregelmäßige Strukturen typisch für die Spritzlackierapplikation oder die Applikation mit dem Farbroller (Abb. 6.2). Nach der Filmstrukturierung wurden die Topografie- und Schichtdickenänderung des Films durch Sensorüberfahrten an derselben Position in konstanten Zeitabständen gemessen. Für die Amplitudenberechnung der sinusförmig strukturierten Filme wurde mit einem Python-Code automatisiert die Filmtopografie eingelesen, mit einem Sawitzky-Golay-Filter geglättet und der arithmetische Mittelwert der halben Bergeshöhe mindestens fünf benachbarter Berge gebildet. Bei nichtsinusförmig strukturierten Filmen wurde die Amplitudenänderung einzelner Strukturwellenlängen mittels Fast-Fourier-Transformation aus der Topografie ausgelesen. Die Schichtdicke opaker pigmentierter Lacke wurde mit dem optischen Profilometer durch Messung der Stufenhöhe am Übergang des Lackfilms zu einem unbeschichteten Substratbereich als Referenzebene gemessen. Bei transparenten Flüssigkeiten konnte die Schichtdicke direkt mit dem Schichtdickenmodus des

Profilometers, der gleichzeitig die Lichtreflexion an der Filmoberfläche und am Substrat erfasst, bestimmt werden.

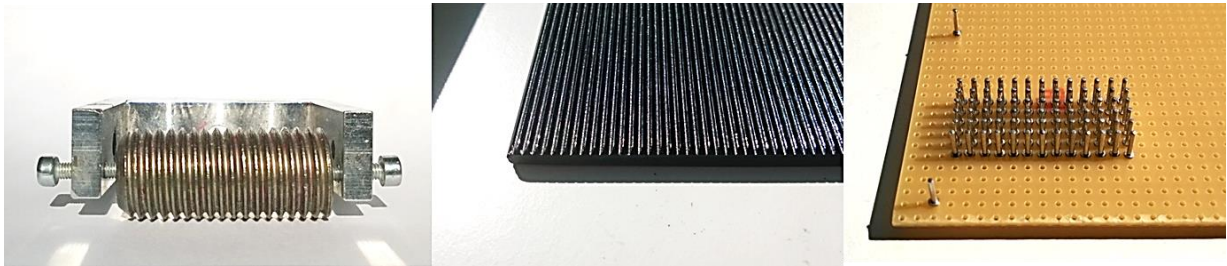


Abb. 6.1: Werkzeuge zur Lackfilmstrukturierung: Gewinde (links) und Glaskeramikstempel (Mitte) zur Erzeugung sinusförmiger Strukturen, Leiterplatten als Stempel (rechts) zur Erzeugung von Eierkartonstrukturen.

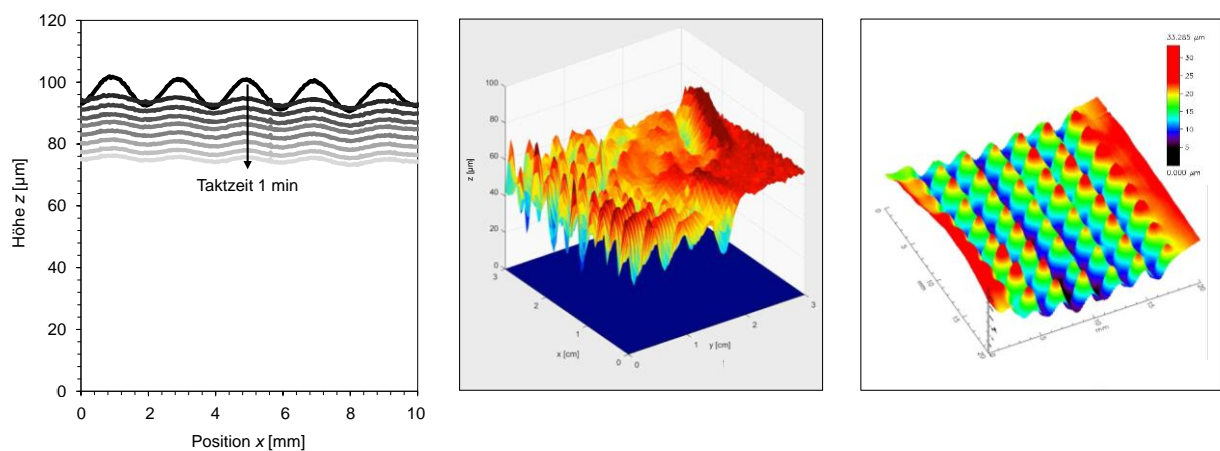


Abb. 6.2: Beispiele für mit dem Profilometer gemessene Filmtopografien.

### 6.1.2 Messung der physikalischen Materialeigenschaften

Die Veränderung des Festkörpergehalts während des Ablüftens wurde gravimetrisch oder profilometrisch bestimmt. Für die gravimetrische Bestimmung wurde die Massenänderung eines beschichteten Bleches auf einer Waage bis zur vollständigen Trocknung protokolliert und der zeitabhängige Festkörpergehalt als Verhältnis Lösemittelmasse/Festkörpermasse ausgedrückt. Für die profilometrische Bestimmung wurde der zeitabhängige Festkörpergehalt aus dem bekannten Festkörpergehalt im Lieferzustand in Massenprozent und der zeitabhängigen profilometrisch gemessenen Schichtdicke berechnet und in  $\text{kg/m}^3$  ausgedrückt.

Wie sich die Materialeigenschaften durch Abdunstung während des Verlaufens verändern, wurde mit Material bestimmt, das auf Bleche aufgerakelt, abgelüftet und nach definierten Ablüftzeiten abgeschabt wurde. Der statische Oberflächenspannungskoeffizient wurde mit einem Kontaktwinkelmessgerät OCA 20 von DataPhysics nach der Stempelmethode gemessen. Dabei wird ein Tropfen auf einen runden Metallstempel gesetzt, seine Tropfenkontur durch eine Kamera erfasst und aus der Tropfenkontur und der Materialdichte automatisiert mit der Young-Laplace-Gleichung die Oberflächenspannung berechnet [86]. Diese Methode

hat den Vorteil, dass sie auch für hochviskose Flüssigkeiten und geringe Flüssigkeitsvolumina, wie sie beim Abschaben abgelüfteter Lackfilme anfallen, geeignet ist.

Für die rheologische Charakterisierung wurde ein Rotationsrheometer Physica UDS 200 mit Kegel-Platte-Geometrie verwendet. Der Kegel hatte einen Durchmesser von 50 mm und einen Kegelwinkel von  $2^\circ$ . Die Verdunstung am Rand des Rheometermessspalts wurde durch eine Lösemittelfalle minimiert. Mit dem Rheometer wurden im rotierenden Modus Viskositätskurven, im oszillierenden Modus Amplitudentests und Frequenztests sowie im rotierenden und oszillierenden Modus verschiedene Arten von Sprungversuchen aufgenommen. Für konventionelle Versuchsabläufe wurden Standardeinstellungen verwendet, die in der Literatur beschrieben und von Rheometer-Messprogrammen als Vorlage bereitgestellt werden [25]. Um die rheologischen Eigenschaften thixotroper Lacke für Verlaufssimulationen zu ermitteln, wurde im Rahmen dieser Arbeit ein neuer Mess- und Auswerteablauf entwickelt. Er nutzt eine Serie von Sprungversuchen aus rotierenden Hochscherphasen und oszillierenden Erholungsphasen bei unterschiedlichen Kreisfrequenzen. In dieser Arbeit wurde aus Gründen der Vergleichbarkeit eine einheitliche Anzahl von sechs Kreisfrequenzen und eine einheitliche Abschnittsdauer von 600 s für die oszillierende Erholungsphase gewählt (Tab 6.1). In der industriellen Praxis kann die Anzahl an Kreisfrequenzen auf vier reduziert und die Abschnittsdauer der Erholungsphase abhängig von der Messpunktdauer verkürzt werden (Tab 6.2). Die Deformation liegt in den oszillierenden Versuchsabschnitten innerhalb des linearviskoelastischen Bereiches. Als Vorversuche können Amplitudentests durchgeführt werden, um diejenige Deformation zu ermitteln, bei deren Überschreiten der linearviskoelastische Bereich verlassen wird. Bei fast allen untersuchten Lacken haben sich 0,7 % Deformation als geeignet erwiesen, sodass in der Praxis auf einen Vorversuch verzichtet werden kann, sofern es sich nicht um ein völlig unbekanntes Material handelt.

Tab 6.1.: In dieser Arbeit verwendeter Messablauf für Sprungversuchsserien mit unterschiedlichen Kreisfrequenzen in der Erholungsphase

Abschnittsnr.	Scherrate [1/s]	Kreisfreq. [1/s]	Messpunkt- dauer [s]	Messpunkt- anzahl	Abschnittszeit [s]
1	200	-	1	20	20
2	-	0,10	100	6	600
3	200	-	1	20	20
4	-	0,34	30	20	600
5	200	-	1	20	20
6	-	1,00	10	60	600
7	200	-	1	20	20
8	-	3,40	5	120	600
9	200	-	1	20	20
10	-	10,00	5	120	600
11	200	-	1	20	20
12	-	34,00	5	120	600
					$\Sigma = 3720$

Tab 6.2: Vorschlag für einen industriegeeigneten verkürzten Messablauf für Sprungversuchsserien mit unterschiedlichen Kreisfrequenzen in der Erholungsphase

Abschnittsnr.	Scherrate [1/s]	Kreisfreq. [1/s]	Messpunkt- dauer [s]	Messpunkt- anzahl	Abschnittszeit [s]
1	200	-	1	10	10
2	-	0,10	100	6	600
3	200	-	1	10	10
4	-	0,70	10	6	60
5	200	-	1	10	10
6	-	4,90	5	6	30
7	200	-	1	10	10
8	-	34,00	5	6	30
					$\Sigma = 760$

An ausgewählten Lacken wurde zusätzlich die Dehnviskosität mit einem modifizierten Dehnrheometer des Typs Haake CaBER 1 (Thermo Scientific) im Rheologielabor des Karlsruher Instituts für Technologie KIT bestimmt. Dabei wird ein Lacktropfen zwischen zwei Stempel gesetzt, die Stempel werden auseinander gezogen und die oberflächenspannungsbedingte Einschnürung des gebildeten Lackfilamentes wird mit einer Hochgeschwindigkeitskamera aufgezeichnet. Die Dehnviskosität wird in diesem Eigenbau des KIT aus der zeitlichen Durchmesseränderung an der schmalsten Stelle des Filaments berechnet. Es wurden Stempel mit einem Durchmesser von 6 mm gewählt. Die Tropfen wurden innerhalb von 60 ms von 1,5 mm auf 10 mm Stempelabstand verstreckt.

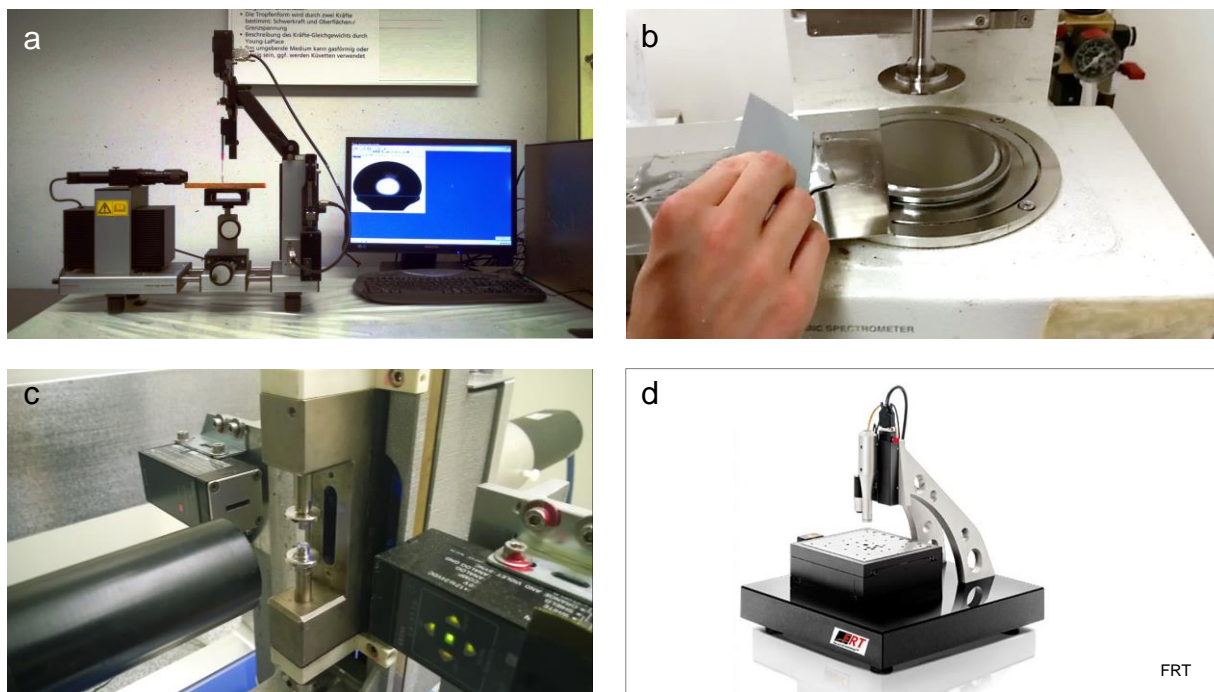


Abb. 6.3: Verwendete Messgeräte – Messung des statischen Oberflächenspannungskoeffizienten mit der Stempelmethode (a), Rotationsrheometer mit abzuschabendem abgelüftetem Lackfilm (b), Dehnrheometer (c), optisches Profilometer (d).

## 6.2 Simulationsprogramme

### 6.2.1 Allgemeiner Simulationsablauf

Für die Verlaufssimulationen wurde ein bestehendes Simulationsprogramm in Matlab aus der Vorgängerarbeit von Hager [10] um zusätzliche Funktionen erweitert. Weitere Simulationsprogramme wurden in Matlab und Python im Rahmen dieser Arbeit von Grund auf neu entwickelt. Abbildung 6.4 verdeutlicht den allgemeinen Simulationsablauf in den Programmen. Als Eingangsdaten dienen die Substratoberflächenstruktur, das Ausgangsgebirge des Lackfilms und die physikalischen Lackeigenschaften. Die Eingangsdaten können aus Messdaten geladen werden, wenn der Verlauf realer Lacke vorhergesagt werden soll, oder vom Benutzer als Parameter bzw. Parametervariationen vorgegeben werden. Eine Übersicht über die Programme mit detaillierten Flussdiagrammen findet sich im Anhang. Typische Rechenzeiten der Programme betragen auf einem Laptop wenige Minuten.

Für verschiedene Anwendungsfälle wurden unterschiedliche Verlaufsmodelle mit Dünnschichtnäherung eingesetzt, die in den nachfolgenden Kapiteln genauer beschrieben werden. Je nach Verlaufsmodell wird die Änderung der Filmtopografie im Fourier-Raum (Kap. 6.2.3, 6.2.4, 6.2.8) oder im Ortsraum (Kap. 6.2.5, 6.2.6, 6.2.7) berechnet. Im ersten Fall wird die Lackoberfläche mittels Fourier-Transformation in einzelne Strukturwellenlängen zerlegt und der Verlauf für jede Wellenlänge separat berechnet. Im zweiten Fall wird die Lackschicht in Säulen unterschiedlicher Höhe diskretisiert und die lokale Veränderung mit Hilfe der Höhenunterschiede zu den benachbarten Säulen berechnet. Die dazu nötigen partiellen Ableitungen werden mit der Finite-Differenzen-Methode approximiert. Es wird eine explizite numerische Zeitintegration genutzt, d. h. die Topografieveränderung im aktuellen Zeitschritt wird mit den Werten berechnet, die im unmittelbar vorausgehenden Zeitschritt gefunden wurden.

Für jeden Verlaufszeitpunkt geben die Programme Verlaufskennzahlen wie die mittlere quadratische Rautiefe und die Verlaufsgeschwindigkeit einzelner Strukturwellenlängenbereiche aus. Die simulierte Welligkeit kann für jeden Verlaufszeitpunkt grafisch dargestellt werden. Dabei kann zwischen einer konventionellen Höhendarstellung, einer Krümmungsdarstellung und einer simulierten Streifenlichtprojektion gewählt werden. Die Streifenlichtprojektion vermittelt dem Nutzer, wie störend sich die berechneten Höhenunterschiede auf den visuellen Eindruck der Oberfläche auswirken werden.



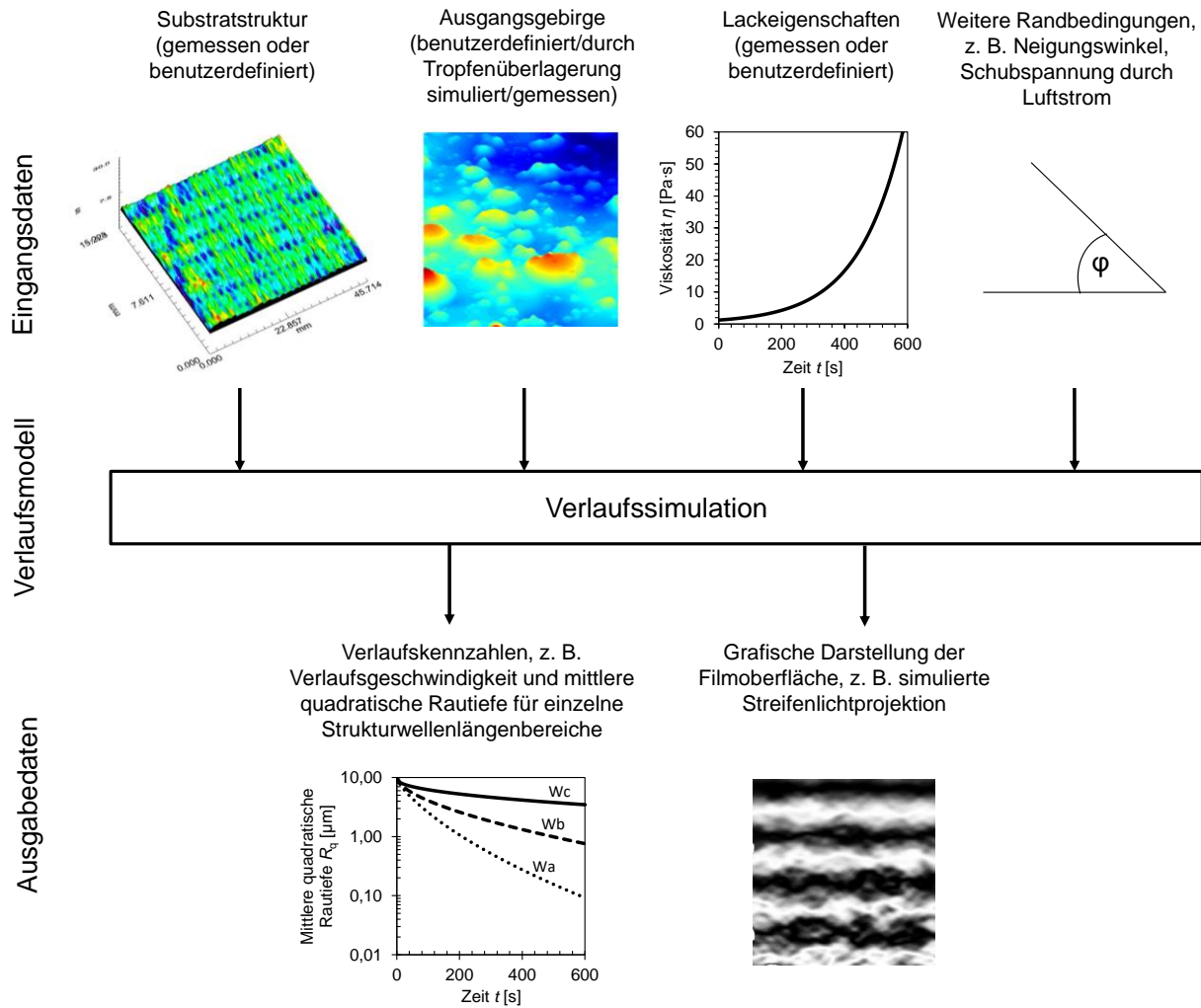


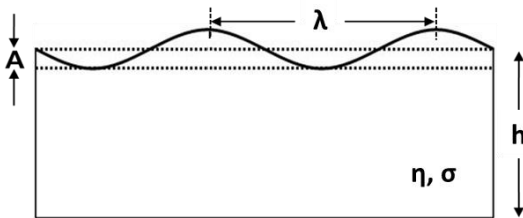
Abb. 6.4: Allgemeiner Ablauf der Verlaufssimulationen.

### 6.2.2 Modell für die Entstehung des Ausgangsgebirges bei der Spritzapplikation

Für die Entstehung der Anfangstopografie aus deponierten Tropfen wurde das Shot-noise-Modell, auch Schrotrauschmodell genannt [10, 34], verwendet. Es nutzt eine statistische Überlagerung von Kugelkappen. Das Verhältnis des Spreitungsradius zur Höhe des deponierten Tropfens wird durch einen Formfaktor definiert. Das Tropfenvolumen wurde in der Vorgängerarbeit von Hager zunächst als konstant angenommen [10]. Für die vorliegende Arbeit wurde das Programm um Lackspritzstrahlen mit einer beliebigen Tropfengrößenverteilung erweitert. Als Tropfengrößenverteilung können mit Laserbeugung gemessene oder benutzerdefinierte Häufigkeiten der Tropfengrößenklassen eingelesen werden. Alternativ kann die Verteilung als log-normalverteilt angenommen und die Breite der Verteilung über die Perzentile  $dv10$  und  $dv50$  des volumengewichteten Durchmessers festgelegt werden.

### 6.2.3 Analytische Verlaufsberechnung mit konstanten Lackmaterialparametern (1D)

Die analytisch lösbare Gleichung nach Orchard gilt für den Verlauf idealisierter Filme mit horizontaler Ausrichtung, sinusförmig strukturierter Oberfläche, konstanter Schichtdicke und konstanten Lackeigenschaften auf glattem Substrat [68]. Mit der Orchard-Gleichung kann die Amplitude  $A$  zum Zeitpunkt  $t$  als Funktion der Anfangsamplitude  $A_0$  und einer Verlaufsgeschwindigkeit  $v_{\text{Verlauf}}$  berechnet werden. Die Verlaufsgeschwindigkeit ist eine Zeitkonstante und wird durch die mittlere Schichtdicke  $h$ , den Oberflächenspannungskoeffizienten  $\sigma$ , die Viskosität  $\eta$  und die Strukturwellenlänge  $\lambda$  bestimmt. In dem Modell wird angenommen, dass die Strukturänderung rein oberflächenspannungsgetrieben ist. Es setzt die Standardannahmen der Dünnschichtnäherung voraus.



$$A(t) = A_0 \cdot e^{(-v_{\text{Verlauf}} \cdot t)} \quad \text{mit} \quad v_{\text{Verlauf}} = \frac{16\pi^4 \sigma h^3}{3\eta \lambda^4} = \text{konst} \quad (6.1)$$

### 6.2.4 Verlaufssimulation mit zeitlich variablen Lackmaterialparametern (1D)

Die Verlaufsgleichung nach Orchard für sinusförmig strukturierte horizontale Filme kann auf Lacke mit veränderlicher Schichtdicke, Oberflächenspannung und Viskosität erweitert werden. Dazu wird der Verlauf zeitlich diskretisiert und die Amplitudenänderung innerhalb eines jeden Zeitschrittes mit den aktuellen Werten der Schichtdicke und der Lackeigenschaften iterativ berechnet.

$$A(t + \Delta t) = A(t) \cdot e^{(-v_{\text{Verlauf}}(t) \cdot \Delta t)} \quad \text{mit} \quad v_{\text{Verlauf}}(t) = \frac{16\pi^4 \sigma(t) h^3(t)}{3\eta(t)\lambda^4} \quad (6.2)$$

### 6.2.5 Verlaufssimulation mit zeitlich und örtlich variablen Lackmaterialparametern (2D)

Im 2D-Verlaufsmodell wird die Änderung der lokalen Schichtdicke innerhalb eines Zeitschrittes iterativ an jeder Stelle  $x, y$  mittels einer Differentialgleichung berechnet. Im Vergleich zum vorhergehenden Modell wird somit nicht nur die Zeit, sondern auch der Ort diskretisiert, indem der Film aus nebeneinander stehenden Lacksäulen unterschiedlicher Höhe gebildet wird. Die im mathematischen Sinne zweidimensionale Simulation kann dreidimensional dargestellt werden (Abb. 6.5).

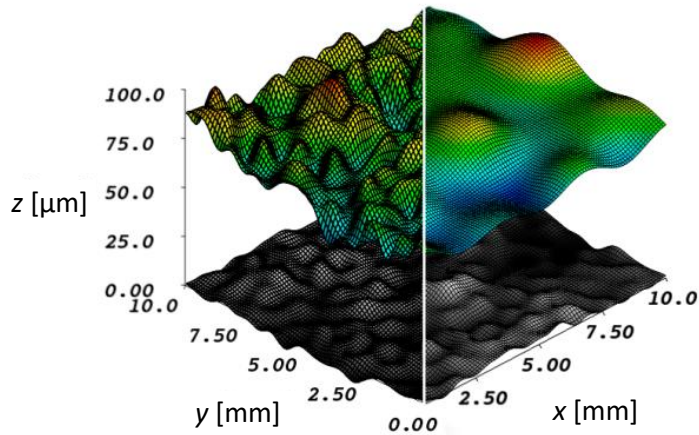


Abb. 6.5: Beispiel für 2D-Verlaufssimulationen eines langsam (links) und eines schnell verlaufenden Lackes (rechts) auf strukturiertem Substrat.

Das Modell basiert auf der Dünnschichtnäherung und kombiniert Terme aus den Arbeiten von Eres, Schwartz, Roy und Weidner [41, 79]. Es beinhaltet die strukturändernden Effekte:

- Schwerkraft (Einebnung im horizontalen Fall, Abfließen und Substratstrukturabbildung im vertikalen Fall)

$$\frac{\partial h_{\text{Schwerkraft}}}{\partial t} = \nabla \cdot \left( \frac{\rho g \cos \theta h_1^3}{3\eta} \nabla h_{\text{Oberfl.}} \right) - \frac{\rho g \sin \theta}{3\eta} \frac{\partial (h_1^3)}{\partial x} \quad (6.3)$$

- Oberflächenspannung

$$\frac{\partial h_{\text{Oberflächensp.}}}{\partial t} = - \nabla \cdot \left( \frac{\sigma h_1^3}{3\eta} \nabla \nabla^2 h_{\text{Oberfl.}} \right) \quad (6.4)$$

- Schrumpfung durch Verdunstung

$$\frac{\partial h_{\text{Verd.}}}{\partial t} = -E \quad (6.5)$$

- Oberflächenspannungsgradienten (Marangoni-Effekt)

$$\frac{\partial h_{\text{Grad.}}}{\partial t} = - \nabla \cdot \left( \frac{h_1^2}{2\eta} \nabla \sigma + \frac{h_1^3}{3\eta} \nabla^2 h_{\text{Oberfl.}} \nabla \sigma \right) \quad (6.6)$$

- Schubspannung auf der Filmoberfläche, z. B. aufgrund einer Luftströmung

$$\frac{\partial h_{\text{Schubsp.}}}{\partial t} = - \frac{\tau}{2\eta} \frac{\partial (h_1^2)}{\partial x} \quad (6.7)$$

Während die ersten drei Effekte bereits in der Vorgängerarbeit von Hager berücksichtigt wurden, wurde der Programmcode im Rahmen dieser Arbeit um Oberflächenspannungsgradienten und die Schubspannung auf der Filmoberfläche erweitert. Diese Erweiterung zeichnet sich vor allem dadurch aus, dass Lackeigenschaften nun als ortsabhängig in  $x$ - und  $y$ -Richtung definiert werden können. Die Gesamtveränderung der Schichtdicke an einem bestimmten Ort ist die Summe der einzelnen Effekte:

$$\begin{aligned} \frac{\partial h_{\text{ges.}}}{\partial t} = & \nabla \cdot \left( \frac{\rho g \cos \theta h_1^3}{3\eta} \nabla h_{\text{Oberfl.}} \right) - \frac{\rho g \sin \theta}{3\eta} \frac{\partial (h_1^3)}{\partial x} \\ & - \nabla \cdot \left( \frac{\sigma h_1^3}{3\eta} \nabla \nabla^2 h_{\text{Oberfl.}} \right) - E \\ & - \nabla \cdot \left( \frac{h_1^2}{2\eta} \nabla \sigma + \frac{h_1^3}{3\eta} \nabla^2 h_{\text{Oberfl.}} \nabla \sigma \right) - \frac{\tau}{2\eta} \frac{\partial (h_1^2)}{\partial x} \end{aligned} \quad (6.8)$$

Die örtliche und zeitliche Diskretisierung erlauben es, die mittlere Schichtdicke als zeitlich sowie die Oberflächenspannung, Viskosität und Verdunstung als zeitlich und/oder örtlich veränderlich anzunehmen. Durch Unterscheidung in eine lokale Schichtdicke  $h_1$  und eine lokale Höhe der Oberfläche über der mittleren Substrathöhe  $h_{\text{Oberfl.}}$  kann auch der Verlauf auf einem strukturierten Substrat simuliert werden (Abb. 6.6).

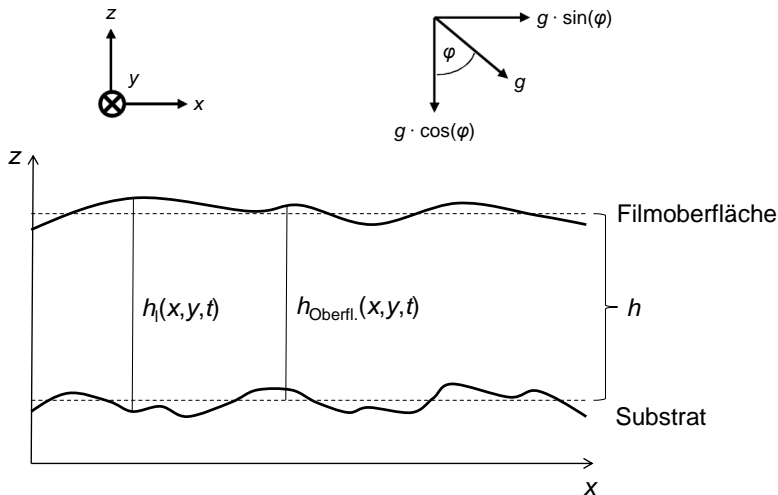


Abb. 6.6: Unterscheidung unterschiedlicher Höhenbezeichnungen an einer Schnittlinie durch die 2D-Simulation.

Während der Simulation kann mittels Fast-Fourier-Transformation berechnet und ausgelesen werden, wie sich die mittleren quadratischen Rautiefen der in der Industrie verbreiteten Strukturwellenlängenbereiche  $W_a$  bis  $W_e$  verändern. Die Substratoberflächenstruktur kann mit Sinusfunktionen oder vorgegebenen mittleren quadratischen Rautiefen für  $W_a$  bis  $W_e$  erzeugt werden oder aus einer realen Oberflächenmessung eingelesen werden. Das Ausgangsgebirge kann mit den gleichen Varianten wie das Substrat oder mit einer simulierten Tropfenüberlagerung erzeugt werden. In dem Modell können beliebige statische Substratneigungswinkel vorgegeben werden. Zusätzlich wurde im Rahmen dieser Arbeit im Programmcode die Möglichkeit geschaffen, eine Substratdrehung mit definierter Winkelgeschwindigkeit, wie sie in

der Automobilindustrie z. B. von Mazda mit rotierenden Karosserien erprobt wurde, einzustellen. Im Vergleich zur Vorgängerarbeit wurden außerdem Möglichkeiten zur Verkürzung der Rechenzeit programmiert: Indem mehrere Einzelsimulationen im Programm parallelisiert werden, bei Bedarf auch auf mehreren Computern, können gleichzeitig mehrere Parametervariationen für Optimierungsaufgaben getestet werden. Die Rechenzeit wurde weiter verkürzt, indem die Ortsauflösung während des Verlaufs abhängig von den noch vorhandenen Strukturwellenlängen automatisch angepasst wird.

## 6.2.6 Simulation des Verlaufs an Kanten (1D)

Für den Verlauf an Kanten wurde im Rahmen dieser Arbeit ein neues Programm geschrieben, das das Kantendefekt-Modell von Schwartz und Weidner nutzt [17]. Dieses Verlaufsmodell verwendet die Standardannahmen der Dünnschichtnäherung. Wie in Dünnschicht-Verlaufsmodellen üblich, wird davon ausgegangen, dass die Änderung der lokalen Schichtdicke  $z$  durch lokale Druckunterschiede im Film hervorgerufen wird:

$$\frac{\partial z}{\partial t} = \frac{1}{3\eta} \frac{\partial \left( z^3 \left( \frac{\partial p}{\partial x} \right) \right)}{\partial x} \quad (6.9)$$

Zentrale Idee des Kantenverlaufsmodells ist, dass sich der Druck aus zwei Anteilen zusammensetzt. Dabei stellt ein Anteil den Krümmungsdruck aufgrund lokaler Schichtdickenunterschiede dar, der andere den Krümmungsdruck aufgrund der Substratkrümmung. Ist die Substratkante in einer Raumrichtung gekrümmt, berechnet sich der Druck nach

$$p = -\sigma \frac{\partial^2 z}{\partial x^2} + \sigma \frac{1}{r} \quad (6.10)$$

mit  $r$  als lokalem Krümmungsradius des Substrates. Auf diese Weise wird die Substratkrümmung als zusätzliche zeitunabhängige Überdruckverteilung behandelt. Wie Abb. 6.7 verdeutlicht, hat dieses Vorgehen den Vorteil, dass die Profilveränderung bei Vernachlässigung der Schwerkraft weiterhin so berechnet werden kann, als würde der Film auf einer ebenen Fläche verlaufen.

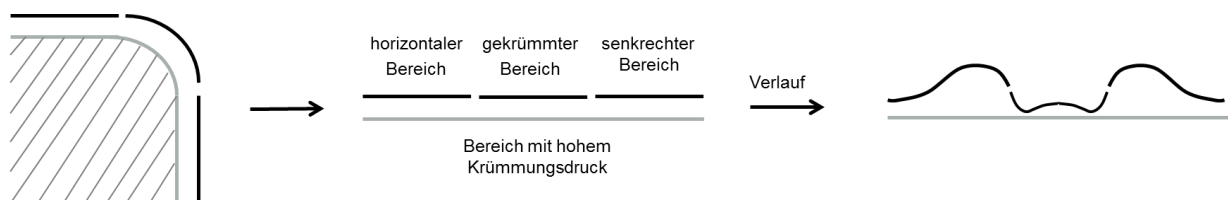


Abb. 6.7: Gedankliches Aufbiegen der beschichteten Substratkante.

Die nichtlineare Gleichung für die Entwicklung der lokalen Schichtdicke  $z(x,t)$  in Normalenrichtung zur Bauteiloberfläche erhält man durch Zusammenfassen der Gleichungen 6.9 und 6.10:

$$\frac{\partial z}{\partial t} = -\frac{\sigma}{3\eta} \frac{\partial \left( z^3 \left( \frac{\partial^3 z}{\partial x^3} - \frac{\partial(r^{-1})}{\partial x} \right) \right)}{\partial x} \quad (6.11)$$

### 6.2.7 Verlaufssimulation von Mehrschichtsystemen (1D)

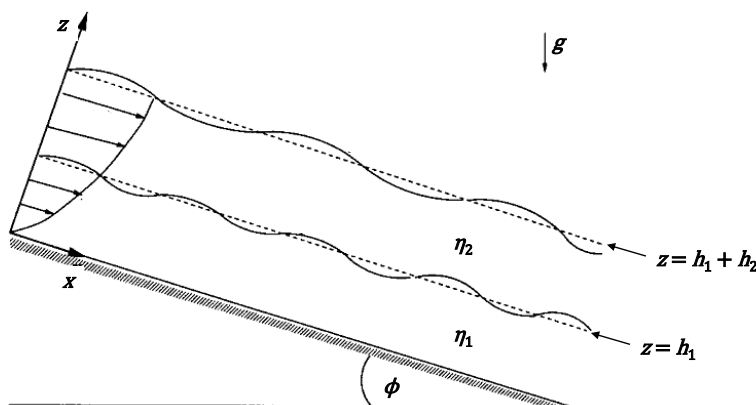


Abb. 6.8: Schematische Darstellung des Verlaufs von Mehrschichtsystemen, Abb. in Anlehnung an [15].

Für den Verlauf von Mehrschichtsystemen, in denen die Viskosität der einzelnen Schichten ähnlich ist oder zur Oberfläche hin sinkt, wurde das Mehrschichtmodell von Pozrikidiz [16, 87] in das Simulationsprogramm übernommen. Dies betrifft z. B. niedrigviskose Klarlacke, die auf hochviskosen, aber noch fließfähigen Basislacken in der Automobilindustrie appliziert werden. Der Verlauf von  $n$  Schichten unter dem Einfluss von Schwerkraft, Oberflächenspannung und ggf. Grenzflächenspannung zwischen nicht mischbaren Schichten kann auf waagerechtem oder geneigtem Substrat mit glatter oder welliger Substratstruktur simuliert werden.

Für den Verlauf von Mehrschichtsystemen, in denen die Viskosität vom Substrat zur Oberfläche hin steigt, wurde im Rahmen dieser Arbeit ein Programmcode geschrieben, der auf einem Mehrschichtmodell von Balmforth beruht [15]. Das Modell betrifft z. B. Lackschichten, die durch Verdunstung eine hochviskose Haut ausbilden. Es ist geeignet für die schwerkraftgetriebene Einebnung von zwei Schichten auf glattem, waagrechtem Substrat.

Für die Mehrschichtverlaufssimulationen müssen umfangreichere Differentialgleichungssysteme gelöst werden. Die Modelle sind Teil der selbst geschriebenen Simulationsprogramme, es wird aber in dieser Arbeit auf Ergebnisse der Modelle verzichtet. Daher sei für Details auf die Originalquellen verwiesen.

## 6.2.8 Neuartige Verlaufssimulation für thixotrope viskoelastische Lacke (1D)

Die meisten in der Industrie verwendeten Lacke besitzen kein newtonsches Fließverhalten mit einer konstanten Viskosität, sondern ein komplexes Fließverhalten mit zeitlich veränderlichen viskoelastischen Eigenschaften. Konventionelle rheologische Messabläufe liefern keine Daten, die für eine Verlaufsberechnung solcher Lacke geeignet sind. Für diese Arbeit wurde deshalb ein neuartiges Mess- und Auswerteverfahren entwickelt, das erstmals eine rechnerische Vorhersage des Verlaufsverhaltens aller Lacke einschließlich thixotroper viskoelastischer Lacke ermöglicht. Dazu muss gemessen werden, wie sich die viskoelastischen Eigenschaften nach der Lackapplikation durch thixotrope Erholung verändern. Die so erhaltenen Messdaten müssen in eine erholungszeitabhängige Verlaufsgeschwindigkeit umgerechnet werden.

Für die Verlaufsberechnung mussten zwei Hürden überwunden werden:

- Messtechnische Hürde: Um das viskoelastische Verhalten von Lacken mit einem Rotationsrheometer möglichst vollständig zu charakterisieren, werden bisher Frequenztests eingesetzt. Dabei werden die Größen Speichermodul  $G'$  und Verlustmodul  $G''$  bei verschiedenen Kreisfrequenzen  $\omega$  oszillierend gemessen. Wegen der langen Messpunktzeiten ist es bei thixotropen Lacken jedoch nicht möglich, einen Frequenztest für definierte Zeitpunkte der Erholungsphase zu erhalten. Frequenz- und Erholungszeitabhängigkeit der Moduln werden dann vermischt.
- Mathematische Hürde: Es musste eine Möglichkeit gefunden werden, Messdaten aus einem Frequenztest in Eingangsdaten für Verlaufssimulationen umzuwandeln.

Die messtechnische Hürde wurde überwunden, indem die Frequenztests nicht direkt gemessen, sondern nach einem neuartigen Ablauf indirekt konstruiert wurden:

1. Der Lack wurde im Rheometer mit Sprungversuchsserien mit abwechselnden rotierenden Hochscherphasen, die die Applikationsphase repräsentieren, und oszillierenden Erholungsphasen, die die Verlaufsphase repräsentieren, bei jeweils unterschiedlichen Kreisfrequenzen belastet (Messablauf s. Kap. 6.1.2). In jeder Erholungsphase wurde der Anstieg der Moduln  $G'$  und  $G''$  aufgezeichnet. In den Erholungsphasen wurde im linearviskoelastischen Bereich bei sehr kleinen Deformationen gemessen, sodass die Strukturholung kaum gestört wurde. Diese Bedingungen ahmen die Bedingungen im sehr langsam fließenden Lackfilm nach.
2. Der zeitliche Anstieg der Moduln in der Erholungsphase folgt einer Wurzelfunktion. Deshalb konnten in einer doppeltlogarithmischen Darstellung  $\log G'(\log t)$  und  $\log G''(\log t)$  Geraden an die Messpunkte angepasst werden. Für jede gewählte Kreisfrequenz entstanden so zwei Geradengleichungen:

$$\log G' = k_1 \cdot \log t + k_2 \quad (6.12)$$

$$\log G'' = k_3 \cdot \log t + k_4 \quad (6.13)$$

3. Mit den Geradengleichungen konnte für jeden Verlaufszeitpunkt  $t$  ein Frequenztest  $G'(\omega, t)$ ,  $G''(\omega, t)$  mit theoretisch unendlich kurzer Messpunktdauer konstruiert werden. Das schließt dank Geradenextrapolation auch sehr kurze oder sehr lange Erholungszeiten ein, für die keine Messdaten erhalten werden können.

Die mathematische Hürde wurde überwunden, indem für jeden konstruierten Frequenztest eines jeden Verlaufszeitpunktes ein diskretes Relaxationszeitspektrum berechnet wurde:

1. Als Modell zur Beschreibung der Viskoelastizität zu einem Verlaufszeitpunkt diene das  $n$ -Moden-Maxwell-Modell [64]. Die Frequenzabhängigkeit der Moduln in jedem konstruierten Frequenztest wurde durch zwei Anpassungsfunktionen beschrieben:

$$G'(\omega, t) = \sum_i k_{\text{relax } i}(t) t_{\text{relax } i} \frac{\omega^2 t_{\text{relax } i}^2}{1 + \omega^2 t_{\text{relax } i}^2} \quad (6.14)$$

$$G''(\omega, t) = \sum_i k_{\text{relax } i}(t) t_{\text{relax } i} \frac{\omega t_{\text{relax } i}}{1 + \omega^2 t_{\text{relax } i}^2} \quad (6.15)$$

In die Funktionen gehen frei wählbare diskrete Relaxationszeiten  $t_{\text{relax } i}$  und zugehörige Gewichtungsfaktoren  $k_{\text{relax } i}$  ein, die zusammen ein diskretes Relaxationszeitspektrum bilden. Mit dem Levenberg-Marquardt-Algorithmus wurden die Gewichtungsfaktoren so lange variiert, bis die Summe der Fehlerquadrate der Anpassung minimal war. Für Lacke erwiesen sich sechs logarithmisch steigende Relaxationszeiten im Bereich 0,001 s bis 100 s als besonders zweckmäßig, da so relativ glatte Anpassungskurven ohne Überanpassung erhalten werden konnten. Grundsätzlich lieferte der nachfolgende Auswerteschritt aber auch dann sehr ähnliche Ergebnisse, wenn eine andere Anzahl an Relaxationszeiten oder andere Abstände zwischen den Relaxationszeiten gewählt und entsprechend andere Gewichtungsfaktoren errechnet wurden.

Da der messbare Frequenzbereich in einem Rotationsrheometer begrenzt ist, wurden je nach Lack in einem konstruierten Frequenztest mehr oder weniger große Ausschnitte der Bereiche Anfangsbereich, gummielastisches Plateau und Übergangsbereich sichtbar (vgl. mit Abb. 5.6). Die Anpassungsfunktionen des  $n$ -Moden-Maxwell-Modells erlauben es, den Kurvenverlauf von  $G'$  und  $G''$  auch weit über den messtechnisch zugänglichen Frequenzbereich hinaus zu extrapolieren.

2. Aus einem diskreten Relaxationszeitspektrum können nach Keunings und Bousfield die Verlaufsgeschwindigkeit und eine effektive Verlaufviskosität, die die viskosen und elastischen Eigenschaftsanteile zu einer verlaufsbehindernden Größe zusammenfasst, berechnet werden [12]. Diese Gleichungen waren ursprünglich für viskoelastische Flüssigkeiten mit konstanten Eigenschaften vorgesehen. Die Neuheit der vorliegenden Arbeit besteht darin, für jeden Verlaufszeitpunkt ein eigenes diskretes Relaxationszeitspektrum



zu nutzen und so numerisch für jeden Verlaufszeitpunkt eine eigene Verlaufsgeschwindigkeit und Verlaufsviskosität zu berechnen. Auf diese Weise wurden Keunings' und Bousfields Verlaufsgleichungen für viskoelastische Flüssigkeiten erstmals um Thixotropie erweitert. Betont werden muss, dass die Eingangsdaten für dieses neue Thixotropie-Viskoelastizität-Verlaufsmodell erst durch den oben beschriebenen ebenfalls neu entwickelten Messablauf im Rheometer verfügbar werden. Für sinusförmig strukturierte Filme berechnet sich die Verlaufsgeschwindigkeit der thixotropen viskoelastischen Lacke dann nach

$$v_{\text{Verlauf}}(t, h, \lambda, \sigma, k_{\text{relax } 1}, \dots, k_{\text{relax } N}) = \frac{\sigma(t) \pi}{\lambda \sum_{i=1}^N \left( \frac{k_{\text{relax } i}(t) \cdot t_{\text{relax } i}^2}{1 - v_{\text{Verlauf}}(t, h, \lambda, \sigma, k_{\text{relax } i}) t_{\text{relax } i}} \right)} \quad (6.16)$$

$$\cdot \frac{\tanh\left(2\pi \frac{h(t)}{\lambda}\right) - \left(2\pi \frac{h(t)}{\lambda}\right) \cdot \text{sech}^2\left(2\pi \frac{h(t)}{\lambda}\right)}{1 + \left(2\pi \frac{h(t)}{\lambda}\right)^2 \cdot \text{sech}^2\left(2\pi \frac{h(t)}{\lambda}\right)}$$

Die Verlaufsgeschwindigkeit mit der Einheit [1/s] stellt dabei die kleinste mögliche Lösung dieser selbstkonsistent zu lösenden Gleichung dar. Ihr Kehrwert kann als diejenige Zeit interpretiert werden, die der Lack benötigen würde, damit seine Amplitude auf das 1/e-Fache der Amplitude zu Beginn des Zeitschrittes fällt, wenn er die zu Beginn des Zeitschrittes vorliegende Mikrostruktur beibehielte. Wenn  $h/\lambda \ll 1$  gilt, vereinfacht sich Gleichung 6.16 zu

$$v_{\text{Verlauf}}(t, h, \lambda, \sigma, k_{\text{relax } 1}, \dots, k_{\text{relax } N}) = \frac{16\pi^4 \sigma(t) h^3(t)}{3 \sum_{i=1}^N \left( \frac{k_{\text{relax } i}(t) \cdot t_{\text{relax } i}^2}{1 - v_{\text{Verlauf}}(t, h, \lambda, \sigma, k_{\text{relax } i}) t_{\text{relax } i}} \right) \lambda^4} \quad (6.17)$$

$k_{\text{relax } i} \cdot t_{\text{relax } i}^2$  entspricht dem von Keunings und Bousfield als Viskositätskoeffizient bezeichneten Term  $\eta_i$ . Gleichung 6.16 und 6.17 enthalten die bei thixotropen Lacken verlaufszeitabhängige effektive Verlaufsviskosität:

$$\eta_{\text{effektiv}}(t, h, \lambda, \sigma, k_{\text{relax } 1}, \dots, k_{\text{relax } N}) = \sum_{i=1}^N \left( \frac{k_{\text{relax } i}(t) \cdot t_{\text{relax } i}^2}{1 - v_{\text{Verlauf}}(t, h, \lambda, \sigma, k_{\text{relax } i}) t_{\text{relax } i}} \right) \quad (6.18)$$

- Die Topografieänderung wurde iterativ aus der Topografie zu Beginn des Zeitschrittes und der aktuellen Verlaufsgeschwindigkeit berechnet. Für sinusförmig strukturierte Filme mit einer gegebenen Startamplitude  $A_0$  gilt:

$$A(0) = A_0 \quad (6.19)$$

$$A(t, h, \lambda, \sigma, k_{\text{relax } 1}, \dots, k_{\text{relax } N}) = A(t - \Delta t) \cdot e^{(-v_{\text{Verlauf}}(t - \Delta t, h, \lambda, \sigma, k_{\text{relax } i}) \cdot \Delta t)} \quad (6.20)$$

Erstmals wurde für Lacke mit komplexem Fließverhalten auch der Verlauf von Filmen mit unregelmäßigen Profillinien berechnet. Dazu wurde das Profil mittels Fast-Fourier-Transformation in seine Wellenlängenanteile zerlegt und für jede der sich überlagernden Wellenlängen die Amplitudenveränderung mit Gl. 6.20 separat und iterativ berechnet.

Die Messung und die Umwandlung der Messdaten in eine Verlaufsvorhersage wurden automatisiert. Das Programm besitzt eine intuitiv zu bedienende Benutzeroberfläche und kann so im Laboralltag für alle handelsüblichen Lacke zur Verlaufsoptimierung eingesetzt werden.

### 6.2.9 Simulierte Streifenlichtprojektion

Die Streifenlichtprojektion vermittelt einen Eindruck, wie eine Filmtopografie visuell wahrgenommen wird. Um Streifenlichtprojektionen auf einer simulierten Lackoberfläche berechnen zu können, wurde das Open-Source-Matlab-Script „Solve 2d wave equation with Finite Difference Method“ von Vedenyov, das Regenfall auf einem Schwimmbecken visualisiert, für diese Arbeit modifiziert [88]. Dazu wurde ein Bild mit sinusförmiger Hell-Dunkel-Folge erstellt, dessen Pixelanzahl in Höhe und Breite der Gitterpunktanzahl der simulierten Lackoberfläche entspricht. Die Höhendaten der Lackoberfläche wurden normiert, indem sie durch den Gitterpunktastab dividiert wurden. Bild und normierte Höhendaten wurden zusammen in den Code geladen. Wie in Abb. 6.9 dargestellt, nutzt das Reflexionsmodell das Gesetz Einfallswinkel = Ausfallswinkel. Es berechnet für jeden Punkt  $p$  der reflektierenden Oberfläche aus der lokalen Oberflächensteigung und dem Winkel des einfallenden Lichtstrahls die Richtung des reflektierten Strahls. In der Ebene  $c = 0$  wird ein gedachter Schirm aufgespannt und für diesen der Auftreffpunkt des jeweiligen Strahls berechnet.

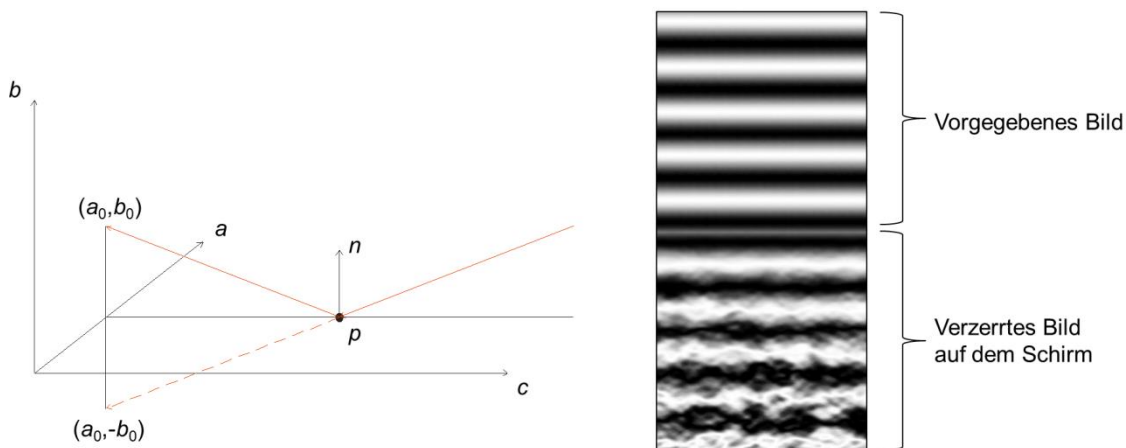


Abb. 6.9: Modell für die Streifenlichtprojektion: Lackoberfläche in Ebene mit  $b = 0$ , Schirm in Ebene mit  $c = 0$ , Reflexionspunkt  $p$ , Normalenvektor  $n$ ; Anwendung der Streifenlichtprojektion auf einer simulierten Lackoberfläche.

## 7 Ergebnisse und Diskussion

### 7.1 Einfluss der Filmgeometrie auf das Verlaufsverhalten

#### 7.1.1 Simulationen zur Entstehung des Ausgangsgebirges bei der Spritzapplikation

In Simulationen der Tropfenüberlagerung auf dem Substrat wurde untersucht, wie sich die Tropfengrößenverteilung auf die Welligkeit des Ausgangsgebirges auswirkt. Es wurden mittels Laserbeugung gemessene sowie fiktive Tropfengrößenverteilungen mit unterschiedlichem mittleren Tropfendurchmesser und unterschiedlicher Verteilungsform verwendet.

Die Welligkeitskennzahlen der aus den Tropfen gebildeten Ausgangsgebirge wachsen als Wurzelfunktionen mit der Schichtdicke (Abb. 7.1). Unabhängig von der gewählten Tropfengrößenverteilung zeigten die Simulationen, dass Strukturen auf der Filmoberfläche entstehen, deren Wellenlängen deutlich größer als die Tropfendurchmesser waren. Die Simulationen untermauern damit die These, dass die statistische Tropfenüberlagerung Ursprung der Oranjenhautstruktur bei der Spritzapplikation ist.

Obwohl bei der Zerstäubung realer Lacke feine Tropfen über ihre Oberfläche mehr Lösemittel abgeben als große Tropfen und damit einen höherviskosen, langsamer verlaufenden Film ergeben, ist aus praktischen Zerstäubungsversuchen am Fraunhofer IPA und der Literatur [89, 90] die Faustregel „je feiner die Zerstäubung, desto ebener der trockene Film“ bekannt. Daraus lässt sich schließen, dass die Welligkeit des Ausgangsgebirges für die Welligkeit nach der Trocknung in vielen Fällen entscheidender ist als die Verlaufseigenschaften. Gemäß den Simulationen der Tropfenüberlagerung fällt die Welligkeit des Ausgangsgebirges umso geringer aus, je feiner die Tropfengröße ist. Ein bemerkenswertes Ergebnis der Simulationen ist, dass bereits sehr kleine Unterschiede in der Tropfengrößenverteilung zu signifikant unterschiedlichen Welligkeitskennzahlen im langwelligen Strukturbereich des Ausgangsgebirges führen. So würde man die gemessenen log-normalverteilten Tropfengrößenverteilungen in Abb. 7.1 (rechts) anhand ihrer Verteilungskennzahlen  $dv10$  und  $dv50$  in der Praxis als annähernd gleich bezeichnen. Im langwelligen, visuell besonders störenden Strukturbereich  $W_d$  unterscheiden sich die Welligkeitskennzahlen der gebildeten Gebirge dennoch um 30 % bezogen auf den kleineren der beiden Werte. Im langwelligen Strukturbereich ist diese anfängliche Abweichung für die spätere Welligkeit des getrockneten Films relevant, weil langwellige Strukturen besonders langsam verlaufen (s. Kap. 7.1.2).

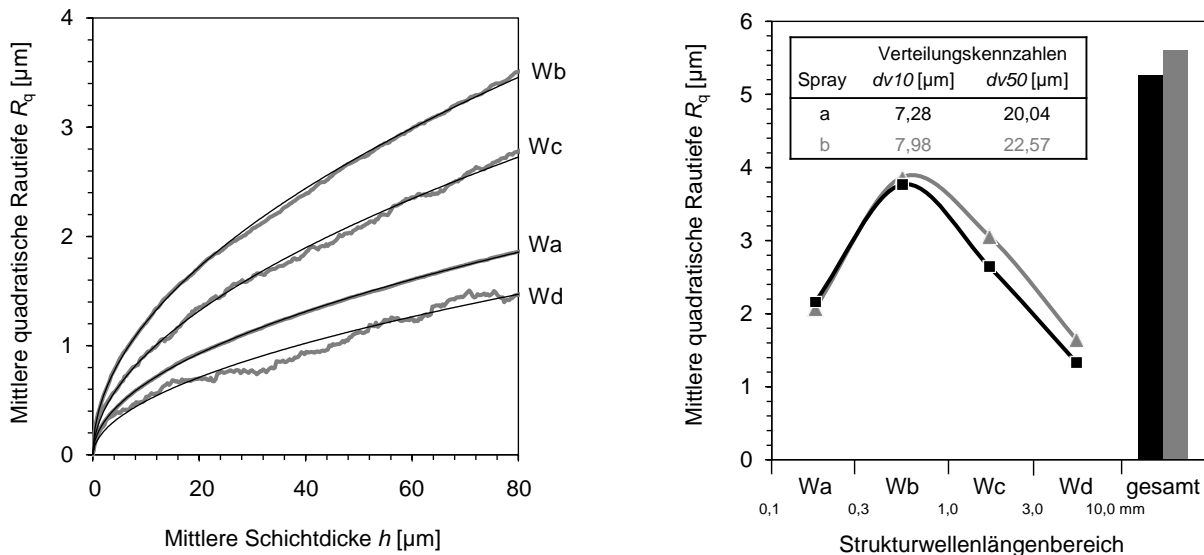


Abb. 7.1: Beispiel für den Anstieg der mittleren quadratischen Rautiefe in verschiedenen Wellenlängenbereichen während der simulierten Tropfenüberlagerung (links). Verteilungskennzahlen  $dv10$  und  $dv50$  zweier gemessener log-normalverteilter Tropfengrößenverteilungen, Welligkeit der durch simulierte Tropfenüberlagerung gebildeten Ausgangsgebirge bei 100 µm Schichtdicke (rechts).

Die Simulationen zeigen des Weiteren, dass zwei Tropfengrößenverteilungen auch dann Ausgangsgebirge mit signifikant unterschiedlicher Welligkeit bilden können, wenn die im technischen Sprachgebrauch üblichen Verteilungskennzahlen gleich sind, die Verteilungen aber eine unterschiedliche Verteilungsform aufweisen: Abbildung 7.2 stellt auf der linken Seite zwei Tropfengrößenverteilungen dar, von denen eine monomodal, die andere bimodal ist. Beide Verteilungen weisen den gleichen  $dv50 = 24$  µm und das gleiche mittlere Tropfenvolumen  $\bar{V} = 2,50 \cdot 10^{-15}$  m<sup>3</sup> auf. Auf der rechten Seite ist die berechnete Welligkeit der aus diesen Tropfengrößenverteilungen gebildeten Ausgangsgebirge für je zwei unterschiedliche Schichtdicken abgebildet. In den Strukturwellenlängenbereichen Wb und Wc bietet die bimodale Verteilung gegenüber der monomodalen einen Vorteil, da die Welligkeitskennzahlen bis zu 0,7 µm unter denen der monomodalen liegen. Es kann gefolgert werden, dass es für Verlaufssimulationen in Spritzapplikationsprozessen nicht ausreicht, die Tropfengrößenverteilungen mit ein oder zwei Kennzahlen zu beschreiben. Stattdessen sollte möglichst die genaue Verteilungsfunktion aus Messungen bekannt sein.

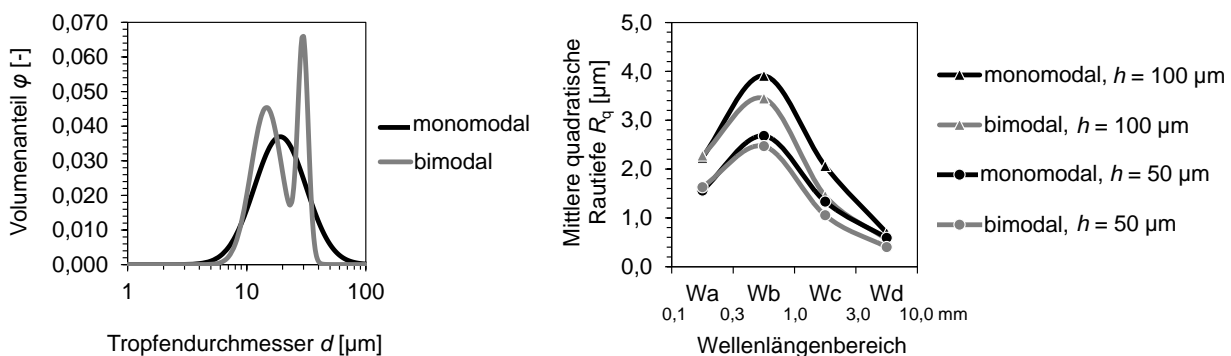


Abb. 7.2: Zwei Tropfengrößenverteilungen mit gleichen charakteristischen Verteilungskennzahlen, aber unterschiedlichen Verteilungsformen (links) und berechnete Welligkeit der daraus gebildeten Ausgangsgebirge jeweils für 50 µm und 100 µm Schichtdicke (rechts).

### 7.1.2 Einebnung sinusförmig strukturierter Filme

Um den Einfluss der Filmgeometrie auf das Verlaufsverhalten unabhängig von den Flüssigkeitseigenschaften zu demonstrieren, wurden an waagerechten, sinusförmig strukturierten Filmen aus Leinöl-Standöl die mittlere Schichtdicke und die Strukturwellenlänge variiert. Die übrigen Parameter wurden konstant gehalten. Leinöl-Standöl ist eine newtonsche viskose Flüssigkeit ohne flüchtige Anteile. Abbildung 7.3 zeigt für die so entstandenen Parameterkombinationen die gemessene und berechnete Amplitudenabnahme mit der Zeit.

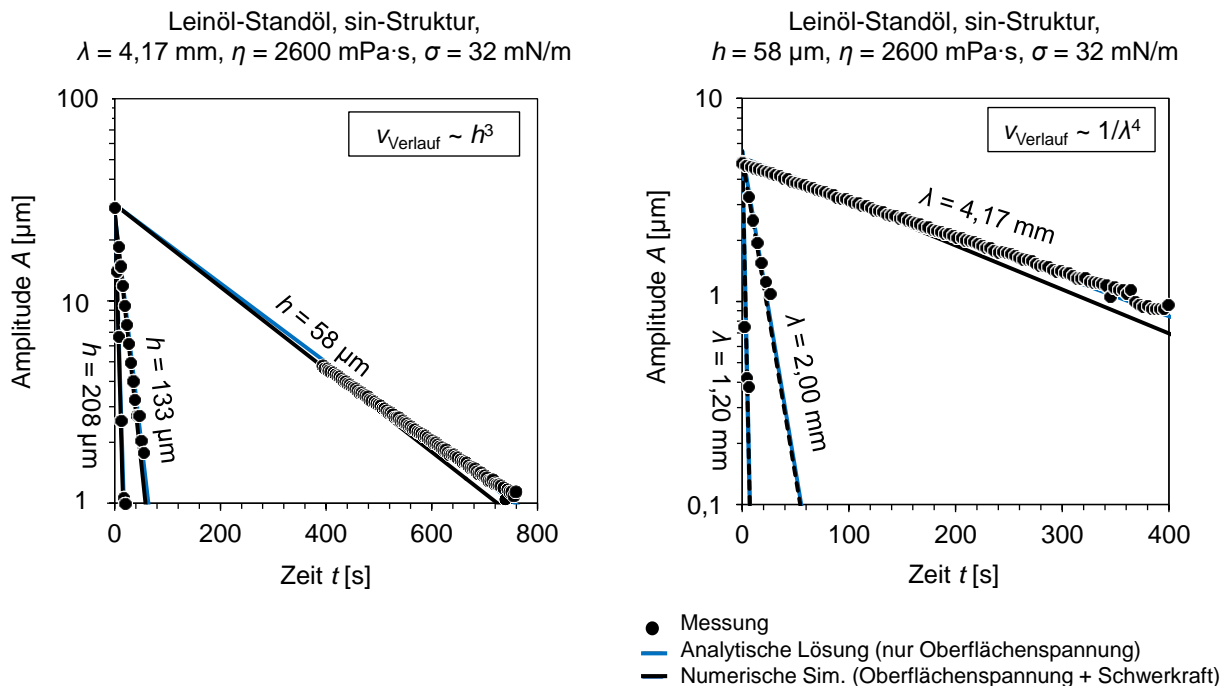


Abb. 7.3: Vergleich zwischen gemessener und berechneter Amplitudenabnahme sinusförmig strukturierter Filme aus Leinöl-Standöl mit Variation der mittleren Schichtdicke  $h$  und der Strukturwellenlänge  $\lambda$ .

Wie von Orchard hergeleitet, sinkt die Amplitude der Sinusstrukturen exponentiell mit der Zeit. Die Verlaufsgeschwindigkeit, die in der halblogarithmisch dargestellten Amplitudenveränderung der Kurvensteigung entspricht, bleibt über den Verlaufszeitraum konstant. Sie verhält sich proportional zu  $h^3$  und umgekehrt proportional zu  $\lambda^4$ . Messung und Berechnungen zeigen insgesamt eine hohe Übereinstimmung. Damit ist auch belegt, dass die experimentelle Methode adäquat gewählt wurde. Die analytische Lösung nach Orchard mit rein oberflächenspannungsgetriebener Einebnung und die numerische Simulation mit oberflächenspannungs- und gravitationsgetriebener Einebnung führen zu sehr ähnlichen Ergebnissen. Sie bestätigen Orchards These, dass die Schwerkraft bei Orangenhaut-Strukturwellenlängen im Waagerechten vernachlässigt werden kann. Aus der starken Abhängigkeit der Verlaufsgeschwindigkeit von den geometrischen Filmeigenschaften, die mit der dritten bzw. vierten Potenz eingehen, lässt sich schließen, dass selbst ein aus rheologischer Sicht gut formulierter Lack zu einer stark welligen Oberfläche führt, wenn der Film sehr dünn ist oder bei der Applikation bereits ausgeprägte langwellige Strukturen entstanden sind.

### 7.1.3 Einebnung unregelmäßig strukturierter Filme

Ein Film einer newtonschen wässrigen Melaminharzlösung wurde mit einer Pipette unregelmäßig strukturiert. Seine Topografieveränderung wurde auf einer Fläche von  $3 \text{ cm} \times 3 \text{ cm}$  in einem Takt von 80 s mit dem Profilometer gemessen. Die gemessene Topografie zum Zeitpunkt  $t = 0$  wurde als Anfangstopografie für eine numerische Verlaufssimulation verwendet. Die Flüssigkeit zeigte im Messzeitraum eine geringfügige lineare Schichtdickenabnahme durch Abdunstung, die in der Simulation berücksichtigt wurde. Abbildung 7.4 und 7.5 zeigen den Vergleich zwischen Messung und Simulation. Der relative lokale Fehler wurde berechnet nach:

$$\varepsilon(x, y) = \frac{|h_{\text{Oberfl., Sim.}}(x, y) - h_{\text{Oberfl., Exp.}}(x, y)|}{\max h_{\text{Oberfl., Exp.}}} \quad (7.1)$$

Der Versuch demonstriert die Überlegenheit der numerischen Simulation gegenüber der einfachen analytisch lösbaren Verlaufsgleichung nach Orchard. Während mit der Orchard-Gleichung nur der Verlauf von idealisierten Sinusstrukturen vorhergesagt werden kann, kann die numerische Simulation auch den Verlauf von Filmen mit realistischen Topografien, wie sie bei der Spritzapplikation oder mit einem Farbroller entstehen, vorhersagen. Das Ergebnis, dass sich kurze Wellen schnell, lange Wellen langsam einebnen, gilt auch dann, wenn sich diese Wellen überlagern: Im Verlaufszeitraum von 320 s verschwinden kurzwellige Strukturen, die anfangs die linke Seite des Flächenausschnittes dominieren, fast vollständig. Langwellige Strukturen, die den mittleren Höhenunterschied zwischen der linken und rechten Seite des Ausschnittes ausmachen, bleiben auch nach 320 s sichtbar. Messung und Simulation stimmen gut überein: Der relative lokale Fehler ist überwiegend kleiner als 3 %. Größere Fehler bis zu 10 % treten nur punktuell auf, wo Luftblasen im Film eingeschlossen waren. Die Geometrieabhängigkeit der Verlaufsgeschwindigkeit, die das Simulationsprogramm vorher sagt, kann damit als experimentell validiert betrachtet werden.

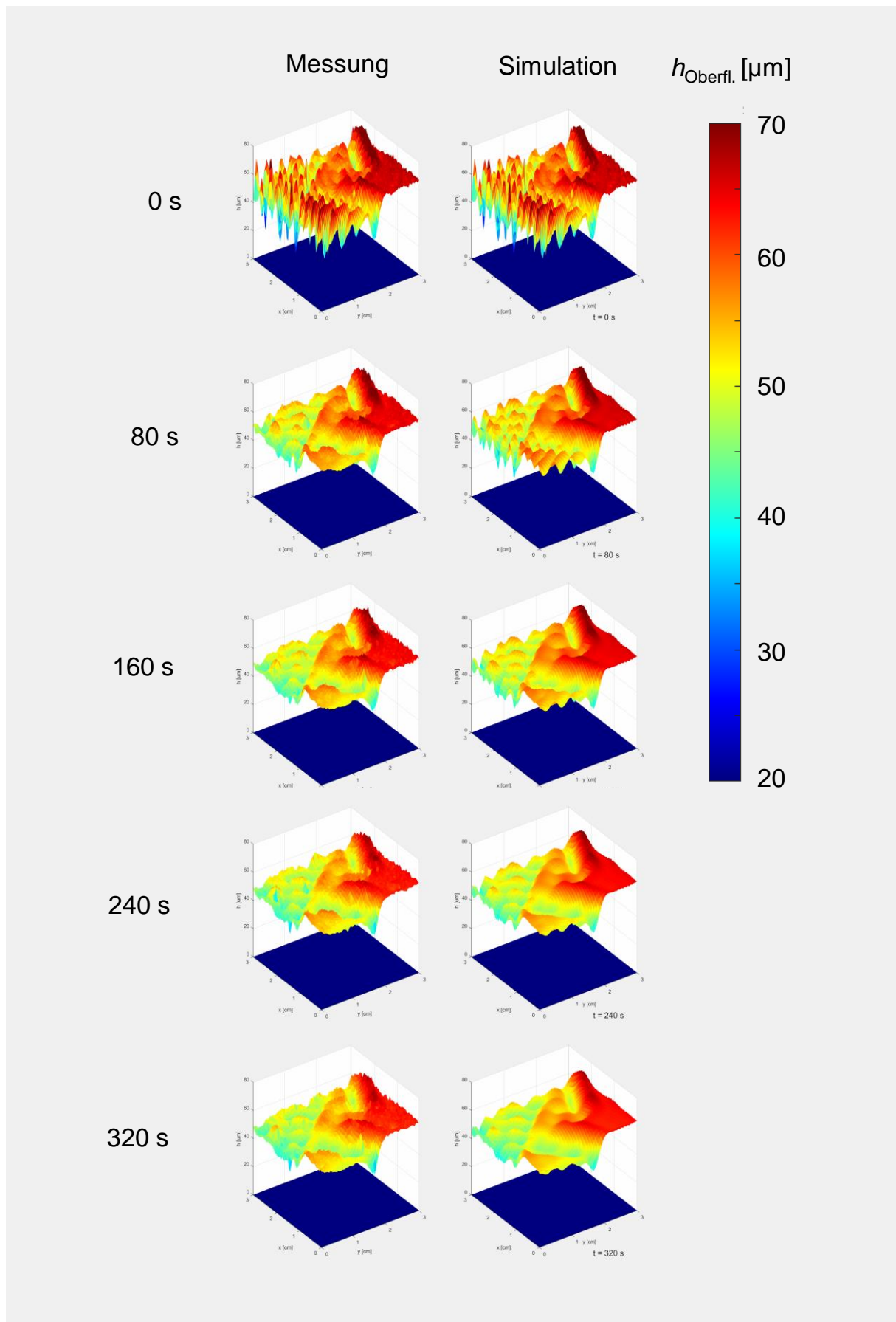


Abb. 7.4: Vergleich zwischen gemessener und simulierter Einebnung einer unregelmäßigen Topografie, Substratfläche  $3\text{ cm} \times 3\text{ cm}$ , Schrägsicht.

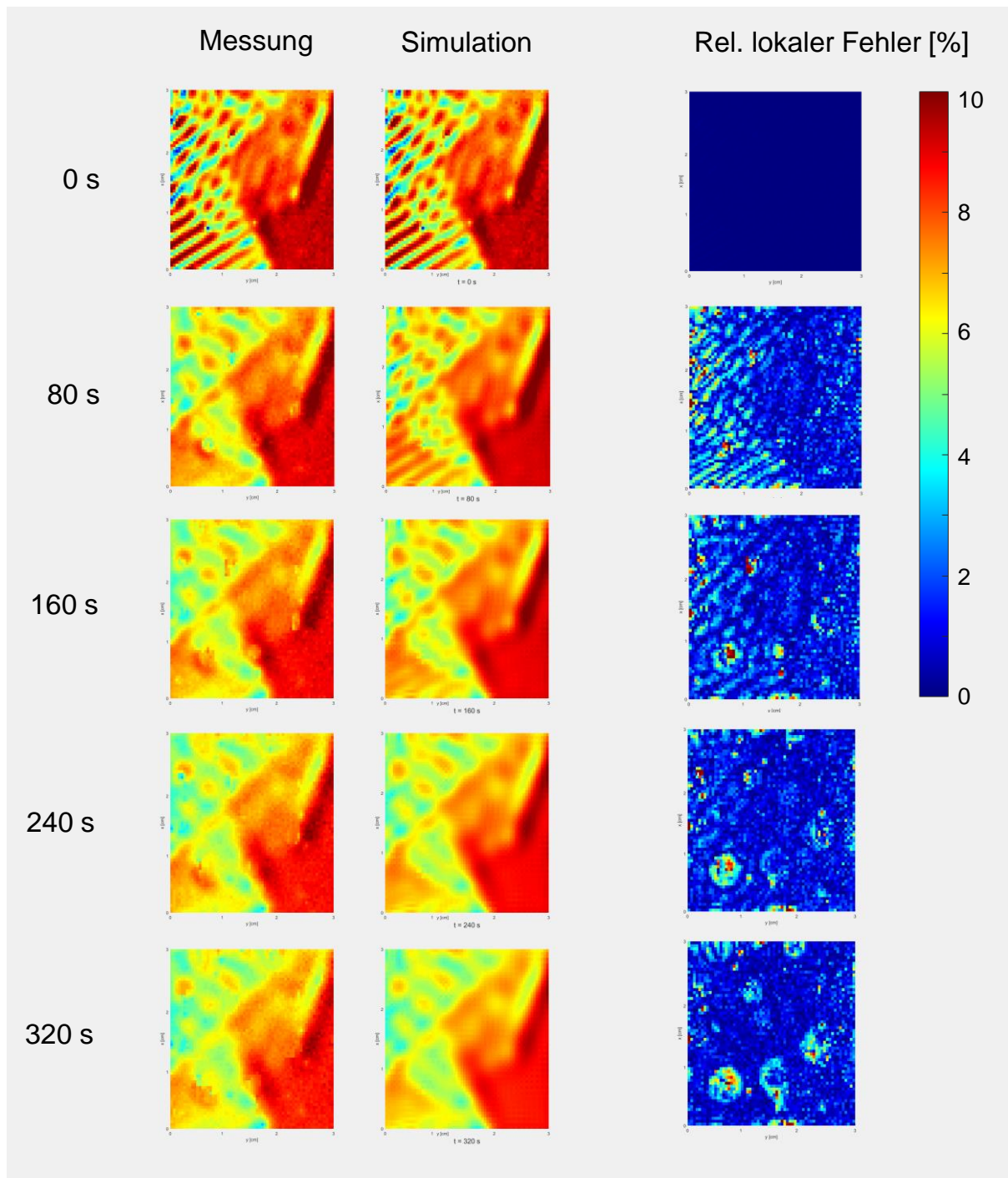


Abb. 7.5: Vergleich zwischen gemessener und simulierter Einebnung einer unregelmäßigen Topografie, Substratfläche  $3 \text{ cm} \times 3 \text{ cm}$ , Draufsicht mit rel. lokalem Fehler, Farbskala der Absolutwerte wie in vorhergehender Abbildung.



## 7.2 Einfluss der Viskosität auf das Verlaufsverhalten

### 7.2.1 Newtonsche Modellflüssigkeiten ohne nennenswerte Verdunstung

Um den Einfluss der Viskosität auf das Verlaufsverhalten zu demonstrieren, wurden als Modellflüssigkeiten newtonsche Öle und handelsübliche newtonsche Lackbindemittel mit unterschiedlicher Viskosität gewählt. Die Stoffe zeigten keine signifikante Verdunstung im Beobachtungszeitraum. Wie im vorherigen Abschnitt wurde die Amplitudenabnahme sinusförmig strukturierter waagerechter Filmen gemessen und das Ergebnis mit der berechneten Abnahme verglichen.

Wie Abb. 7.6 zeigt, sagen die verwendeten Modelle das Verlaufsverhalten newtonscher Flüssigkeiten in einem breiten Viskositätsbereich richtig voraus. Die Modelle können von den reinen Ölen als idealisierten Modellflüssigkeiten mit vergleichsweise enger Molmassenverteilung auf realistische Lackbindemittel mit teilweise breiter Molmassenverteilung übertragen werden. Die Einebnungsgeschwindigkeit, die in der halblogarithmisch dargestellten Amplitudenveränderung der Kurvensteigung entspricht, ist je Modellflüssigkeit zeitlich konstant. Sie verhält sich wie rechnerisch vorhergesagt umgekehrt proportional zur Scherviskosität  $\eta$ . Zwar geht  $1/\eta$  linear in die Verlaufsgeschwindigkeit ein, während die geometrischen Filmeigenschaften Schichtdicke und Wellenlänge mit der dritten bzw. vierten Potenz eingehen, dennoch beeinflusst die Höhe der Viskosität das Verlaufsverhalten stark, weil die Viskosität über mehrere Größenordnungen variieren kann.

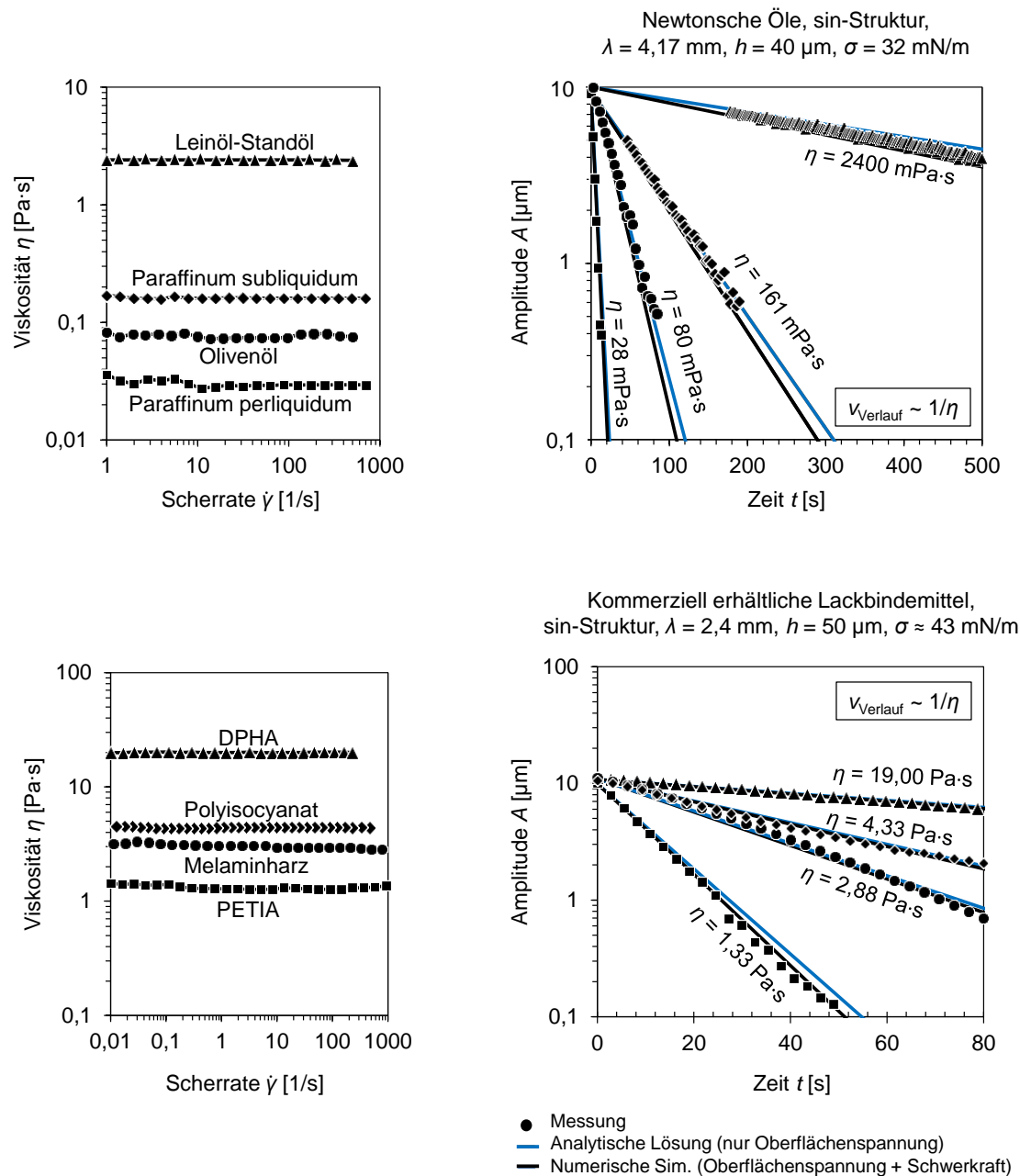


Abb. 7.6: Viskositätskurven newtonscher Öle und handelsüblicher newtonscher Lackbindemittel ohne nennenswerte Verdunstung im Verlaufszeitraum (links). Vergleich zwischen der gemessenen und der berechneten Amplitudenabnahme sinusförmig strukturierter Filmen aus diesen Flüssigkeiten (rechts).

## 7.2.2 Newtonsche Lacke mit Verdunstung

Um den Einfluss eines verdunstungsbedingten Viskositätsanstiegs auf das Verlaufsverhalten zu untersuchen, wurde ein sinusförmig strukturierter waagerechter Film eines kommerziell erhältlichen getönten UV-Lacks für die Automobilinnenlackierung erzeugt. Der Lack enthielt ein leichtflüchtiges organisches Lösemittel, mit dem die Spritzviskosität eingestellt wird.

Das Verlaufsverhalten war durch Lösemittelabdunstung dominiert: Die Abdunstung war mit Festkörperänderung, Schrumpf, Änderung der Oberflächenspannung und Änderung der

Scherviskosität verbunden (s. Abb. 7.7 bis 7.9). Bei jeder Festkörperkonzentration verhielt sich der Lack annähernd newtonsch.

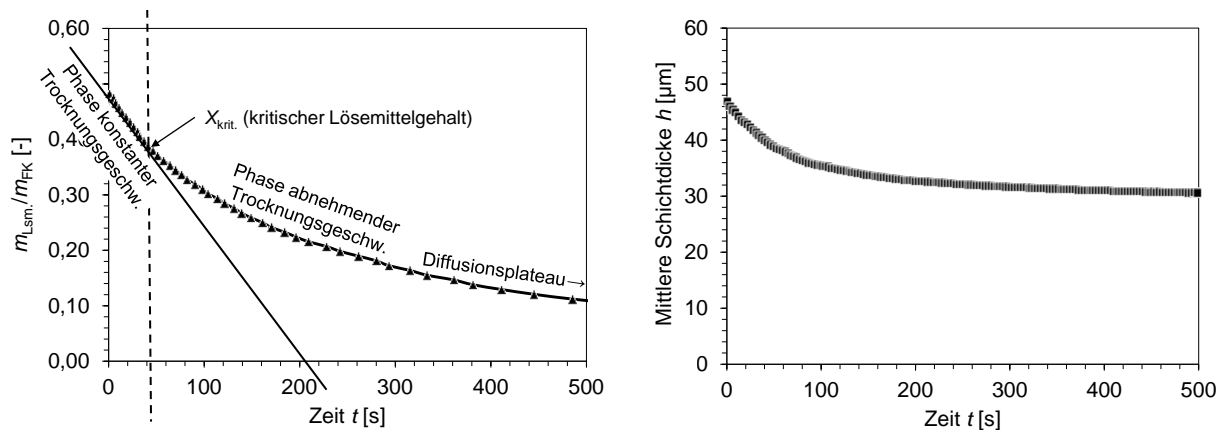


Abb. 7.7: Gravimetrisch bestimmte Veränderung der Lösemittel- und Festkörperkonzentration (links) und profilometrisch bestimmte Änderung der mittleren Schichtdicke (rechts) des lösemittelhaltigen UV-Lacks während des Verlaufs.

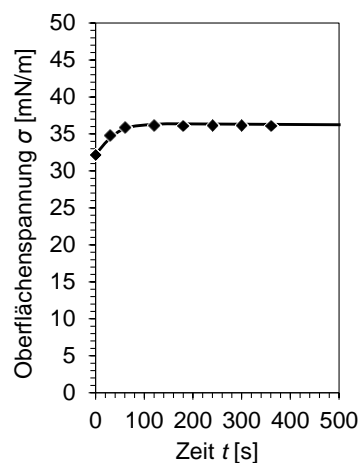


Abb. 7.8: Veränderung des statischen Oberflächenspannungskoeffizienten des lösemittelhaltigen UV-Lacks während des Verlaufs, gemessen an abgelüftetem, vom Blech geschabtem Material (Fünffachmessung pro Messpunkt, Fehlerbalken in diesem Maßstab nicht darstellbar).

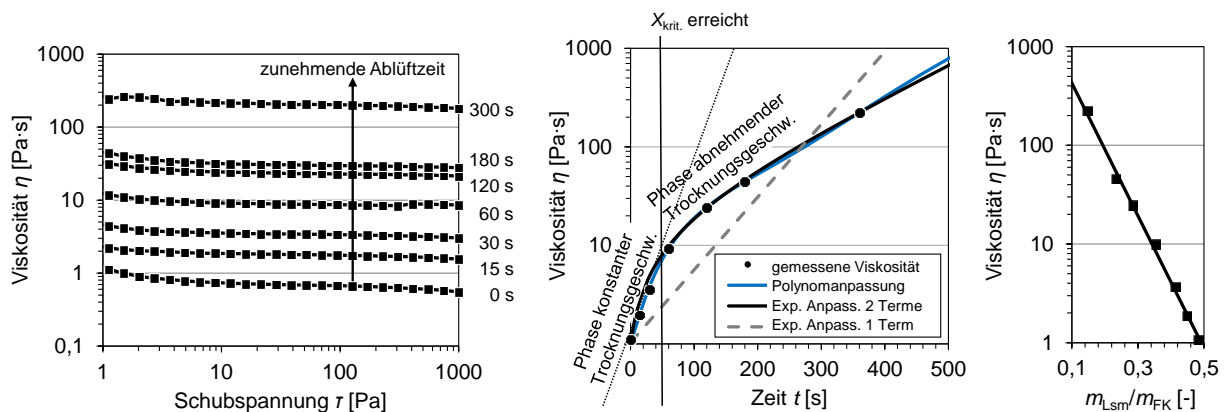


Abb. 7.9: Abhängigkeit der Scherviskosität des lösemittelhaltigen UV-Lacks von der Schubspannung, der Ablüftzeit und dem Festkörpergehalt.

Wie Abb. 7.10 zeigt, wird im Gegensatz zu den newtonschen nicht abdunstenden Flüssigkeiten eine vollständige Einebnung des newtonschen UV-Lacks durch die Abdunstung verhindert. Die Amplitude der Sinusstruktur erreicht im Verlaufsexperiment nach etwa 200 s einen bleibenden Plateauwert von 3  $\mu\text{m}$  Höhe.

Die zugehörigen Simulationen ermöglichen es im Gegensatz zur experimentellen Verlaufsmessung, den Einfluss einzelner physikalischer Größen auf das Verlaufsergebnis sichtbar zu machen. Dazu wurden Schwerkraft und Schrumpfung in der Simulation aktiviert oder deaktiviert, Viskosität und Oberflächenspannung im gesamten Verlaufszeitraum konstant gehalten oder entsprechend den Messungen der physikalischen Materialeigenschaften zeitlich variiert.

Die analytische Lösung nach Orchard, die von einer konstanten Viskosität, Oberflächenspannung und Schichtdicke ausgeht, sagt eine vollständige Einebnung nach 100 s voraus. Werden alle strukturverändernden Größen in die Messung einbezogen, ergibt sich dagegen eine sehr genaue Übereinstimmung der Simulation mit der Messung mit einer richtig vorhergesagten finalen Amplitude von 3  $\mu\text{m}$  (Kurve —). Der Viskositätsanstieg hat dabei den größten Einfluss auf die finale Amplitude. Der Schrumpfung der mittleren Schichtdicke und der Amplitude durch Verdunstung tragen ebenfalls stark zur Höhe der finalen Amplitude bei und müssen zwingend in die Simulation einbezogen werden. Der Einfluss der Schwerkraft im waagerechten Fall und der Einfluss der Oberflächenspannungsänderung während des Verlaufens sind dagegen so gering, dass sie in der Simulation vernachlässigt werden könnten.

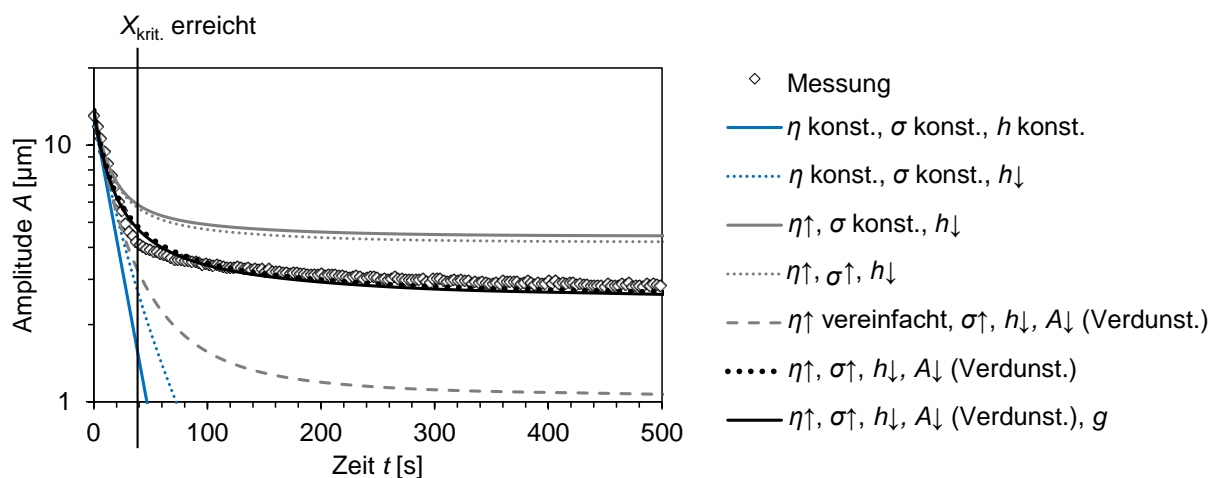


Abb. 7.10: Vergleich zwischen gemessener und simulierter Amplitudenabnahme eines sinusförmig strukturierten Films des lösemittelhaltigen UV-Lacks ( $h_{\text{Start}} = 48 \mu\text{m}$ ,  $\lambda = 2,4 \text{ mm}$ ). Die Simulationsvarianten unterscheiden sich in der Anzahl der berücksichtigten strukturverändernden Effekte.  $\downarrow$  Wert sinkt während des Verlaufens,  $\uparrow$  Wert steigt während des Verlaufens.

In früheren Verlaufssimulationen ohne Vergleich mit realen Experimenten wurde sowohl für die Abhängigkeit der Viskosität von der Festkörperkonzentration als auch für die Abhängigkeit der Viskosität von der Abluftzeit in der Regel ein einfacher exponentieller Ansatz der Form  $\eta = k_1 \cdot \exp(k_2 \cdot t)$  angenommen [10, 34]. Der vorliegende Versuch bestätigt, dass die Viskosität des lösemittelhaltigen newtonschen UV-Lacks nach dieser einfachen exponentiellen Form vom Festkörpergehalt abhängt (Abb. 7.9, rechts). Der Versuch zeigt jedoch auch, dass ein einfacher exponentieller Anstieg der Viskosität mit der Abluftzeit selbst bei

newtonschem Verhalten und konstanter Temperatur nicht immer angenommen werden kann. Grund hierfür ist, dass die Geschwindigkeit der Lösemittelabgabe zeitlich stark veränderlich ist, sobald unterschiedliche Trocknungsphasen auftreten (Abb. 7.7): In der anfänglichen Phase konstanter Trocknungsgeschwindigkeit ist der Lösemittelgehalt im Film hoch und sinkt mit großer Verdunstungsgeschwindigkeit linear mit der Zeit. In dieser Phase bestimmt der Lösemitteltransport in der Gasphase die Verdunstungsgeschwindigkeit. Nachdem ein kritischer Lösemittelgehalt unterschritten ist, beginnt die Phase der abnehmenden Trocknungsgeschwindigkeit. In dieser Phase bestimmt zunehmend die Lösemitteldiffusion im Film die Verdunstung. Schließlich wird das Diffusionsplateau erreicht, in dem sich ein Gleichgewichtszustand zwischen Film und umgebender Gasphase einstellt und so ein Restlösemittelgehalt über einen langen Zeitraum im Film zurückbleibt [91].

Das Auftreten der verschiedenen Trocknungsphasen spiegelt sich im zeitlichen Viskositätsanstieg  $\eta(t)$  in einer Änderung der Kurvensteigung ab 40 s wider (Abb. 7.9, Mitte). Dieser Übergang von der ersten zur zweiten Trocknungsphase hat eine signifikante Auswirkung auf das Verlaufsverhalten: Werden die unterschiedlichen Trocknungsphasen ignoriert und wie in früheren Arbeiten für den gesamten Viskositätsanstieg vereinfachend ein exponentieller zeitlicher Anstieg der Form  $\eta = k_1 \cdot \exp(k_2 \cdot t)$  gewählt, liegt die finale berechnete Amplitude 2  $\mu\text{m}$  und damit 66 % unterhalb der gemessenen (vgl. - - - - mit  $\diamond\diamond\diamond\diamond$  in Abb. 7.10). Werden die Trocknungsphasen dagegen berücksichtigt und die Kurvensteigung  $\eta(t)$  mit einem Polynom oder einer Exponentialfunktion mit zwei Termen der Form  $\eta = k_1 \exp(k_2 \cdot t) + k_3 \cdot \exp(k_4 \cdot t)$  beschrieben, weicht die berechnete finale Amplitude nur um 5 % von der gemessenen ab (vgl. — und  $\cdots$  mit  $\diamond\diamond\diamond\diamond$  in Abb. 7.10).

Der Anstieg der Festkörperkonzentration mit der Zeit kann je nach Ablüftbedingungen stark variieren. Ein bekannter Viskosität-Festkörper-Zusammenhang ermöglicht es, bei newtonschen Lacken und bei über die Schichtdicke als konstant angenommener Lösemittelkonzentration für verschiedene Ablüftbedingungen näherungsweise den Viskositätsanstieg und daraus das Verlaufsverhalten zu berechnen. Ondratschek und Schneider haben für kommerziell erhältliche Automobillacke bei sehr unterschiedlichen Ablüftbedingungen in Form von Lösemittelgehalt-Ablüftzeit-Diagrammen nachgewiesen, dass unterschiedliche Trocknungsphasen auftreten (Abb. 7.11) [92]. Daraus wird die Bedeutung des in zwei Trocknungsphasen unterschiedlich schnellen Viskositätsanstiegs für den Filmverlauf in der industriellen Praxis ersichtlich.

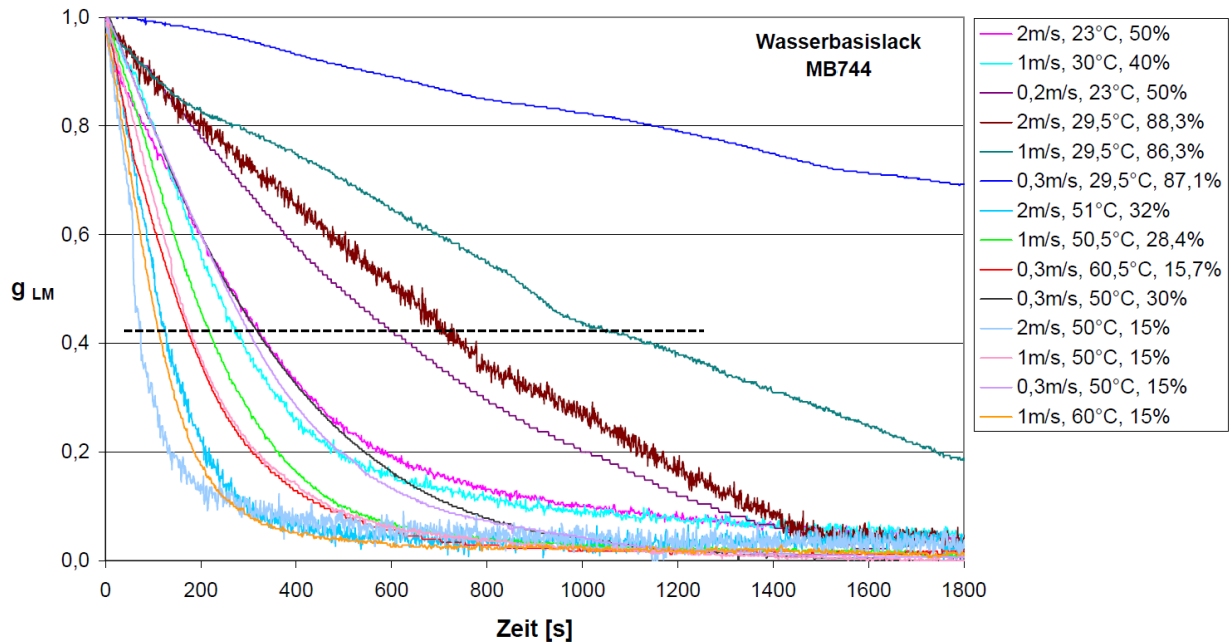


Abb 7.11: Abdunstkurven des Automobil-Wasserbasislacks BASF MB 744 bei unterschiedlichen Kabinenluftgeschwindigkeiten, Temperaturen und relativen Luftfeuchtigkeiten [92]. Der Lösemittelgehalt ist jeweils auf den Gesamtlösemittelgehalt zu Beginn des Abdunstens  $g_{LM} = 1$  und das Trockengewicht  $g_{LM} = 0$  bezogen.

## 7.2.3 Nichtnewtonsche Lacke

### *Konventionelle Sprungversuche für Verlaufssimulationen*

In der industriellen Forschung und Entwicklung werden heute zur Charakterisierung nichtnewtonscher Lacke in der Regel Sprungversuche mit einem Rotationsrheometer verwendet. Gebräuchliche Arten von Sprungversuchen bestehen aus mindestens zwei Phasen, einer Hochscherphase mit einer konstanten hohen Scherrate und einer Erholungsphase mit einer konstanten niedrigen Scherrate oder Kreisfrequenz. Tabelle 7.1 listet typische Einstellungen dieser Versuchsabläufe auf. Abbildung 7.12 zeigt das Ergebnis dieser Versuchsabläufe am Beispiel eines thixotropen roten Automobilwasserbasislacks von Bollig & Kemper. Die rheologischen Messdaten wurden für die Berechnung der Amplitudenveränderung sinusförmig strukturierter Filme verwendet und in Abb. 7.13 mit der gemessenen Amplitudenabnahme verglichen.

Tab. 7.1: Getestete Varianten konventioneller Sprungversuche

Bezeichnung	Hochscherphase	Erholungsphase
Konventioneller Sprungversuch mit Rotation bei konstanter Scherrate in der Erholungsphase	100 s bei $\dot{\gamma} = 200$ 1/s	600 s bei $\dot{\gamma} = 1$ 1/s
Konventioneller Sprungversuch mit Oszillation bei konstanter Kreisfrequenz in der Erholungsphase	100 s bei $\dot{\gamma} = 200$ 1/s	600 s bei $\omega = 10$ 1/s

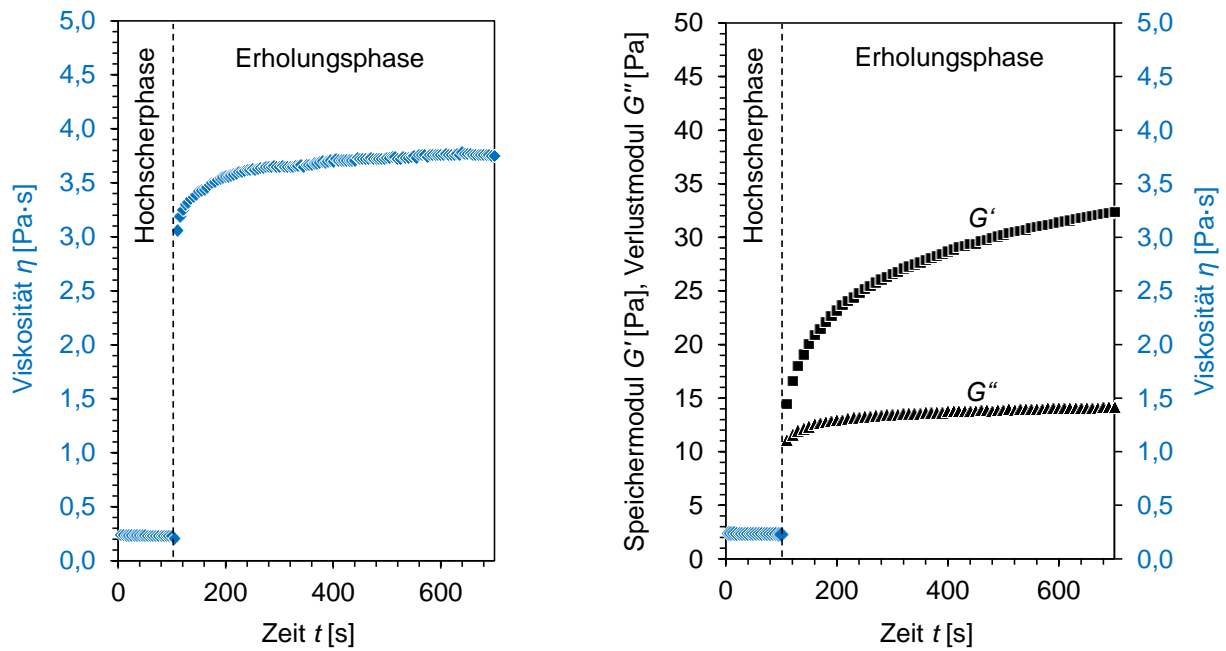


Abb. 7.12: Konventionelle Sprungversuche mit dem roten Automobilbasislack mit konstanter Scherrate (links) und mit konstanter Kreisfrequenz (rechts) in der Erholungsphase.

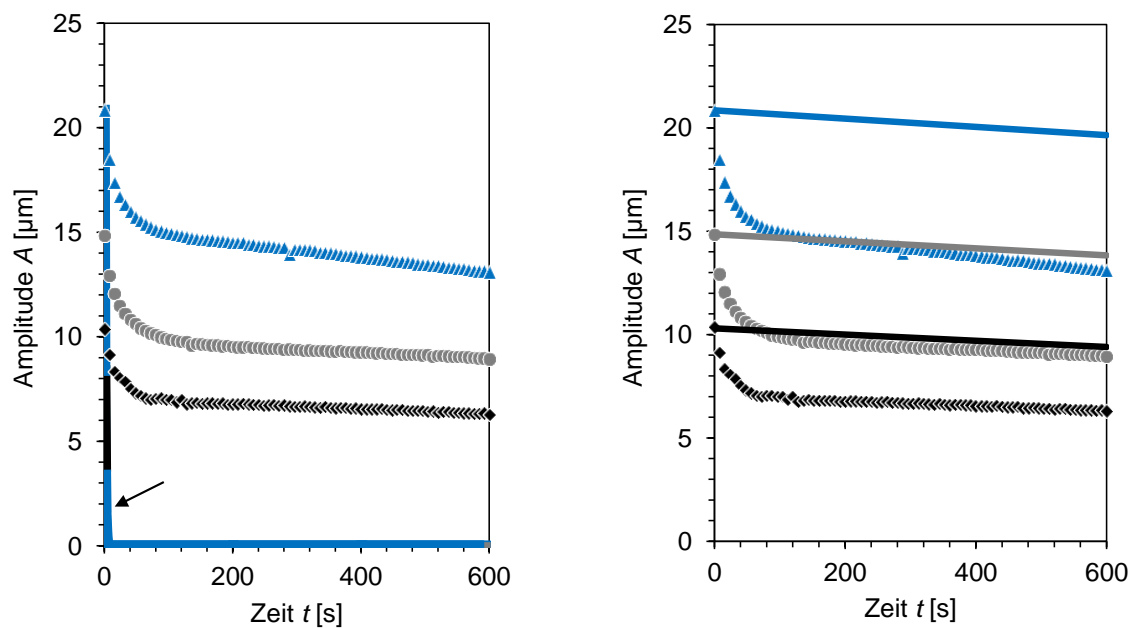


Abb. 7.13: Vergleich zwischen gemessener (Punkte) und simulierter Amplitudenabnahme (Linien) sinusförmig strukturierter Filme des roten Automobilbasislacks. Berechnungsgrundlage waren die in Abb. 7.12 gezeigten konventionellen Sprungversuche mit einer einzigen Scherrate (links) und mit einer einzigen Kreisfrequenz (rechts) in der Erholungsphase.  $\lambda = 2$  mm,  $h_{\text{Start}} = 140$   $\mu\text{m}$ ,  $\sigma = 33$  mN/m.

Der konventionelle Sprungversuch mit Rotation bei einer einzigen konstanten Scherrate in der Erholungsphase liefert als Ergebnis einen Viskositätsanstieg von 3,1 Pa·s auf 3,8 Pa·s innerhalb der Erholungsphase. Nach ca. 9 min ist die Erholung abgeschlossen, indem sich die Viskosität einem Plateauwert nähert. Die gemessene Viskosität bewegt sich in der Größenordnung  $10^{-1}$  Pa·s bis  $10^0$  Pa·s, welche in der Lack- und Automobilindustrie bisher vielfach als der typische Viskositätsbereich thixotroper Lacke beim Verlaufen angesehen wird. Wird

der Viskositätsanstieg aus diesem Sprungversuch in die Verlaufssimulation nach Gl. 6.2 gegeben, ebnet sich der Lack laut Simulation innerhalb von 5 s vollständig ein. Da innerhalb von 5 s kein nennenswerter Anteil des enthaltenen Wassers verdunstet, würde eine Simulation, die zusätzlich die Verdunstung einbezieht, zum gleichen Ergebnis führen.

Gemäß dem konventionellen Sprungversuch mit Oszillation bei einer einzigen konstanten Kreisfrequenz ist die Erholung auch nach einer Erholungszeit von 10 min noch nicht abgeschlossen, da die Moduln in dieser Zeit keine Plateauwerte erreichen. Der Speichermodul ist während der gesamten Erholungsphase größer als der Verlustmodul. Gemäß Rheologiestandardwerken [25, 26] ist der Lack deshalb schon unmittelbar nach der Applikation gelartig und kann nicht verlaufen. Die Kurven der Amplitudenabnahme  $A(t)$  in Abb. 7.13 würden demnach exakt horizontal verlaufen. Wird zusätzlich der profilometrisch gemessene Schrumpfung durch Wasserverdunstung in die Simulation einbezogen, ergeben sich leicht fallende Geraden für die Amplitudenveränderung.

Mit beiden konventionellen Sprungversuchen weicht die vorhergesagte Amplitudenveränderung signifikant von der gemessenen ab. Konventionelle Sprungversuche sind deshalb für Verlaufssimulationen als ungeeignet zu bewerten.

#### *Unkonventionelle Sprungversuche für Verlaufssimulationen*

Die Abweichung zwischen dem gemessenen und simulierten Verlaufsverhalten, die bei Simulationen mit konventionellen Sprungversuchsergebnissen als Eingangsdaten festgestellt wurde, sollte begründet und behoben werden. Zu diesem Zweck wurden alternative Sprungversuchsabläufe entwickelt: Am Beispiel thixotroper Automobilbasislacke wurde zuerst überprüft, ob sich die Wahl der Scherrate in der Hochscherphase auf die Erholungsgeschwindigkeit auswirkt. Mit diversen thixotropen Automobillacken wurden anschließend Sprungversuchsserien durchgeführt, in denen sich nach einmaligem Befüllen rotierende Hochscherphasen mit jeweils gleichartiger Belastung und Erholungsphasen mit unterschiedlich großer Belastung mehrfach abwechselten. Als Vorgabegröße in der Erholungsphase wurden Scherrate (Abb. 7.14 und 7.15), Schubspannung (Abb. 7.16 und 7.17) und Kreisfrequenz (Abb. 7.18, 7.19 und 7.20) getestet.

Bei thixotropen Automobilbasislacken wurden Scherraten zwischen 100 1/s und 3000 1/s in der Hochscherphase getestet. Es wurde festgestellt, dass sich die Wahl der Scherrate in der Hochscherphase bei diesen Lacken zwar auf die Viskosität in der Hochscherphase selbst auswirkt, das Erholungsverhalten jedoch unabhängig von der Scherrate in der Hochscherphase ist. Daraus kann geschlossen werden, dass bei diesen Lacken bereits moderate Scherraten von 100 1/s ausreichen, um die Ruhestruktur vollständig abzubauen. Gegenüber sehr hohen Scherraten von beispielsweise 1000 1/s oder 3000 1/s hat eine Scherrate im Bereich von wenigen hundert reziproken Sekunden jedoch den Vorteil, dass trägheitsbedingte Messartefakte während des Wechsels von der Hochscher- zur Erholungsphase schwächer ausfallen. Deshalb wurde für alle folgenden Sprungversuche eine Scherrate von 200 1/s in der Hochscherphase gewählt.



Abbildung 7.14 zeigt, dass ein einziger Wert für die Vorgabegröße, z. B. eine einzige Scherrate, in der Erholungsphase nicht ausreicht, um Eingangsdaten für Verlaufssimulationen zu liefern, da die Wahl dieses Wertes einen großen Einfluss auf die Erholungsgeschwindigkeit hat. Wenn der Lack beginnt zu verlaufen, ist die mittlere Scherrate noch hoch und der Festkörpergehalt niedrig. Wenn der Verlauf fortschreitet, fließt der Lack langsamer und die mittlere Scherrate sinkt. Gleichzeitig steigt der Festkörpergehalt durch Lösemittelabdunstung an. Für Abb. 7.14 bedeutet das, dass sich der Wert der Viskosität diagonal von der vorderen unteren Ecke zur hinteren oberen Ecke der 3D-Darstellung bewegt. Konventionelle Sprungversuche berücksichtigen diese Veränderung nicht und stellen nur einen kleinen Ausschnitt aus dem Materialverhalten dar. Wegen der hier gezeigten starken Scherabhängigkeit kann dieser Ausschnitt selbst bei vernachlässigter Verdunstung nicht repräsentativ für die gesamte Verlaufsphase sein.

Wird anstelle einer konstanten Scherrate je Sprung eine konstante Schubspannung vorgegeben, so erhält man ein qualitativ ähnliches Diagramm (Abb. 7.16). Im Vergleich zu einer konstanten Scherrate je Sprung kommt diese Versuchsvariante dem realen Verlauf näher: Um in einer thixotropen Flüssigkeit mit sich erholender Mikrostruktur eine konstante Scherrate hervorzurufen, muss eine steigende Schubspannung aufgebracht werden. In der Realität sinkt die Schubspannung dagegen, da mit fortschreitendem Verlauf und fortschreitender Verdunstung Krümmungsdruckgradienten und Schweredruckgradienten im Film abnehmen. Noch realitätsnäher als eine konstante Schubspannungsvorgabe je Erholungsphase ist eine Versuchsvariante mit exponentiell sinkender Schubspannungsvorgabe, mit der sich tatsächliche Schubspannungshistorien des verlaufenden Filmes nachahmen lassen. In Abb. 7.17 bewegt sich dementsprechend die Viskosität während des Verlaufs diagonal von der vorderen unteren rechten Ecke zur hinteren oberen linken Ecke des Diagramms.

Bemerkenswert ist, dass die Viskosität innerhalb jedes unkonventionellen Sprungversuchs mit rotierender Erholungsphase um Größenordnungen variiert und dabei auch Werte erreicht, die weit über denen des konventionellen Sprungversuchs und über dem in der Industrie als typisch angesehenen Viskositätsbereich liegen.

Die bisher beschriebenen Versuchsvarianten mit rotierender Erholungsphase haben den Nachteil, dass nur viskose, nicht aber elastische Eigenschaftsanteile erfasst werden. Wie Abb. 7.18 und 7.19 in Form von Sprungversuchsserien mit oszillierender Erholungsphase veranschaulichen, haben die elastischen Eigenschaften bei vielen thixotropen Lacken schon zu einem frühen Erholungszeitpunkt im messbaren Frequenzbereich einen nennenswerten Anteil am rheologischen Verhalten, weil der Speichermodul  $G'$  größer als der Verlustmodul  $G''$  ist. Gleichzeitig wird deutlich, dass die für konventionelle Sprungversuche in der Industrie verbreitete Faustregel „sobald der Speichermodul größer als der Verlustmodul ist, verläuft der Lack nicht weiter“, unbrauchbar ist, da nicht nur die Erholungszeit, sondern auch die vorgegebene Frequenz darüber entscheidet, welcher Modul überwiegt (vgl. auch mit Abb. 5.6). Es ist zu erwarten, dass Simulationen, die auf Sprungversuchsserien mit unterschiedlichen Kreisfrequenzen beruhen, anderen Simulationen überlegen sind, weil sie die verlaufsbehindernde Wirkung des elastischen Eigenschaftsanteils berücksichtigen, ihn im Gegensatz zu der beschriebenen Faustregel aber nicht überinterpretieren.

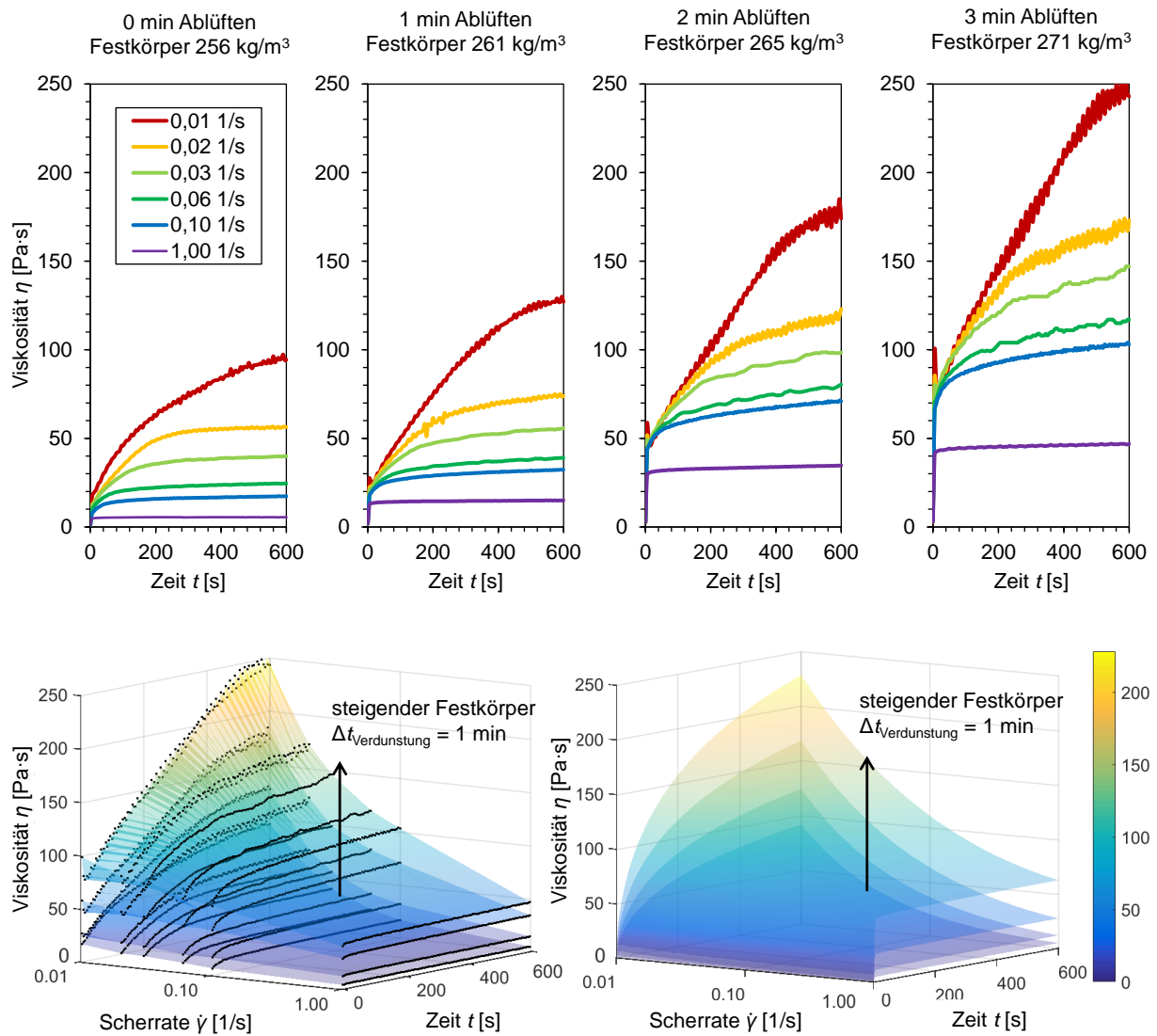


Abb. 7.14: Viskositätsanstieg eines Automobilbasislacks in der Erholungsphase von Sprungversuchsserien mit unterschiedlichen Scherraten nach Scherung mit 200 1/s; 2D-Darstellung, 3D-Darstellung und geglättete Darstellung bei vier verschiedenen Festkörperkonzentrationen.

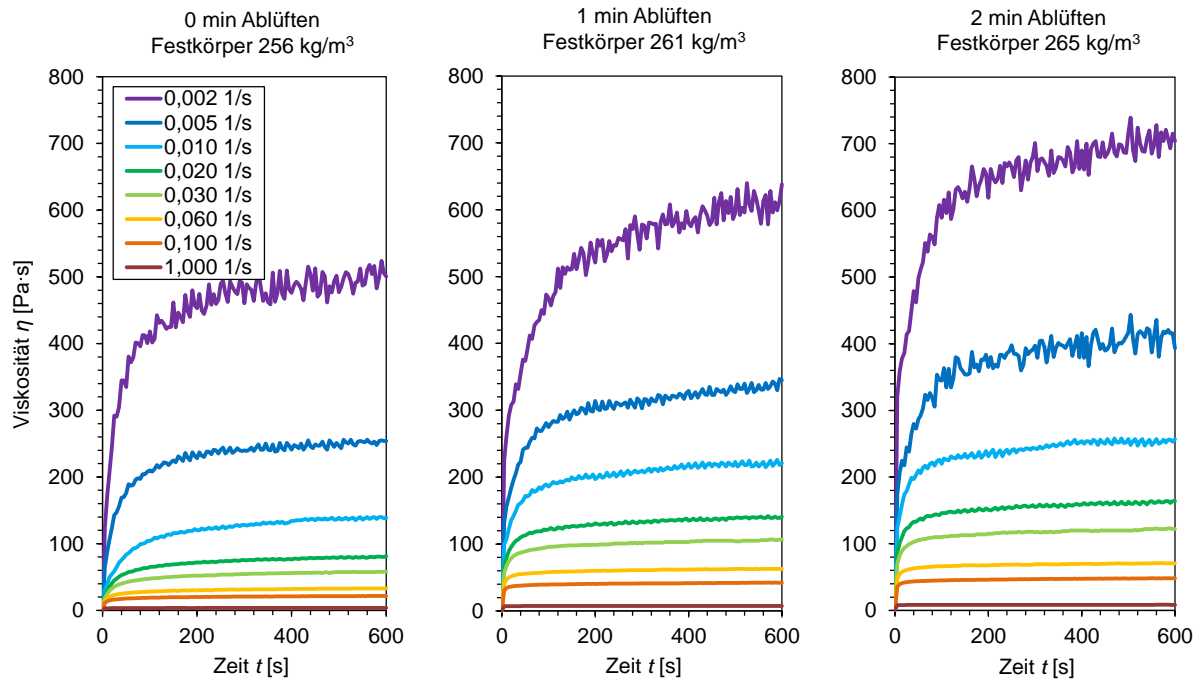


Abb. 7.15: Viskositätsanstieg des roten Automobilbasislacks in der Erholungsphase von Sprungversuchsserien mit unterschiedlichen Scherraten nach Scherung mit 200 1/s bei drei verschiedenen Festkörperkonzentrationen.

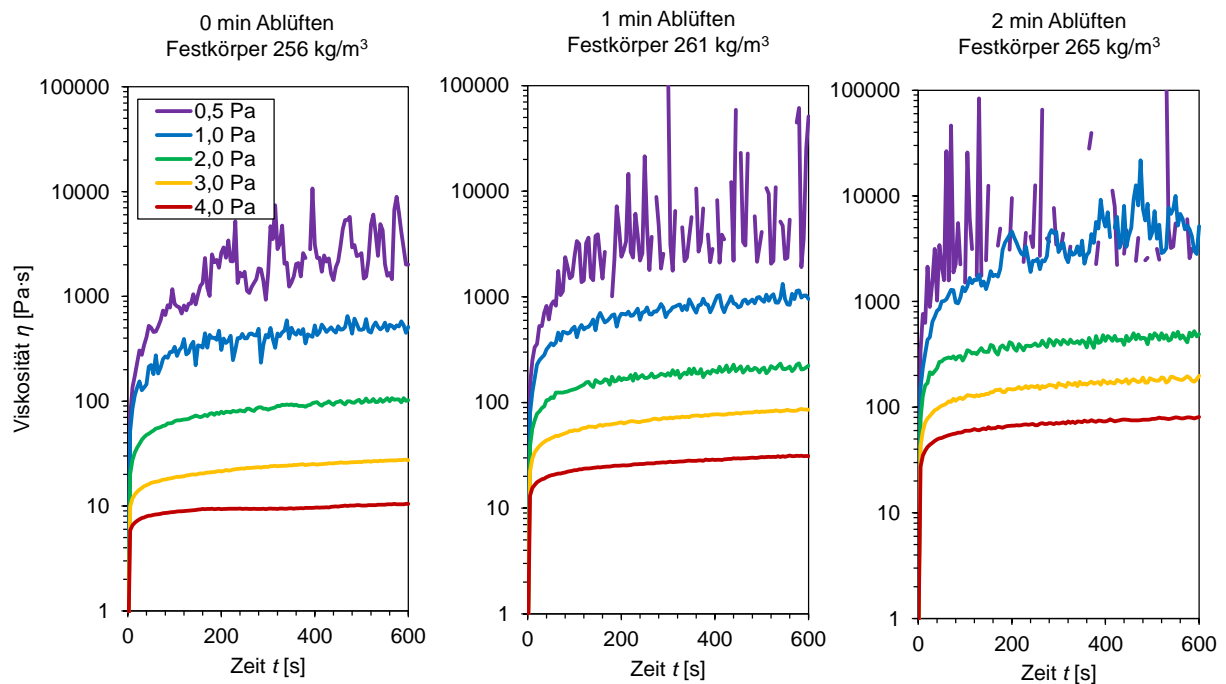


Abb. 7.16: Viskositätsanstieg des roten Automobilbasislacks in der Erholungsphase von Sprungversuchsserien mit unterschiedlichen Schubspannungen nach Scherung mit 200 1/s bei drei verschiedenen Festkörperkonzentrationen.

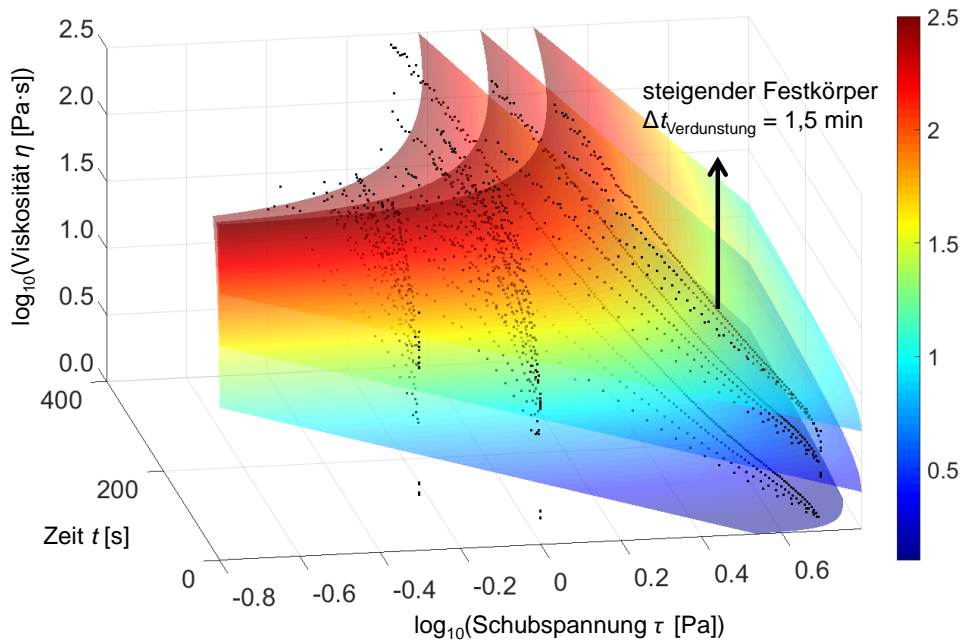


Abb. 7.17: Viskositätsanstieg des roten Automobilbasislacks in der Erholungsphase von Sprungversuchsserien mit exponentiell sinkender Schubspannung nach Scherung mit 200 1/s; verschiedene Sinkgeschwindigkeiten, verschiedene Startschubspannungen, drei verschiedene Festkörperkonzentrationen.

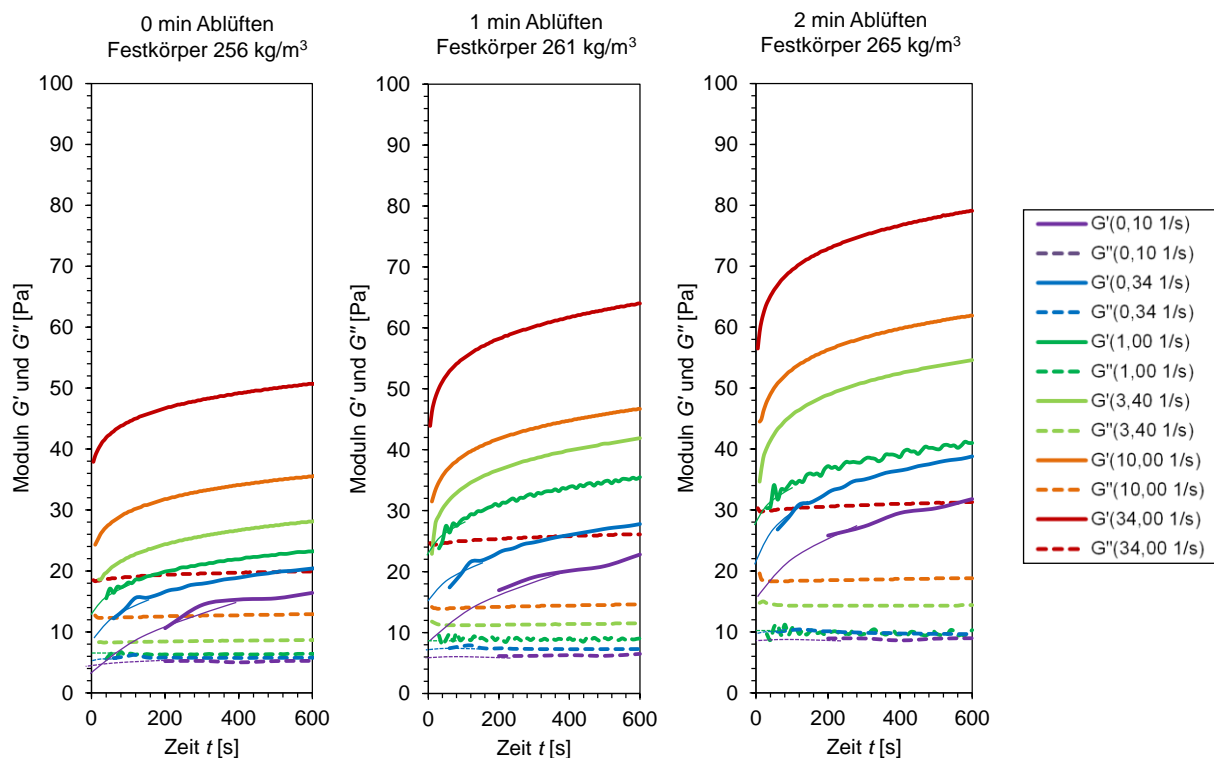
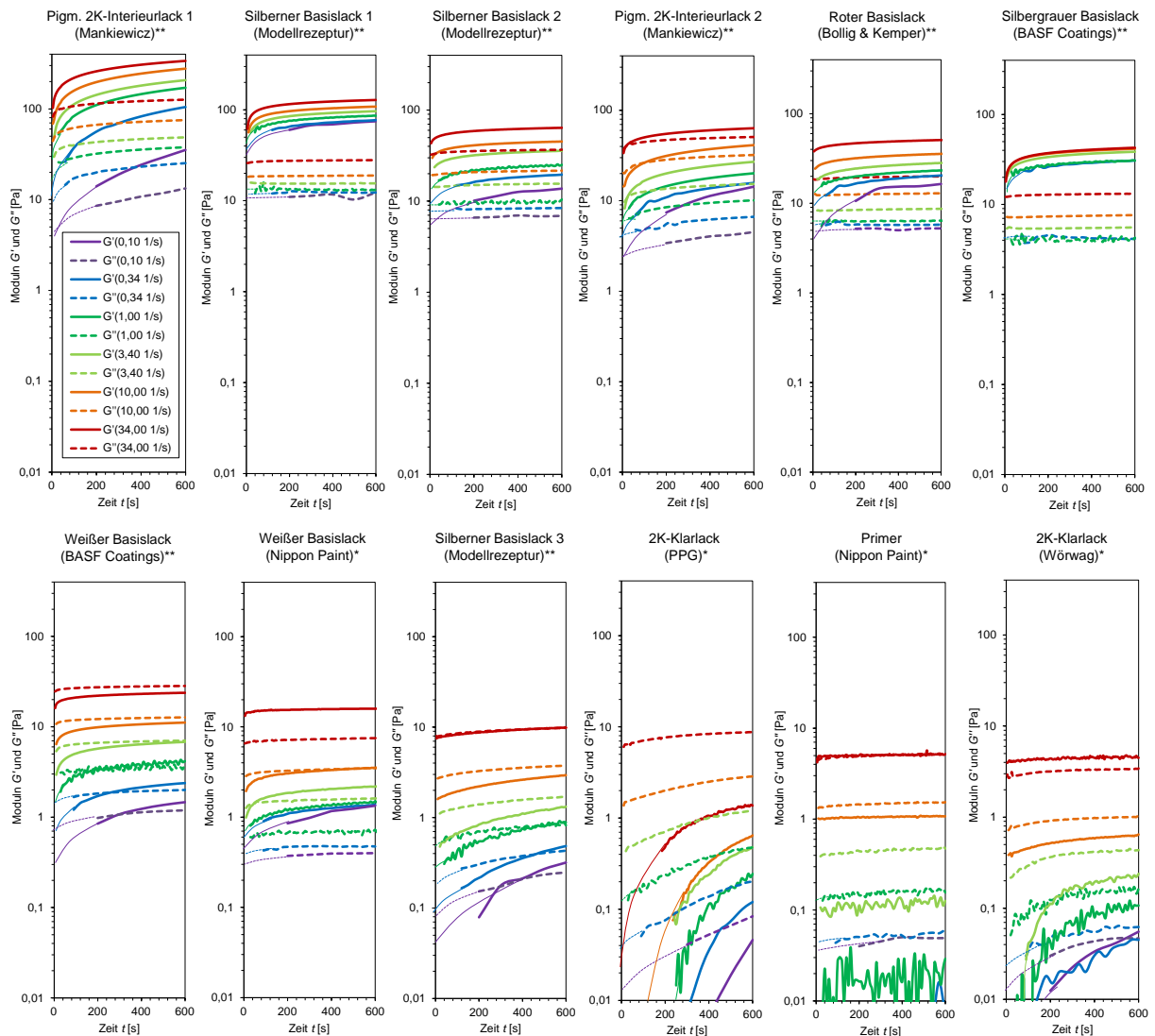


Abb. 7.18: Anstieg der Moduln des roten Automobilbasislacks in der Erholungsphase von Sprungversuchsserien mit unterschiedlichen Kreisfrequenzen nach Scherung mit 200 1/s bei drei verschiedenen Festkörperkonzentrationen. Breite Linien: Messpunkte; schmale Linien: Extrapolation.



\* basiert auf org. Lösemitteln  
 \*\* wasserbasiert

Abb. 7.19: Erholungsphase in Sprungversuchsserien mit unterschiedlichen Kreisfrequenzen nach Scherung mit 200 1/s für Automobillacke mit unterschiedlicher Strukturstärke und Erholungsgeschwindigkeit; Festkörpergehalt entspricht Lieferzustand, breite Linien = Messung, schmale Linien = Extrapolation.

In der Automobilindustrie, in der besonders hohe Ansprüche an das Verlaufsergebnis gestellt werden, werden insbesondere Klarlacke häufig mit zwei zu mischenden Komponenten geliefert. Für die Sprungversuchsserien sollte festgestellt werden, ob die Vernetzungsreaktion gemischter typischer Automobil-Klarlacke bei Raumtemperatur so schnell abläuft, dass sie das Versuchsergebnis signifikant beeinflusst. Dazu wurden Sprungversuchsserien mit oszillierender Erholungsphase miteinander verglichen, für die das Material entweder einmalig zu Beginn der Serie oder mehrmalig vor jedem einzelnen Sprung gemischt und in das Rheometer gefüllt wurde (Abb. 7.20). Als Proben dienten zwei repräsentative, in der Automobilindustrie weit verbreitete 2K-Klarlacke.

Ist die Vernetzungsreaktion zweikomponentiger Lacke sehr schnell und wird das Rheometer nur einmalig befüllt, ist zu erwarten, dass die Viskosität oder die Moduln am Ende einer Sprungversuchsserie größer sind als wenn das Rheometer vor jedem Sprung mit neu gemisch-

tem Material befüllt wird. Wie Abb. 7.20 zeigt, liefern Sprungversuchsserien für die untersuchten 2K-Automobilklarlacke sehr ähnliche Ergebnisse unabhängig davon, ob neu gemischtes Material einmalig oder mehrfach ins Rheometer gefüllt wurde. Aus diesem Vergleich kann gefolgert werden, dass die Gesamtmesszeit bei den ausgewählten 2K-Vertretern auch bei einmaligem Befüllen so kurz ist, dass die Vernetzungsreaktion das Ergebnis nicht signifikant beeinflusst. Wird bei Raumtemperatur gemessen, genügt es für diese Lacke demnach, dass Rheometer einmalig vor der Messserie zu befüllen.

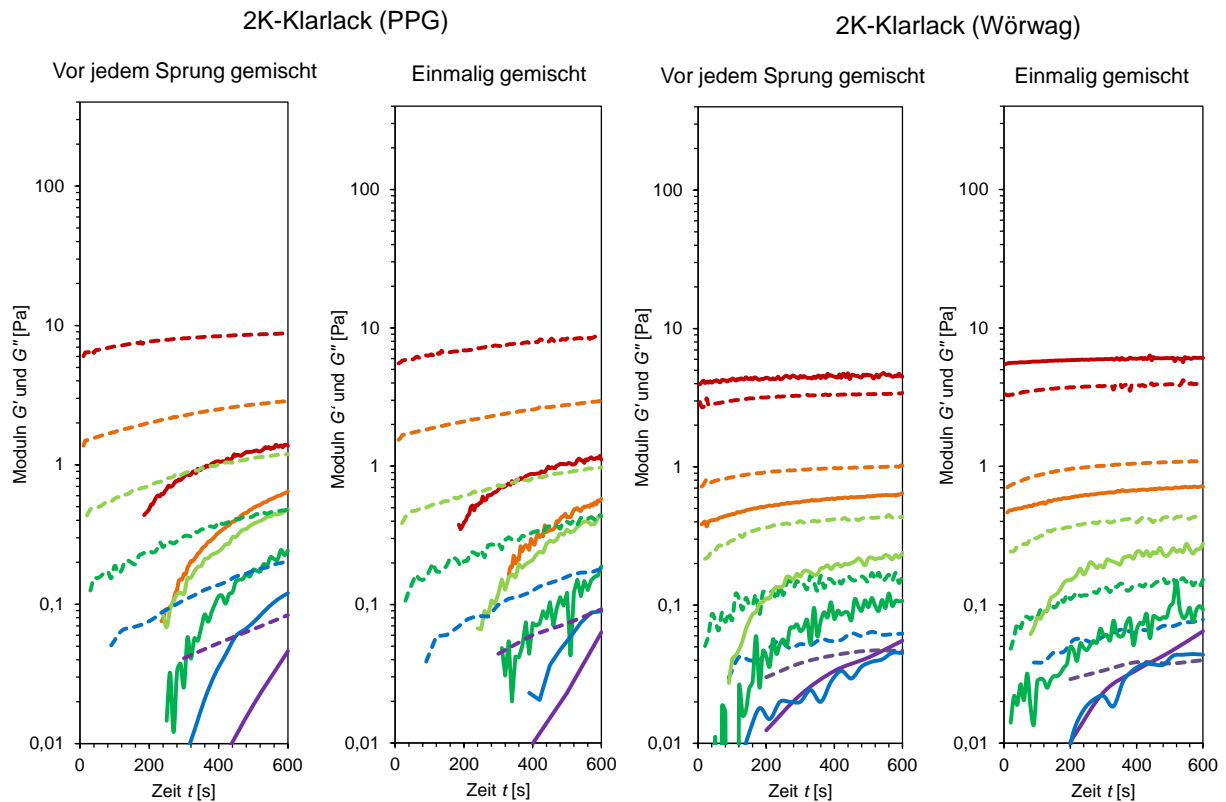


Abb. 7.20: Prüfung auf eventuellen Einfluss der Vernetzungsreaktion von Automobil-2K-Klarlacken auf das Ergebnis der Sprungversuchsserie bei Raumtemperatur. Farbgebung entspricht Abb. 7.19.

In Tab. 7.2 werden die festgestellten Vor- und Nachteile der unterschiedlichen Sprungversuchsabläufe für Verlaufssimulationen abschließend zusammengefasst.



Tab. 7.2: Bewertung der getesteten Varianten für die Messung der Thixotropie nach ihrer Eignung, Eingangsgrößen für Verlaufssimulationen zu liefern

Hochscherph.	Erholungssph.	Umfang	Vorteile	Nachteile
$\dot{\gamma}$ konst	$\dot{\gamma}$ konst	Ein Durchgang mit standardmäßig $\dot{\gamma} = 1$ 1/s in der Erholungsphase	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Vergleichbarkeit mit vielen Literaturergebnissen, da klassisches Vorgehen in der Industrie</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Fehlinterpretationen durch Wahl eines zufälligen, nicht repräsentativen Ausschnitts aus dem Materialverhalten</li> <li>- Unrealistisch für Verlauf: Durch konstante Scherratenvorgabe steigt Schubspannung in der Erholungsphase, während des Verlaufs sinkt die Schubspannung hingegen</li> <li>- Erholung des viskosen und des elastischen Eigenschaftsanteils nicht unterscheidbar</li> <li>- Enthält keine Aussage über die Strukturwellenlängen- und Schichtdickenabhängigkeit der Verlaufsviskosität (s. Abb. 7.38)</li> <li>- Einfluss der Abdunstung wird nicht sichtbar</li> </ul>
$\dot{\gamma}$ konst	$\dot{\gamma}$ konst	Mehrfache Wiederholung mit unterschiedlichen $\dot{\gamma}$ in der Erholungsphase, unterschiedliche Abluftzeiten	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Verdeutlicht die starke Abhängigkeit der Gleichgewichtviskosität und der Erholungsgeschwindigkeit vieler kommerziell erhältlicher Lacke von der herrschenden Scherrate im Niederscherbereich</li> <li>- Viskositätsanstieg aufgrund thixotroper Erholung und aufgrund von Abdunstung können unabhängig voneinander sichtbar gemacht werden</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Unrealistisch für Verlauf: Durch konstante Scherratenvorgabe steigt Schubspannung in der Erholungsphase, während des Verlaufs sinkt die Schubspannung hingegen</li> <li>- Zur Berechnung der Viskosität in der Simulation kann nur die aktuelle Scherrate zu einem bestimmten Zeitpunkt, nicht aber die vollständige zurückliegende Scherratenhistorie berücksichtigt werden</li> <li>- Erholung des viskosen und des elastischen Eigenschaftsanteils nicht unterscheidbar</li> <li>- Enthält keine Aussage über die Strukturwellenlängen- und Schichtdickenabhängigkeit der Verlaufsviskosität (s. Abb. 7.38)</li> </ul>
$\dot{\gamma}$ konst	$\tau$ konst	Mehrfache Wiederholung mit unterschiedlichen $\tau$ in der Erholungsphase und für unterschiedliche Abluftzeiten	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Berücksichtigt, dass Verlauf schubspannungsgetriebener Vorgang ist</li> <li>- Viskositätsanstieg aufgrund thixotroper Erholung und aufgrund von Abdunstung können unabhängig voneinander sichtbar gemacht werden</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Aus Messung mit konstant gehaltener Vorgabegröße muss Vorgang mit sinkender Vorgabegröße konstruiert werden</li> <li>- Erholung des viskosen und des elastischen Eigenschaftsanteils nicht unterscheidbar</li> <li>- Enthält keine Aussage über die Strukturwellenlängen- und Schichtdickenabhängigkeit der Verlaufsviskosität (s. Abb. 7.38)</li> </ul>
$\dot{\gamma}$ konst	$\tau$ exp. sinkend	Mehrfache Wiederholung mit	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Berücksichtigt, dass Verlauf schubspannungsgetriebener Vorgang ist</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Erholung des viskosen und des elastischen Eigenschaftsanteils nicht unterscheidbar</li> </ul>



unterschiedlichen $\tau_{\text{start}}$ in der Erholungsphase, $\tau$ unterschiedlich schnell sinkend in der Erholungsphase, unterschiedliche Ablüftzeiten		<ul style="list-style-type: none"> <li>- Für den Verlauf realitätsnahe Richtung und Geschwindigkeit der Schubspannungsveränderung</li> <li>- Es kann nicht nur die Schubspannung zu einem aktuellen Zeitpunkt, sondern näherungsweise die echte zurückliegende Schubspannungshistorie zur Viskositätsberechnung genutzt werden</li> <li>- Viskositätsanstieg aufgrund thixotroper Erholung und aufgrund von Abdunstung können unabhängig voneinander sichtbar gemacht werden</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Enthält keine Aussage über die Strukturwellenlängen- und Schichtdickenabhängigkeit der Verlaufviskosität (s. Abb. 7.38)</li> </ul>
Ein Durchgang mit standardmäßig $\omega = 10 \text{ 1/s}$ in der Erholungsphase	$\dot{\gamma}$ konst $\omega$ konst	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Erholung des viskosen und elastischen Eigenschaftsanteils unterscheidbar</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Unterscheidung in Lack fließt/fließt nicht, aber keine Umrechnung in Verlaufviskosität möglich</li> <li>- Fehlinterpretationen durch Wahl eines zufälligen, nicht repräsentativen Ausschnitts aus dem Materialverhalten</li> <li>- Die oszillierende Messung im linear-viskoelastischen Bereich behindert den Strukturwiederaufbau aufgrund sehr kleiner Deformationen kaum <math>\rightarrow</math> die Methode kann nur eine Einebnung bei moderater Verlaufsgeschwindigkeit beschreiben, die den Strukturwiederaufbau ebenfalls kaum behindert</li> <li>- Einfluss der Abdunstung wird nicht sichtbar</li> <li>- Enthält keine Aussage über die Strukturwellenlängen- und Schichtdickenabhängigkeit der Verlaufviskosität (s. Abb. 7.38)</li> </ul>
Mehrfache Wiederholung mit unterschiedlichen $\omega$ in der Erholungsphase, unterschiedliche Ablüftzeiten	$\dot{\gamma}$ konst $\omega$ konst	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Erholung des viskosen und elastischen Eigenschaftsanteils unterscheidbar</li> <li>- Viskositätsanstieg aufgrund thixotroper Erholung und aufgrund von Abdunstung können unabhängig voneinander sichtbar gemacht werden</li> <li>- Auswertung liefert als Zwischenschritt „viskoelastischen Fingerabdruck“ als hilfreiche Zusatzinformation für die Lackrezeptentwicklung (s. Abb. 7.23)</li> <li>- Liefert materialimmanente Größen, aus denen die Verlaufviskosität für jede Strukturwellenlänge und Schichtdicke berechnet werden kann (s. Abb. 7.38)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Die oszillierende Messung im linear-viskoelastischen Bereich behindert den Strukturwiederaufbau aufgrund sehr kleiner Deformationen kaum <math>\rightarrow</math> die Methode kann nur eine Einebnung bei moderater Verlaufsgeschwindigkeit darstellen, die den Strukturwiederaufbau ebenfalls kaum behindert</li> </ul>

### Anwendung des neu entwickelten Mess- und Auswertablaufs auf thixotrope viskoelastische Modelllacke

Wie in Tab. 7.2 dargestellt, geben Sprungversuchsserien mit unterschiedlichen Kreisfrequenzen in der Erholungsphase den tiefsten Einblick in die Veränderung der rheologischen Eigenschaften während des Verlaufs. Deshalb wurde diese Sprungversuchsvariante für alle weiteren Verlaufsuntersuchungen genutzt. Um das Verlaufsverhalten aus den Lackeigenschaften vorherzusagen, wurden die Sprungversuche mit dem in Kap. 6.2.8 beschriebenen neu entwickelten Ablauf ausgewertet. Dazu wurde ein eigenes Programm mit grafischer Benutzeroberfläche geschrieben, das alle Auswerteschritte automatisiert vornimmt. Der neue Mess- und Auswertebefehl sollte zuerst am Beispiel von drei wässrigen Automobilbasislacken mit vereinfachten Modellrezepturen validiert werden. Die ausgewählten Modellrezepturen sind dafür besonders geeignet, da sie einen breiten Viskoelastizitätsbereich abdecken und wegen einer langsamen Verdunstungsgeschwindigkeit die Verdunstung zunächst vernachlässigt werden kann.

Abbildung 7.21 zeigt die Rohdaten der rheologischen Messungen. Die Abbildungen 7.22 bis 7.26 veranschaulichen die Zwischenschritte der automatisierten Auswertung: Die Rohdaten der Sprungversuchsserien sind in Abb. 7.22 doppellogarithmisch mit Regressionskurven dargestellt. Es wird deutlich, dass die Messpunkte in einer doppellogarithmischen Darstellung stets auf Geraden liegen. Durch Extrapolation der Geraden können auch für Erholungszeiten, die messtechnisch nicht zugänglich sind, Werte der Moduln  $G'$  und  $G''$  erhalten werden.

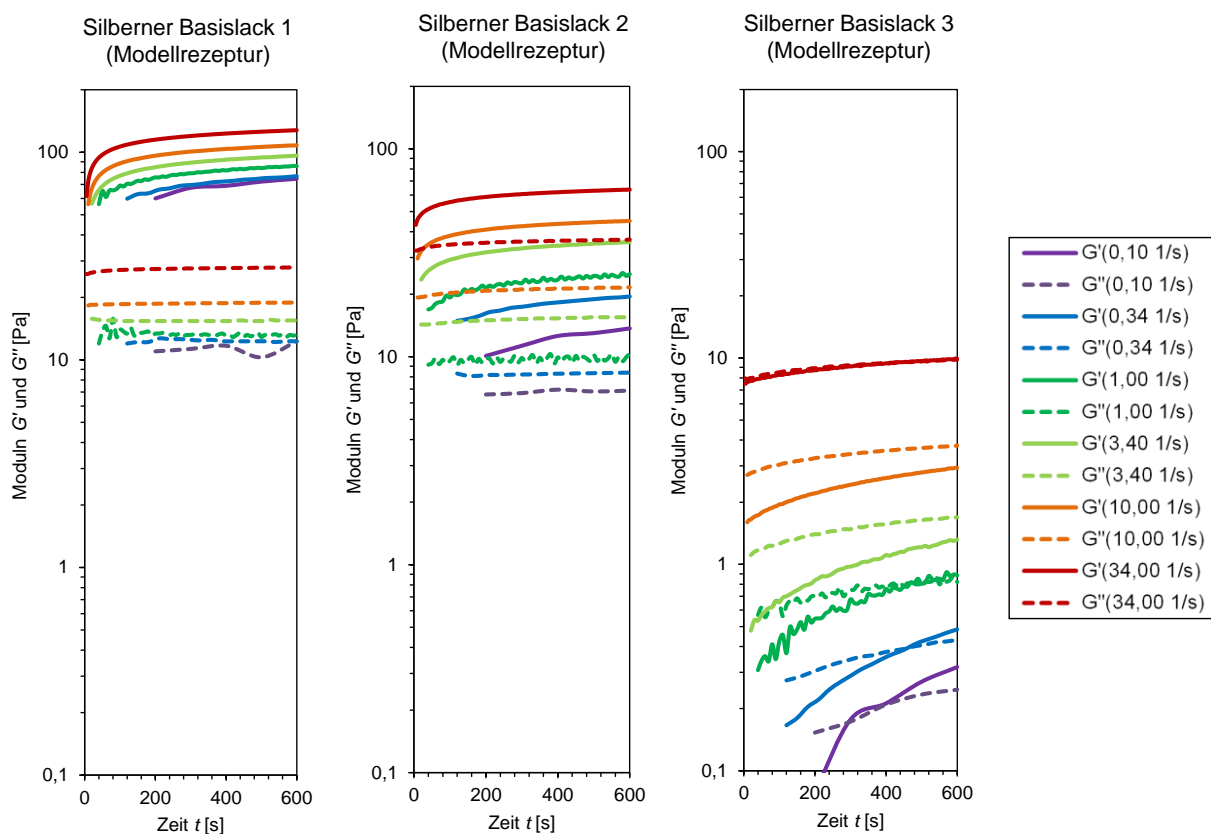


Abb. 7.21: Erholungsphase der Sprungversuchsserien mit unterschiedlichen Kreisfrequenzen nach Scherung mit 200 1/s für drei Modellbasislacke (Rohdaten).

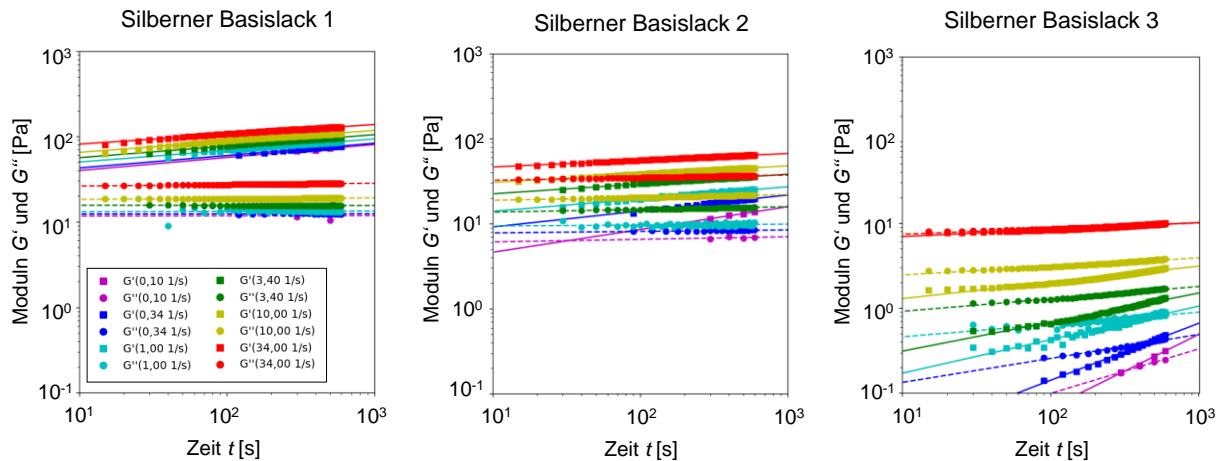


Abb. 7.22: Erholungsphase der Sprungversuchsserien mit unterschiedlichen Kreisfrequenzen nach Scherung mit 200 1/s für drei Modellbasislacke (doppeltlogarithmische Darstellung mit Geradenanpassung im Auswerteprogramm).

Die Abbildungen 7.23 und 7.24 zeigen die mit den Geradengleichungen konstruierten Frequenztests für definierte Zeitpunkte der Erholungsphase. An die Punkte wurden nach dem  $n$ -Moden-Maxwell-Modell Funktionen für  $G'(\omega)$  und  $G''(\omega)$  angepasst, indem Relaxationszeiten festgelegt und automatisiert zugehörige Gewichtungsfaktoren bestimmt wurden. So konnten die viskoelastischen Eigenschaften zu jedem Verlaufszeitpunkt mit einem eigenen diskreten Relaxationszeitspektrum beschrieben werden. Die Erholung thixotroper Lacke kann mit konventionellen Frequenztests nicht abgebildet werden, da sich wegen der langen Messpunktdauern thixotrope Erholung und viskoelastische Antwort vermischen. Der neue Auswerteablauf kann mit konstruierten Frequenztests thixotrope Erholung und viskoelastisches Verhalten getrennt sichtbar machen. In den Diagrammen äußert sich die Erholung vor allem in einer Verschiebung der Speichermodulkurve nach oben, in den diskreten Relaxationszeitspektren äußert sie sich in einem Anstieg der Gewichtungsfaktoren  $k_{\text{relax } i}$ . Die Übersicht kann selbst ohne Verlaufsrechnung als Fingerabdruck genutzt werden, der es dem Lackentwickler erlaubt, verschiedene Formulierungsvarianten zu vergleichen. Während der Basislack 1 schon zu Beginn des Verlaufes eher Gelcharakter besitzt, hat Basislack 3 anfangs eher viskosen Charakter und wird erst mit der Zeit gelartig. Basislack 2 stellt eine Mischform dar.

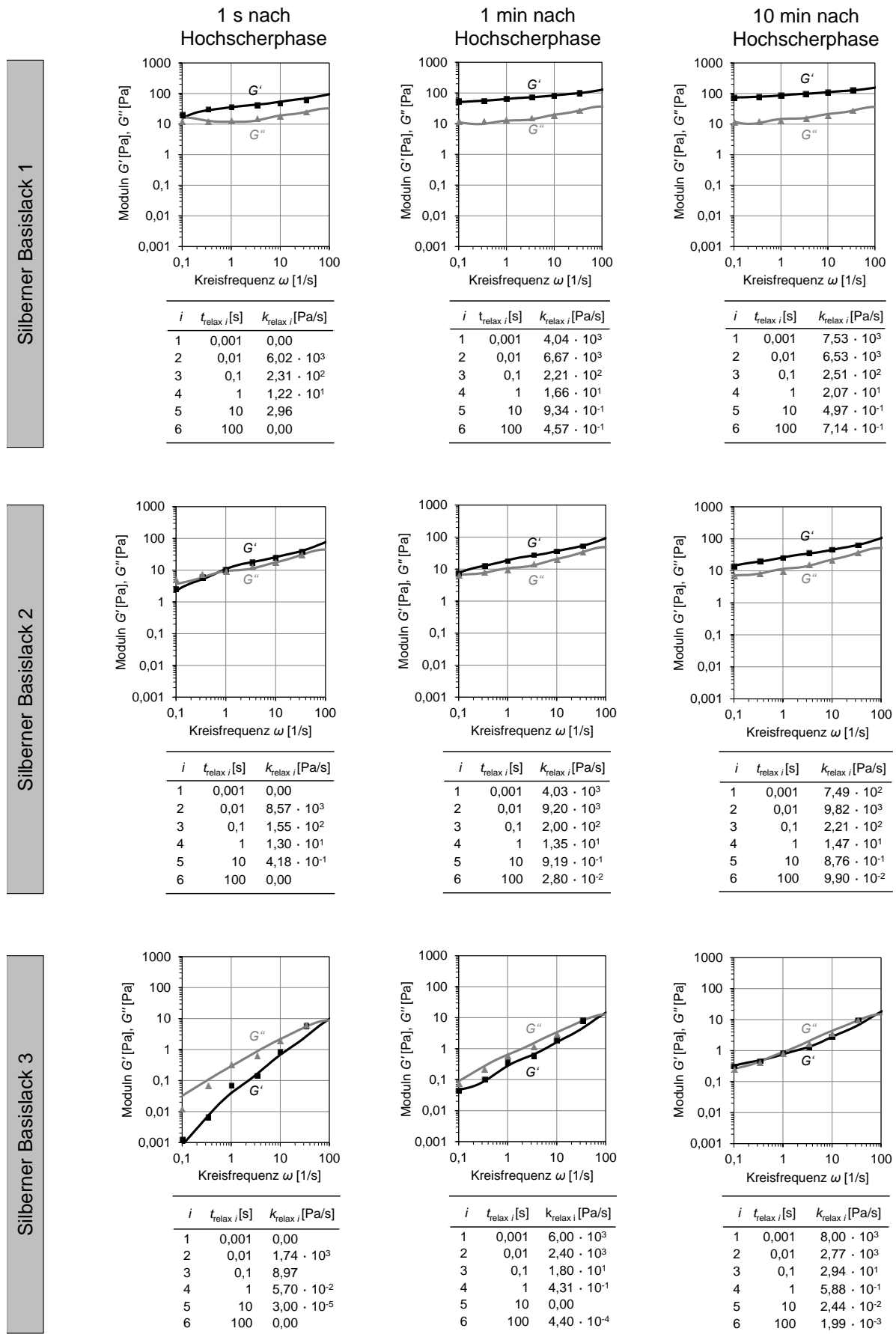


Abb. 7.23: Konstruierte Frequenztests, Anpassungsfunktionen und diskrete Relaxationszeitspektren der drei Modellbasislacke zu definierten Zeitpunkten der Erholungsphase. Festkörpergehalt entspricht Lieferzustand. Die Welligkeit der Anpassungsfunktionen ist auf die Diskretisierung des Spektrums zurückzuführen.

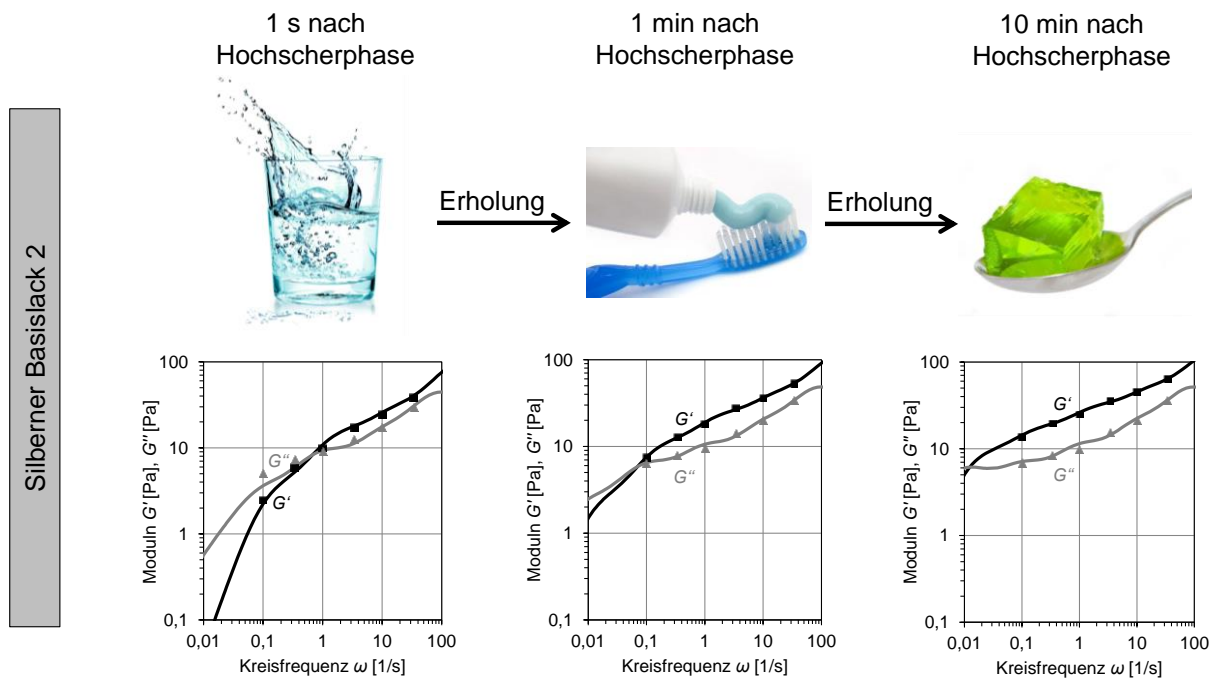


Abb. 7.24: Alltagsanalogie – während sich der thixotrope Lack unmittelbar nach Applikation eher wie eine viskose Flüssigkeit verhält, wandelt sich sein viskoelastisches Verhalten während des Verlaufs aufgrund der Struktur-erholung über pastenartig zu wackelpudding-gelartig.

Aus den diskreten Relaxationszeitspektren wurde mit Gl. 6.16 für jeden Verlaufszeitpunkt eine Verlaufsgeschwindigkeit berechnet. Abbildung 7.25 veranschaulicht exemplarisch die dafür nötige selbstkonsistente Lösung der Gleichung. Wird für ein gegebenes Relaxationszeitspektrum die linke Seite der Gleichung variiert und damit die rechte Seite der Gleichung berechnet (schwarze Kurven), so finden sich die Lösungen der Gleichung dort, wo linke und rechte Seite der Gleichung übereinstimmen. Im Diagramm handelt es sich dabei um die Schnittpunkte der schwarzen Kurven mit der blauen Ursprungsgeraden  $f(x) = x$ . Für jeden Erholungszeitpunkt existieren mehrere positive Lösungen, deren kleinste der tatsächlichen Verlaufsgeschwindigkeit entspricht. Mit zunehmender Erholungszeit sinkt die Verlaufsgeschwindigkeit, was sich im Diagramm in der Verschiebung des Schnittpunktes nach links äußert.

Aus den diskreten Relaxationszeitspektren wurde mit Gl. 6.18 für jeden Verlaufszeitpunkt eine effektive Verlaufviskosität berechnet, die die viskosen und elastischen Eigenschaftsanteile zu einer verlaufsbehindernden Größe zusammenfasst (Abb. 7.26). Schließlich wurde die Amplitudenveränderung sinusförmig strukturierter Filme mit den Gleichungen 6.16 und 6.20 für die drei Lacke und je drei Anfangsamplituden berechnet und mit der gemessenen Amplitudenveränderung verglichen (Abb. 7.27).

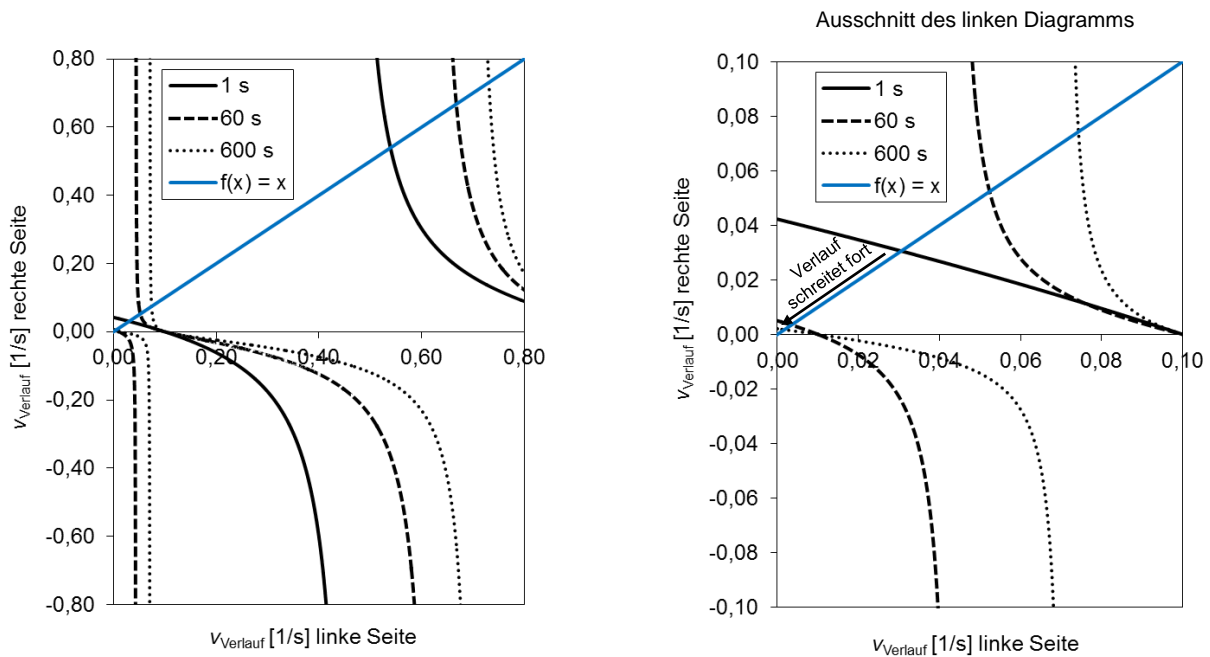


Abb. 7.25: Beispiel für die selbstkonsistente Berechnung der Verlaufsgeschwindigkeit eines viskoelastischen thixotropen Lacks nach Gleichung 6.16; zwei Ausschnitte desselben Diagramms zu drei verschiedenen Verlaufszeitpunkten.

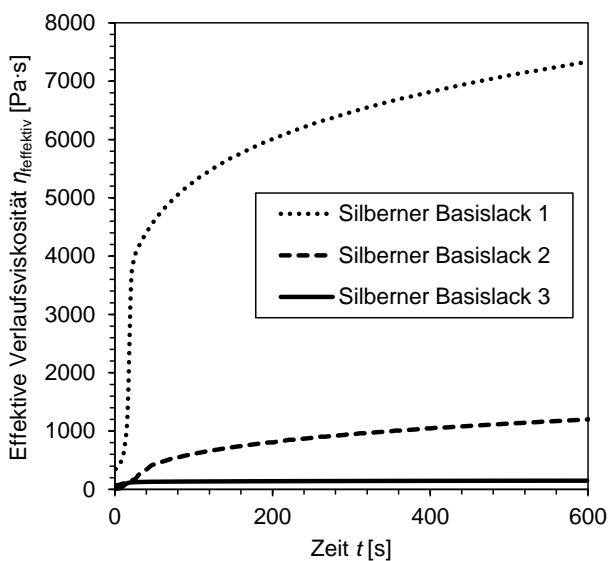


Abb. 7.26: Anstieg der effektiven Verlaufsviskosität der Modellbasislacke bei 110  $\mu\text{m}$  Schichtdicke und 2 mm Strukturwellenlänge.

Für die drei Lacke zeigen gemessene und rechnerisch vorhergesagte Amplitudenveränderung eine hohe Übereinstimmung. Durch die effektive Verlaufsviskosität werden viskose Stoffe, die man normalerweise mit der Viskosität in der Einheit  $\text{Pa}\cdot\text{s}$  beschreiben würde, und viskoelastische Stoffe, die man z. B. mit dem dimensionslosen Verlustfaktor beschreiben würde, vergleichbar. Auf die Alltagsanalogie in Abb. 7.24 bezogen können also Wasser und Wackelpudding trotz ihres unterschiedlichen Charakters in ihren verlaufsrelevanten Eigenschaften verglichen werden. Mit den drei Modelllacken konnte nachgewiesen werden, dass der neu entwickelte Mess- und Auswerteablauf geeignet ist, um das Verlaufsverhalten thixotroper viskoelastischer Lacke in einem breiten Fließbereich richtig vorherzusagen.

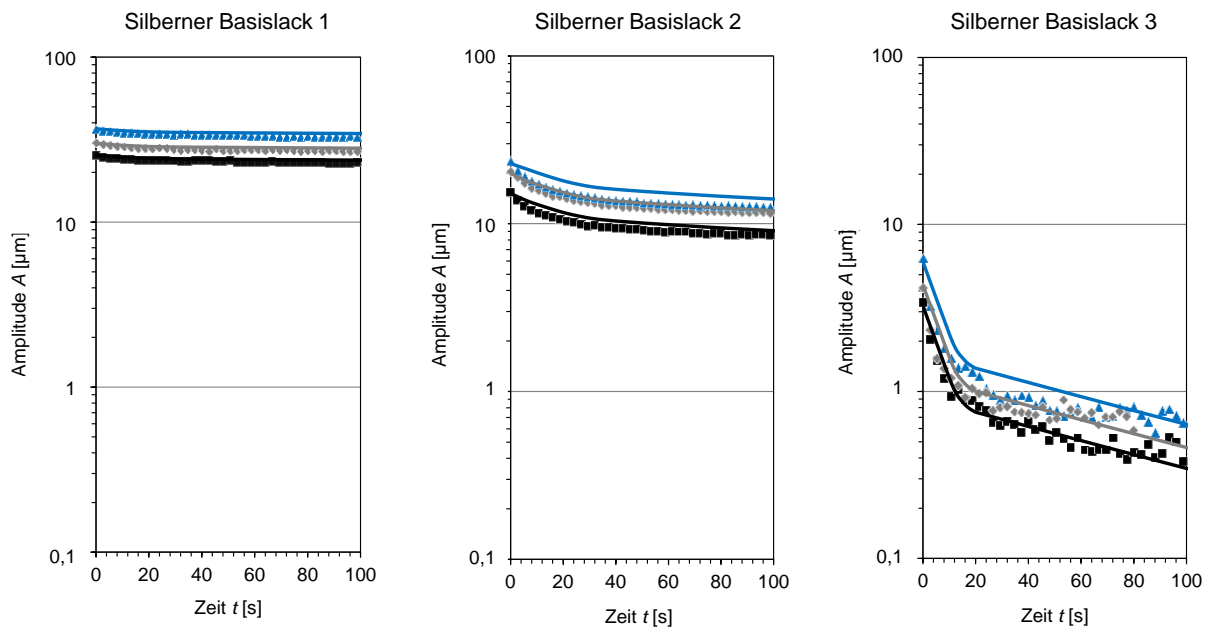


Abb. 7.27: Vergleich zwischen der gemessenen (Punkte) und der mit der neuartigen Vorgehensweise simulierten Amplitudenabnahme (Linien) sinusförmig strukturierter Filme der drei Modellbasislacke. Die Kurvensteigung entspricht in dieser halblogarithmischen Darstellung der Verlaufsgeschwindigkeit  $v_{\text{Verlauf}}$ .  $\sigma \approx 30 \text{ mN/m}$ ,  $h \approx 110 \text{ µm}$ ,  $\lambda = 2 \text{ mm}$ .

#### *Anwendung des neu entwickelten Mess- und Auswerteblaufs auf thixotrope viskoelastische kommerziell erhältliche Lacke*

Das mit vereinfachten Modelllacken validierte neuartige Mess- und Auswerteverfahren wurde im nächsten Schritt für kommerziell erhältliche Lacke eingesetzt. In Verlaufsmessungen und Simulationen wurden ein langsam abdunstender wasserbasierter roter Automobilbasislack (Bollig & Kemper) und ein schnell abdunstender lösemittelbasierter weißer Automobilbasislack (Nippon Paint) verglichen. Indem die thixotrope Erholung bei verschiedenen Festkörperkonzentrationen gemessen wurde, wurde sichtbar gemacht, welchen Anteil Thixotropie und Abdunstung jeweils an der Änderung der rheologischen Eigenschaften während des Verlaufs haben. Abschließend wurden Simulationen des neuen Mess- und Auswerteblaufs und Simulationen, die Messdaten aus konventionellen Sprungversuchen als Eingangsdaten nutzen, gegenübergestellt.

Abbildung 7.28 zeigt die Ergebnisse der Sprungversuchsserien mit unterschiedlichen Kreisfrequenzen bei verschiedenen Festkörperkonzentrationen. Aus den Sprungversuchen wurden Frequenztests für definierte Erholungszeitpunkte konstruiert: Analog zu Abb. 7.23 für die Modelllacke im vorherigen Abschnitt zeigt Abb. 7.29 für die kommerziellen Lacke, wie sich die konstruierten Frequenztests allein durch die thixotrope Erholung, d. h. ohne Festkörperanstieg, verändern. Abbildung 7.30 vergleicht, wie sich Festkörpergehalt und Erholungszeit zusammen auf die konstruierten Frequenztests auswirken.

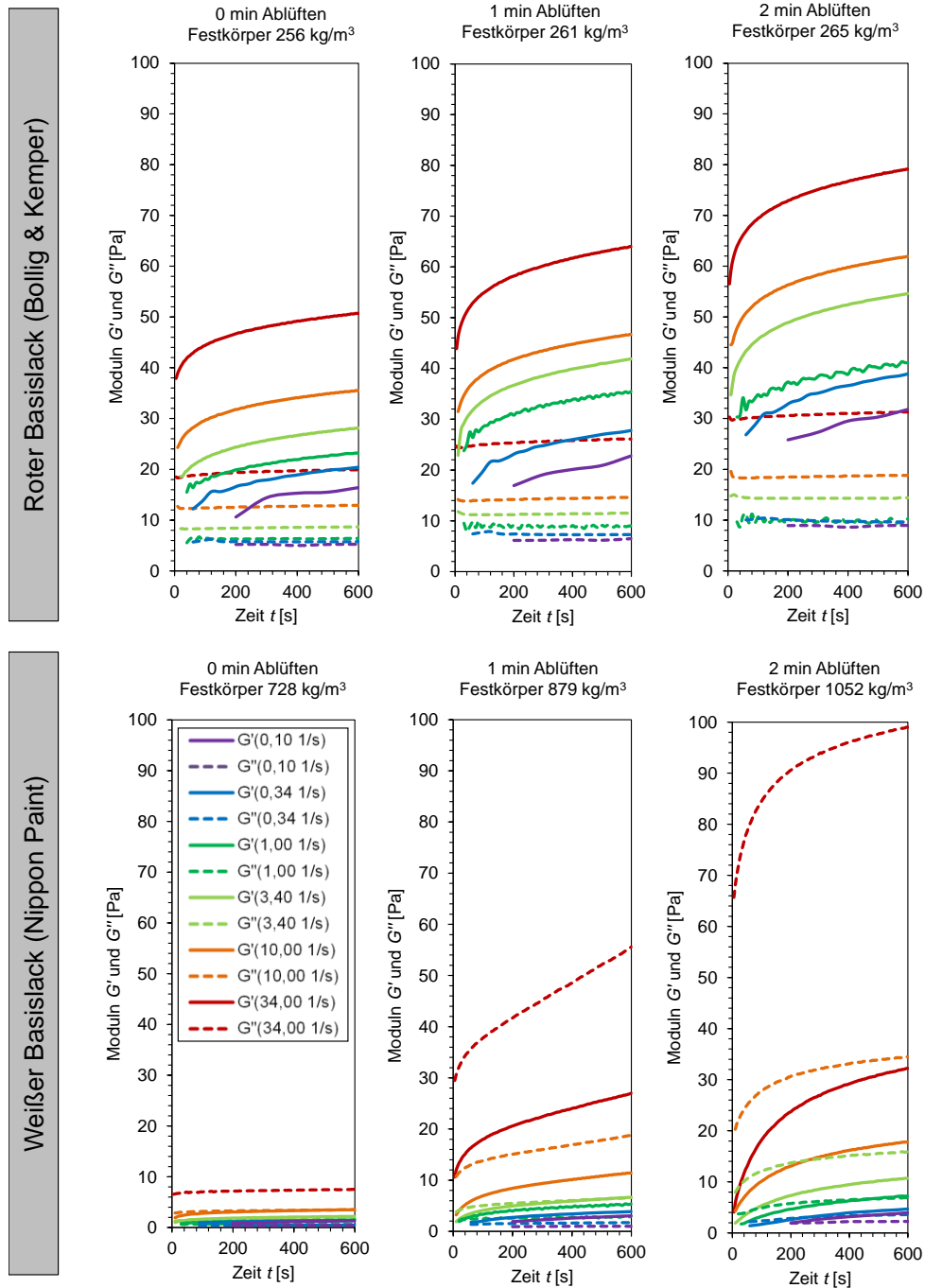
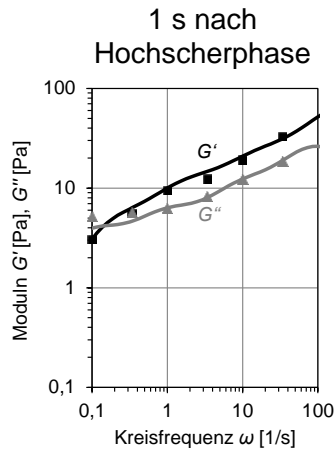


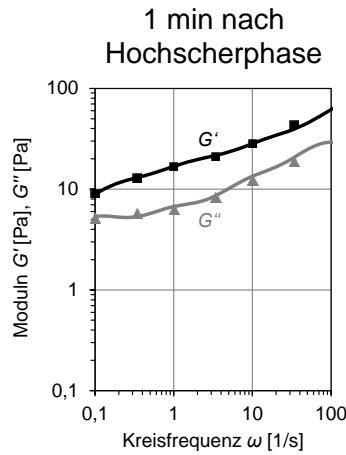
Abb. 7.28: Erholungsphase der Sprungversuchserien mit unterschiedlichen Kreisfrequenzen nach Scherung mit 200 1/s. Verglichen wird die Auswirkung des Ablüftens auf die Modul-Erholung zwischen dem wässrigen roten Automobilbasislack und dem lösemittelhaltigen weißen Automobilbasislack.



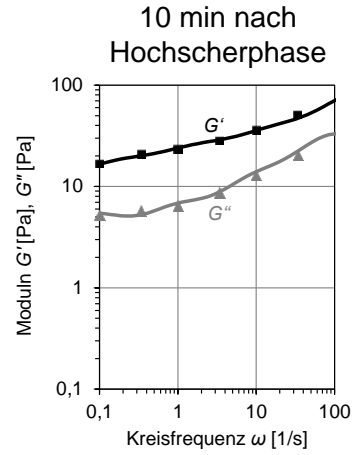
Roter Automobilbasislack (Bollig & Kemper)



$i$	$t_{relax\ i}$ [s]	$k_{relax\ i}$ [Pa/s]
1	0,001	0,00
2	0,01	$4,97 \cdot 10^3$
3	0,1	$1,32 \cdot 10^2$
4	1	$7,91 \cdot 10^0$
5	10	$5,99 \cdot 10^{-1}$
6	100	0,00

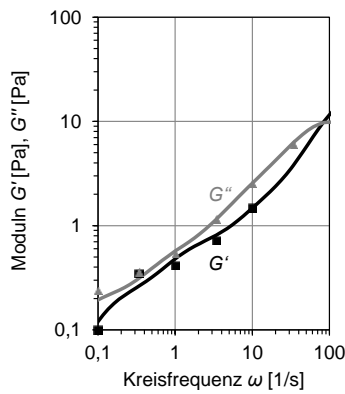


$i$	$t_{relax\ i}$ [s]	$k_{relax\ i}$ [Pa/s]
1	0,001	$1,20 \cdot 10^4$
2	0,01	$5,30 \cdot 10^3$
3	0,1	$1,44 \cdot 10^2$
4	1	$7,87 \cdot 10^0$
5	10	$7,81 \cdot 10^{-1}$
6	100	$5,00 \cdot 10^{-2}$

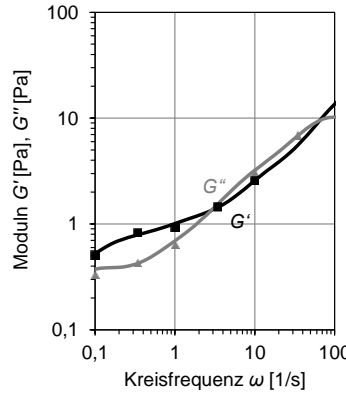


$i$	$t_{relax\ i}$ [s]	$k_{relax\ i}$ [Pa/s]
1	0,001	$4,00 \cdot 10^4$
2	0,01	$5,52 \cdot 10^3$
3	0,1	$1,45 \cdot 10^2$
4	1	$8,20 \cdot 10^0$
5	10	$6,17 \cdot 10^{-1}$
6	100	$1,36 \cdot 10^{-1}$

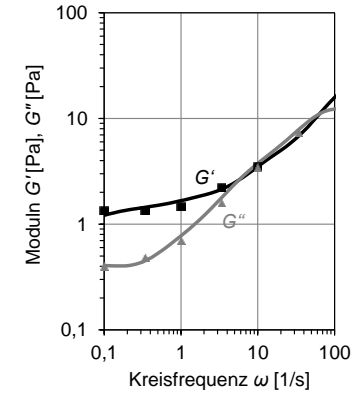
Weißer Automobilbasislack (Nippon Paint)



$i$	$t_{relax\ i}$ [s]	$k_{relax\ i}$ [Pa/s]
1	0,001	0,00
2	0,01	$1,94 \cdot 10^3$
3	0,1	$1,16 \cdot 10^1$
4	1	$4,75 \cdot 10^{-1}$
5	10	$2,31 \cdot 10^{-2}$
6	100	0,00



$i$	$t_{relax\ i}$ [s]	$k_{relax\ i}$ [Pa/s]
1	0,001	$3,00 \cdot 10^3$
2	0,01	$2,00 \cdot 10^3$
3	0,1	$2,38 \cdot 10^1$
4	1	$4,02 \cdot 10^{-1}$
5	10	$5,32 \cdot 10^{-2}$
6	100	$2,56 \cdot 10^{-3}$



$i$	$t_{relax\ i}$ [s]	$k_{relax\ i}$ [Pa/s]
1	0,001	$1,00 \cdot 10^4$
2	0,01	$2,20 \cdot 10^3$
3	0,1	$2,87 \cdot 10^1$
4	1	$4,20 \cdot 10^{-1}$
5	10	$4,26 \cdot 10^{-2}$
6	100	$1,00 \cdot 10^{-2}$

Abb. 7.29: Aus Sprungversuchserien mit unterschiedlichen Kreisfrequenzen konstruierte Frequenztests und zugehörige diskrete Relaxationszeitspektren zu definierten Erholungszeitpunkten. Festkörpergehalt entspricht Lieferzustand.

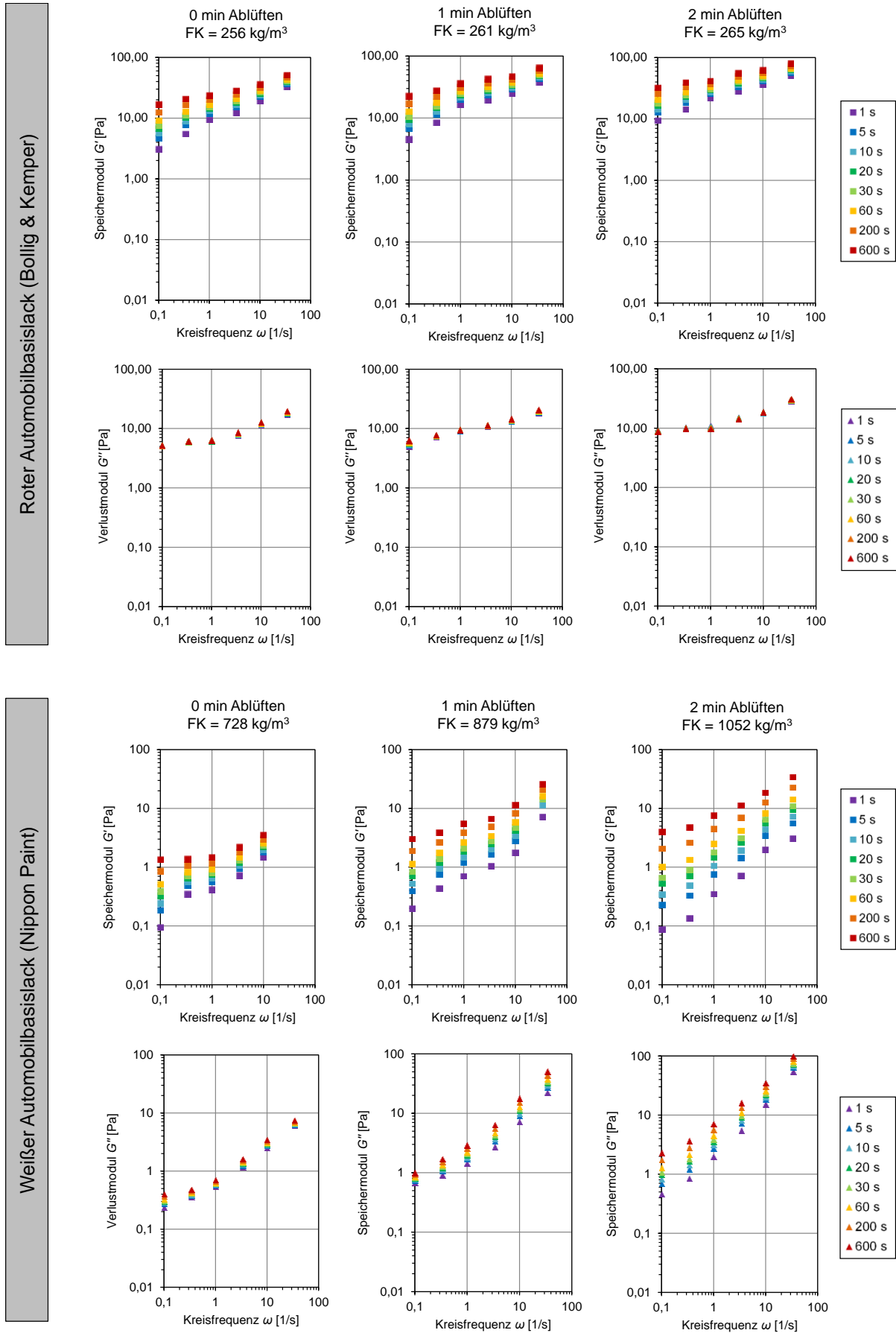


Abb. 7.30: Aus Sprungversuchsserien mit unterschiedlichen Kreisfrequenzen konstruierte Frequenztests für definierte Erholungszeitpunkte bei unterschiedlichen Festkörperkonzentrationen.

Abbildung 7.31 stellt auf der linken Seite mit grauen Kurven dar, wie die berechnete effektive Verlaufsviskosität der beiden Basislacke bei unterschiedlichen Festkörperkonzentrationen allein durch thixotrope Erholung ansteigen würde. Die unterschiedlichen Festkörperkonzentrationen wurden für die rheologische Messung erzeugt, indem Filme nach definierten Abluftzeiten abgeschabt und in das Rheometer gefüllt wurden. Wie die effektive Verlaufsviskosität mit kontinuierlicher Abdunstung ansteigt, wurde vereinfachend bestimmt, indem zwischen denjenigen Punkten interpoliert wurde, an denen Erholungszeit und Abluftzeit übereinstimmen (grüne Linie). Diese Darstellungsweise erlaubt es, den jeweiligen Beitrag der Thixotropie und der Abdunstung am Gesamtviskositätsanstieg sichtbar zu machen. Auf der rechten Seite von Abb. 7.31 wurde die Amplitudenveränderung mit der interpolierten Verlaufsviskosität berechnet und mit Messungen verglichen.

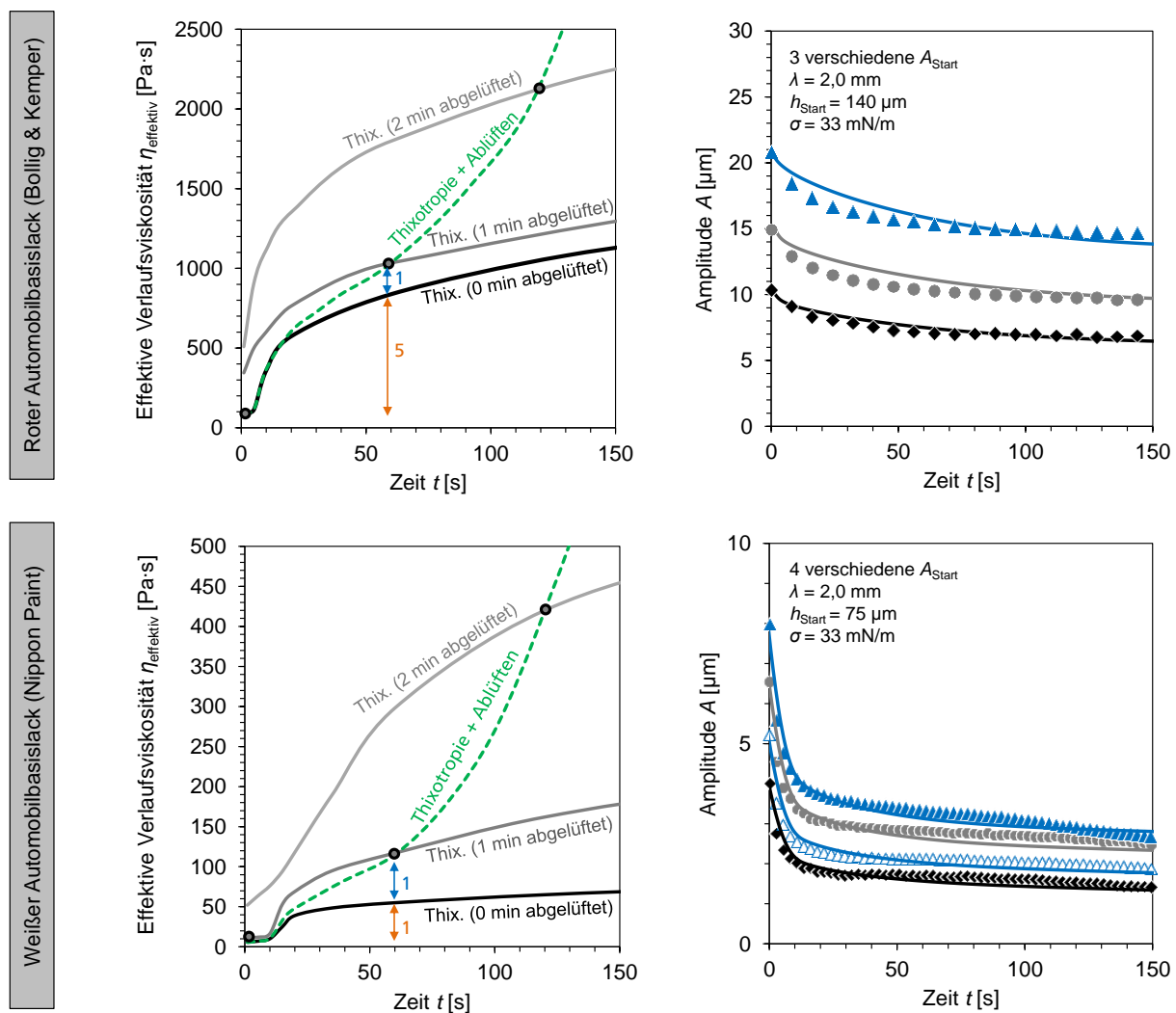


Abb. 7.31: Aus diskreten Relaxationszeitspektren berechneter Anstieg der effektiven Verlaufsviskosität der Automobilbasislacke bei verschiedenen durch Ablüften erzeugten Festkörperkonzentrationen und abnehmender Schichtdicke, gemessene (Punkte) und simulierte Amplitudenänderung (Linien) sinusförmig strukturierter Filme.

Der lösemittelbasierte weiße Basislack weist im Vergleich zum wasserbasierten roten Basislack insgesamt eine geringere Strukturstärke und effektive Verlaufsviskosität auf (Abb. 7.28 bis 7.31). Die hohe Übereinstimmung der gemessenen mit der berechneten Amplitudenabnahme zeigt, dass die Interpolation der effektiven Verlaufsviskosität eine brauchbare

Möglichkeit ist, um den allmählichen Festkörperanstieg in der Simulation zu berücksichtigen (Abb. 7.31, rechts). Der Viskositätsanstieg des wasserbasierten Basislacks innerhalb der ersten Minute, in der der Großteil der Amplitudenveränderung stattfindet, wird hauptsächlich durch thixotrope Erholung verursacht (Abb. 7.31, links). Der Viskositätsanstieg des lösemittelbasierten Basislacks innerhalb der gleichen Zeit wird zu gleichen Teilen durch thixotrope Erholung und Abdunstung hervorgerufen. Zu späteren Verlaufszeitpunkten dominiert in beiden Fällen die Abdunstung den Viskositätsanstieg.

Abbildung 7.32 stellt am Beispiel des wässrigen roten Basislacks dar, wie stark einerseits der Einfluss des Viskositätsanstiegs aufgrund thixotroper Erholung und andererseits der Einfluss des Viskositätsanstiegs, der Schichtdickenabnahme und der Amplitudenabnahme aufgrund von Abdunstung auf die Amplitudenveränderung ist. Für die ersten 100 s muss der Viskositätsanstieg durch thixotrope Erholung zwingend in die Simulation einbezogen werden, die übrigen Lackeigenschaften und die Filmgeometrie können vereinfachend als konstant angenommen werden. Nach 100 s Verlauf muss auch der Viskositätsanstieg durch Verdunstung in die Simulation einbezogen werden. Die übrigen Einflüsse sind dann weiterhin vernachlässigbar. Bemerkenswert ist, dass selbst bei diesem stark thixotropen Lack – die effektive Viskosität steigt innerhalb einer Minute von 96 Pa·s auf über 1000 Pa·s – die thixotrope Erholung allein nicht ausreichen würde, um den Verlauf zum Stillstand zu bringen.

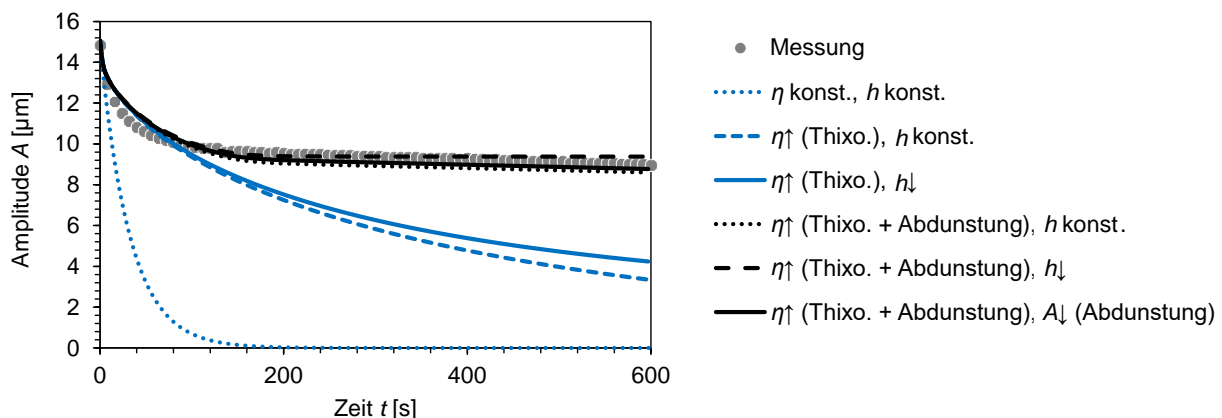


Abb. 7.32: Vergleich zwischen gemessener (Punkte) und simulierter Amplitudenabnahme (Linien) des roten Automobilbasislacks. Die Einzelsimulationen berücksichtigen unterschiedlich viele strukturverändernde Effekte. ↓ Wert sinkt während des Verlaufens, ↑ Wert steigt während des Verlaufens. sin-Struktur,  $h_{\text{Start}} = 140 \mu\text{m}$ ,  $\lambda = 2 \text{ mm}$ ,  $\sigma = 33 \text{ mN/m}$ .

Im Gegensatz zu Simulationen, die konventionelle rheologische Messdaten nutzen, kann das Verlaufsverhalten thixotroper viskoelastischer Lacke mit dem neu entwickelten Mess- und Auswerteablauf richtig vorhergesagt und erklärt werden (Abb. 7.33).

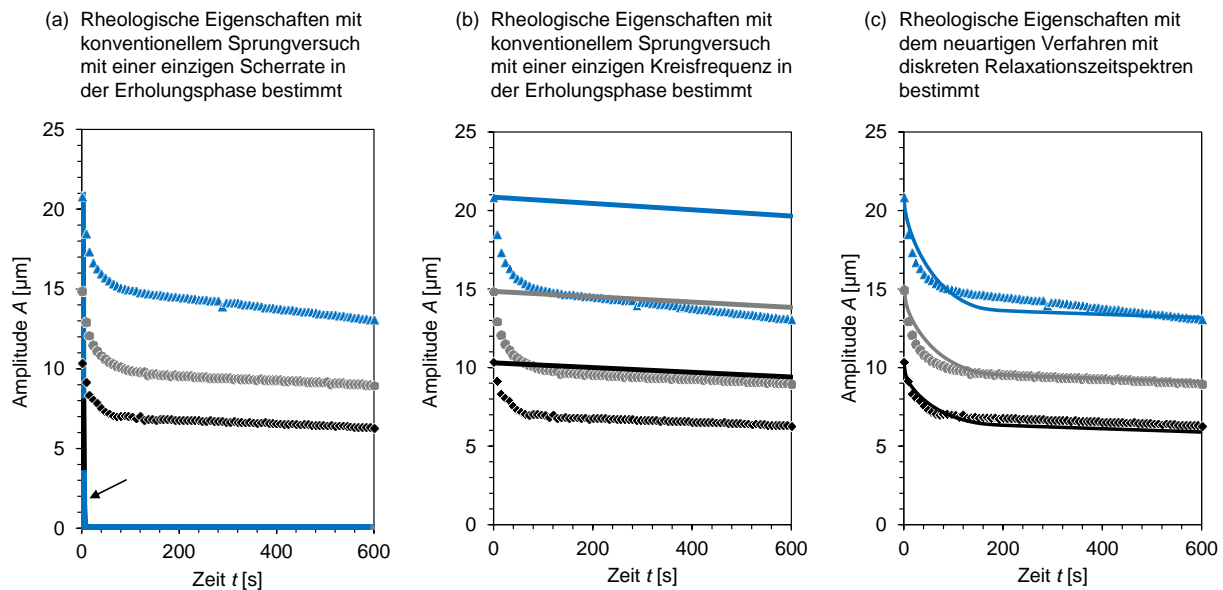


Abb. 7.33: Vergleich zwischen gemessener (Punkte) und berechneter Amplitudenabnahme (Linien) sinusförmig strukturierter Filme des roten Automobilbasislacks. Berechnungsgrundlage waren für (a) und (b) konventionelle Sprungversuche (s. Abb. 7.12), für (c) wurde die neu entwickelte Sprungversuchsserie mit unterschiedlichen Kreisfrequenzen verwendet. Simulationen mit Abdunstung,  $\lambda = 2$  mm,  $h_{\text{Start}} = 140$   $\mu\text{m}$ ,  $\sigma = 33$  mN/m.

#### *Filmgeometrieabhängigkeit der Verlaufviskosität nichtnewtonscher Lacke*

Newtonsche Lacke erlauben es, den Einfluss der Viskosität und der Filmgeometrie auf die Verlaufsgeschwindigkeit getrennt voneinander zu untersuchen (Kap. 7.1.2 bis 7.2.1). Bei viskoelastischen Lacken hingegen hängt gemäß Gleichung 6.16 bis 6.18 nicht nur die Verlaufsgeschwindigkeit von der effektiven Viskosität, sondern umgekehrt auch die effektive Viskosität von der Verlaufsgeschwindigkeit ab. Da in die Verlaufsgeschwindigkeit auch die geometrischen Filmeigenschaften eingehen, ist die effektive Verlaufviskosität viskoelastischer Lacke keine reine Materialeigenschaft, sondern abhängig von Material und Filmgeometrie. Um diese Aussage zu validieren, wurde zuerst das Verlaufsverhalten sinusförmig strukturierter Filme des roten thixotropen viskoelastischen Automobilbasislacks (Bollig & Kemper) mit zwei unterschiedlichen Filmgeometrie gemessen und mit dem neu entwickelten Verfahren simuliert (Abb. 7.34). Anschließend wurde ein Film hergestellt, dessen Oberfläche mehrere sich überlagernde Strukturwellenlängen enthielt, indem zwei unterschiedliche Schraubengewinde zusammen durch einen aufgerakelten Film gezogen wurden. Die Amplitudenänderung der in diesem Film enthaltenen Strukturwellenlängen wurde mittels Fast-Fourier-Transformation aus gemessenen Profillinien ausgelesen (Abb. 7.35). In der Simulation wurde der Verlauf für jede der sich überlagernden Wellenlängen separat berechnet. In allen Simulationen wurden die gleichen festkörper- und erholungszeitabhängigen diskreten Relaxationszeitspektren verwendet.

Die Simulationen sagen den Verlauf kurz- und langwelliger Strukturen richtig voraus. Dies gilt sowohl für Filme mit einer einzigen Strukturwellenlänge (Abb. 7.34) als auch für Filme mit mehreren sich überlagernden Strukturwellenlängen (Abb. 7.37). Während sich bei newtonschen Lacken für die unterschiedlichen Filmgeometrien nur unterschiedliche Ver-

laufgeschwindigkeiten ergeben würden, sagt die Simulation für den viskoelastischen Lack zusätzlich eine geometrieabhängige effektive Verlaufviskosität voraus. Besonders hervorzuheben ist, dass sich sogar überlagernde kurz- und langwellige Strukturen desselben Films mit stark unterschiedlicher effektiver Viskosität einebnen. Durch den nennenswerten elastischen Eigenschaftsanteil dieses Lackes werden kurzwellige Strukturen stärker an der Einebnung gehindert als langwellige Strukturen (Abb. 7.36). Diese Beobachtung erinnert an das Pechtropfenexperiment, das in Kapitel 5.6.2 beschrieben wird (Abb. 7.38): Kurzwellige Lackstrukturen „wollen“ sich wegen der hohen Laplace’schen Krümmungsdruckgradienten besonders schnell einebnen – sie „zerren ruckartig“ am Material. So wie sich Pech unter ruckartiger starker Belastung, z. B. Hammerschlägen, festkörperartig verhält, verhält sich auch der Lack bei der Einebnung kurzwelliger Strukturen annähernd festkörperartig, hat also eine hohe effektive Verlaufviskosität. Langwellige Lackstrukturen „wollen“ sich wegen der vergleichsweise geringen Laplace’schen Krümmungsdruckgradienten nur langsam einebnen. Sie geben dem Material Zeit, zu fließen – so wie Pech flüssigkeitsartig aus einem Trichter tropft, wenn die kleine, aber langfristig wirkende Schwerkraft auf das Material wirkt.

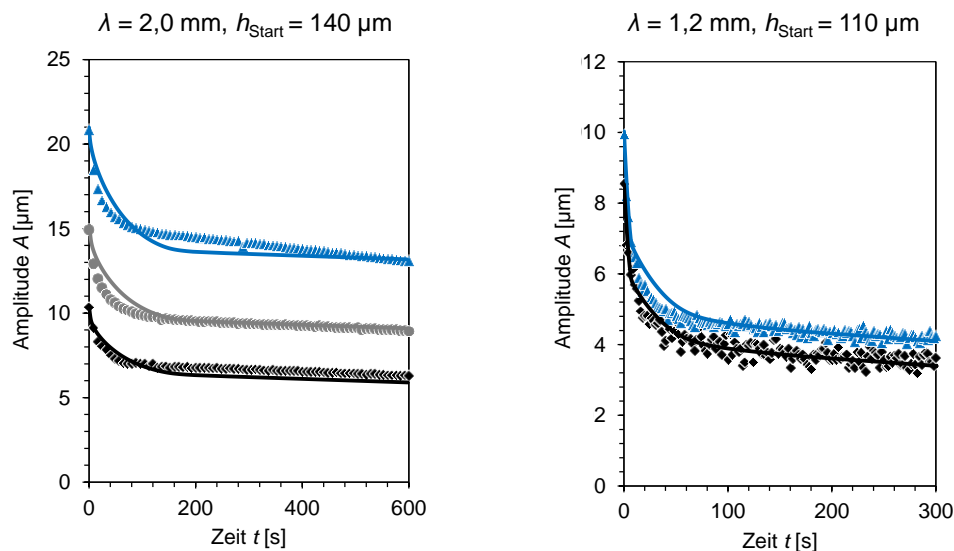


Abb. 7.34: Vergleich zwischen gemessener (Punkte) und berechneter Amplitudenabnahme (Linien) sinusförmig strukturierter Filme des roten Automobilbasislacks. Unterschiedliche Geometrien, Simulation mit Abdunstung.

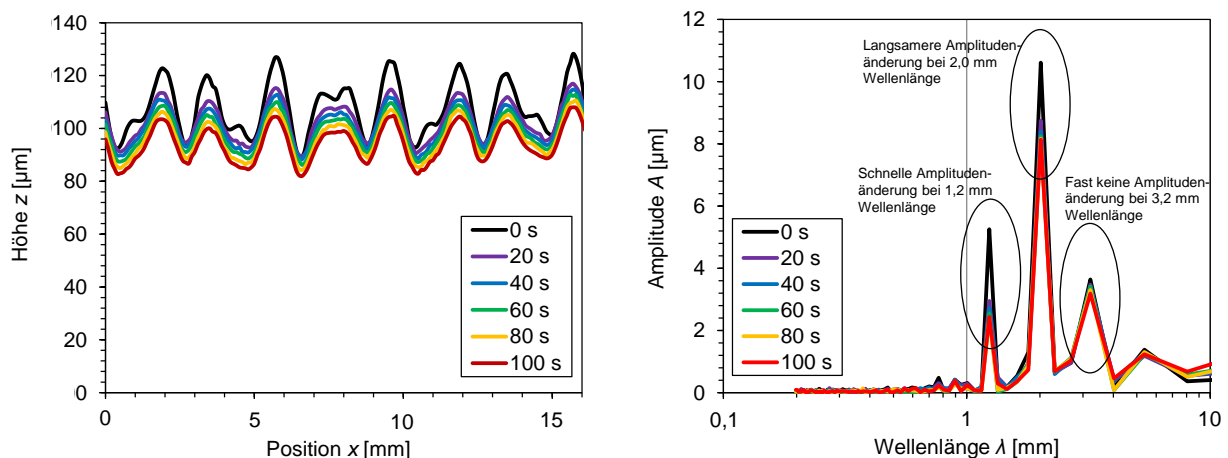


Abb. 7.35: Gemessene Profilveränderung des roten Automobilbasislacks mit Überlagerung mehrerer Sinusstrukturen unterschiedlicher Wellenlänge (links), mit Fast Fourier Transformation erzeugte zugehörige Amplitudenspektren für verschiedene Verlaufszeitpunkte (rechts).

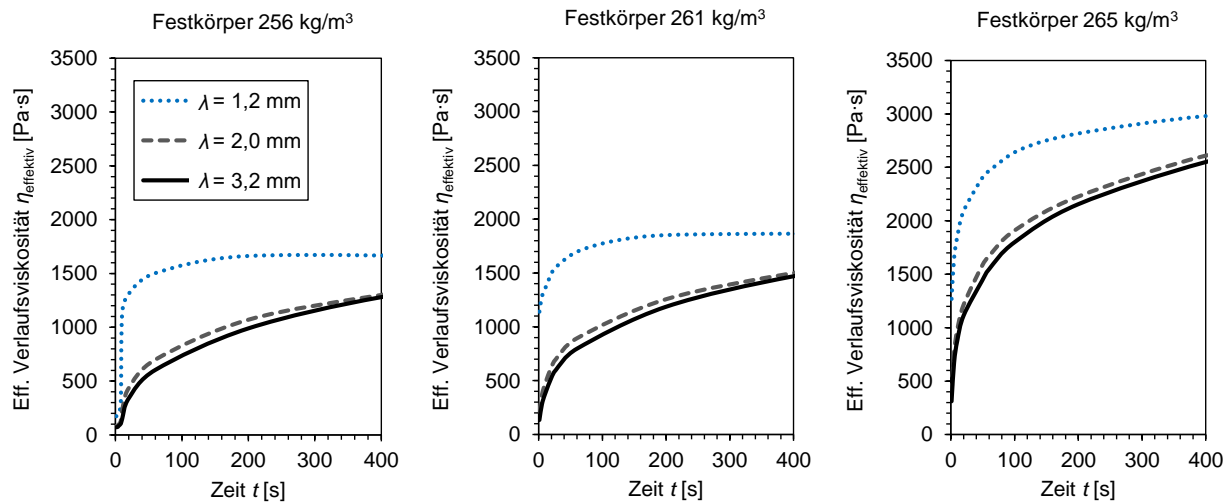


Abb. 7.36: Strukturwellenlängenabhängigkeit des Anstiegs der effektiven Verlaufviskosität des roten Automobilbasislacks.  $h_{\text{Start}} = 110 \mu\text{m}$ ,  $\sigma = 33 \text{ mN/m}$ , drei unterschiedliche Festkörperkonzentrationen.

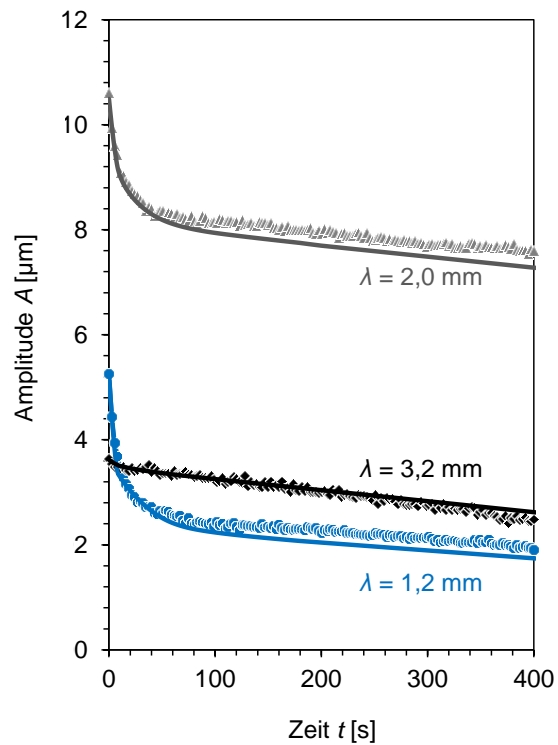


Abb. 7.37: Vergleich zwischen gemessener (Punkte) und berechneter Amplitudenabnahme (Linien) des roten Automobilbasislacks bei Überlagerung mehrerer Sinusstrukturen unterschiedlicher Wellenlänge.  $h_{\text{Start}} = 110 \mu\text{m}$ ,  $\sigma = 33 \text{ mN/m}$ , Simulation mit Abdunstung.

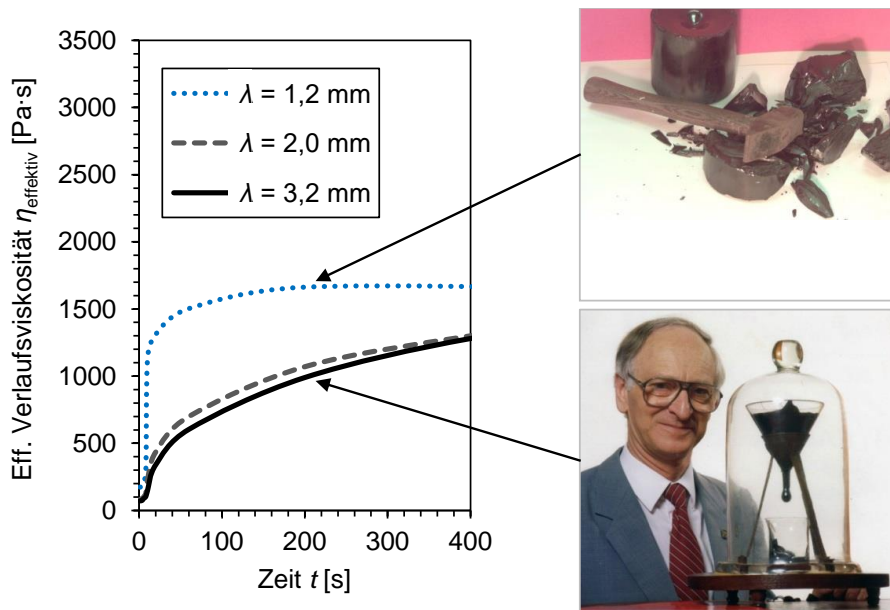


Abb. 7.38: Analogie zum Pechtropfenexperiment.

Für die Strukturoptimierung von Lackfilmen stellt die Elastizität des flüssigen Filmes einen wichtigen, bisher nicht beachteten Stellhebel dar. Wird die Scherviskosität eines newtonschen Lackes erhöht oder verringert, wird die Verlaufsgeschwindigkeit lang- und kurzwelliger Strukturen um den gleichen Faktor verändert. Die Erhöhung oder Verringerung der Elastizität eines viskoelastischen Lackes hingegen erlaubt es, die Einebnung lang- und kurzwelliger Strukturen jeweils unterschiedlich, d. h. getrennt voneinander, zu beeinflussen. Soll beispielsweise der kurzwellige Strukturanteil im fertigen Lackfilm dominanter werden, ohne dass in gleichem Maße langwellige Strukturen verstärkt werden, muss die Lackformulierung elastischer werden. Der neuartige Mess- und Auswerteablauf liefert dem Lackentwickler damit im Vergleich zu Applikationsversuchen nicht nur die resultierende Oberflächenwelligkeit, sondern nützliche Zusatzinformationen für die Lackformulierung, mit denen eine Oberfläche mit gewünschten Strukturwellenlängenanteilen gezielt designt werden kann.

Die Simulationen zeigen, dass aus einer Messung mit dem Rotationsrheometer auf das Verlaufsverhalten eines viskoelastischen Lackes mit beliebiger Filmgeometrie geschlossen werden kann. Der umgekehrte Weg ist bei viskoelastischen Lacken nicht möglich: Wird ein verlaufender Lackfilm, wie z. B. von Kristiansen et al. vorgeschlagen [21], als „Rheometer“ für niedrige Scherraten benutzt, indem aus einer gemessenen Verlaufsgeschwindigkeit eine scheinbare Viskosität berechnet wird, so ist diese Viskosität weder eine allgemeingültige Materialeigenschaft, noch kann damit die Verlaufsgeschwindigkeit für andere Filmgeometrien vorhergesagt werden. Im Gegensatz dazu haben mit einem Rotationsrheometer bestimmte Relaxationszeitspektren den Vorteil, dass sie eine rein materialimmanente Größe darstellen. Einmal bestimmt, lässt sich daraus das Verlaufsverhalten eines viskoelastischen Lacks für alle Schichtdicken und Strukturwellenlängen vorhersagen. Diese gegenseitige Beeinflussung der Scherung und der scher- und zeitabhängigen rheologischen Eigenschaften kann nur mit dem in dieser Arbeit entwickelten numerisch lösbaren Thixotropie-Viskoelastizität-Modell beschrieben werden.



### *Anwendung des neuen Mess- und Auswerteablaufs in der Industrie*

Aus den Ergebnissen, die der neue Mess- und Auswerteablauf liefert, lassen sich folgende Vorteile für die Lackindustrie ableiten:

- Es lassen sich Unterschiede im Verlaufsverhalten zwischen verschiedenen Rezepturvarianten ohne Lackiersversuche vorhersagen.
- In Lackiersversuchen erhaltene Verlaufsergebnisse können mit dem rheologischen Profil begründet werden.
- Es lässt sich ableiten, wie die viskoelastischen Eigenschaften verändert werden müssen, um die Oberflächenstruktur einer gewünschten Struktur anzunähern, z. B. Erhöhung des elastischen Eigenschaftsanteils, um gezielt kurzwellige Strukturanteile dominanter werden zu lassen.
- Die Reproduzierbarkeit der rheologischen Messungen und der darauf beruhenden Verlaufsvorhersagen ist höher als die von Lackiersversuchen.
- In der Ausgangskontrolle des Lackherstellers oder der Eingangskontrolle des Lackverarbeiters wird nicht wie bisher eine beliebig herausgegriffene Fließeigenschaft gemessen, sondern diejenigen Eigenschaften, die für die Qualität der Filmoberfläche tatsächlich relevant sind.
- Es wird erkennbar, welchen Anteil die thixotrope Strukturholung (steuerbar z. B. über Rheologieadditive) und die Verdunstung (steuerbar z. B. über die Luftfeuchtigkeit beim Ablüften oder die Lösemittelauswahl) jeweils an der Fließeigenschaftsänderung während des Verlaufs haben.

Der Mess- und Auswerteablauf konnte bereits erfolgreich in der Industrie eingesetzt werden. Er hat sich für alle Arten des Fließverhaltens als einsetzbar erwiesen, darunter newtonsches Verhalten, zeitunabhängig scherverdünnend mit viskosem oder viskoelastischem Charakter und zeitabhängig scherverdünnend mit viskosem oder viskoelastischem Charakter. Die Vorgehensweise kann damit für alle handelsüblichen Lacke angewandt werden, auch wenn zuvor keine weiteren Informationen über die jeweilige Lackformulierung vorliegen. Der Nutzen des Mess- und Auswerteablaufs wurde in einem Anwendungsfall aus der Automobilindustrie besonders deutlich: Drei Lackformulierungen wiesen nahezu identische Viskositätskurven auf, bildeten aber unerwartet Filme mit unterschiedlicher Oberflächenstruktur aus. Der neue Ablauf konnte zeigen, dass die Lacke mit einer unterschiedlichen effektiven Viskosität verlaufen, und so begründen, warum unterschiedliche Oberflächenstrukturen entstehen.

#### 7.2.4 Dehnviskosität

Die in den vorherigen Kapiteln untersuchten Flüssigkeiten verliefen in den profilometrischen Messungen mit der erwarteten Geschwindigkeit, die aus der gemessenen Schichtdicke, Strukturwellenlänge, dem Oberflächenspannungskoeffizienten und den rheologischen Eigenschaften berechnet wurde. Betrachtet man alle Flüssigkeiten, deren Verlaufsverhalten im Rahmen dieser Arbeit experimentell gemessen wurde, so lassen sich zwei Gruppen ausmachen: Die größere der beiden Gruppe verläuft mit der rechnerisch vorhergesagten Geschwindigkeit

(Abb. 7.39 schwarze Messpunkte und Tab. 7.3), eine kleinere Gruppe verläuft mit nur einem Drittel der rechnerisch vorhergesagten Geschwindigkeit (Abb. 7.39 blaue Messpunkte und Tab. 7.4).

$$\text{Gruppe 1: } v_{\text{Verl.,gem.}} = v_{\text{Verl.,erw.}} \quad (7.2)$$

$$\text{Gruppe 2: } v_{\text{Verl.,gem.}} = \frac{1}{3} v_{\text{Verl.,erw.}} \quad (7.3)$$

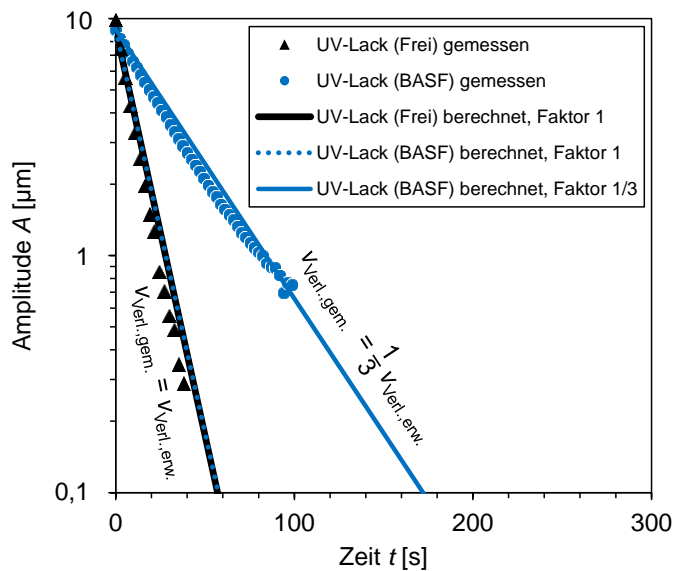


Abb. 7.39: Amplitudenveränderung sinusförmig strukturierter Filme am Beispiel von zwei UV-Lacken mit theoretisch als gleich vorhergesagter, tatsächlich aber unterschiedlicher Verlaufsgeschwindigkeit.  $h \approx 50 \mu\text{m}$ ,  $\lambda = 2,4 \text{ mm}$ ,  $\eta_{\text{Scherung}} = 0,78 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ ,  $\sigma \approx 25 \text{ mN/m}$ .

Tritt der Faktor 1/3 auf, so tritt er bei jeder untersuchten Wellenlänge und Schichtdicke, bei sinusförmig strukturierten Filmen und Filmen mit glockenförmigen Bergen auf. Die Anzahl der Flüssigkeiten, die mit Faktor 1/3 verlaufen, und die bemerkenswerte Feststellung, dass das Verhältnis zwischen erwarteter und gemessener Verlaufsgeschwindigkeit in diesen Fällen immer gleich ist, sprechen für eine systematische Abweichung vom erwarteten Verhalten.

Flüssigkeiten, die mit Faktor 1/3 verlaufen, haben folgende Gemeinsamkeiten:

- newtonsche Flüssigkeiten oder Flüssigkeiten mit newtonischem Plateau bei niedrigen Scherraten
- Vergleichsweise niedrige Scherviskosität, überwiegend  $< 1 \text{ Pa}\cdot\text{s}$
- in oszillierenden rheologischen Messungen im linear-viskoelastischen Bereich gilt im messbaren Frequenzbereich  $G'' > G'$ , d. h. viskoses Verhalten dominiert
- unpigmentiert
- Stoffgemische, keine Reinstoffe

Besonders bemerkenswert sind folgende Vergleiche:

- Drei UV-Lacke von BASF, Lankwitzer und Frei wiesen annähernd die gleiche Scherviskosität und Oberflächenspannung auf. Man würde deshalb erwarten, dass sie bei gleicher Filmgeometrie mit der gleichen Geschwindigkeit verlaufen. Während der UV-Lack von Frei im Experiment mit der berechneten Geschwindigkeit verlief, verliefen die Lacke von BASF und Lankwitzer unerwartet mit Faktor  $1/3$ .
- Wird der UV-Lack von BASF, der mit Faktor  $1/3$  verlief, mit Reaktivverdünner verdünnt, verliefen auch die verdünnten Varianten mit Faktor  $1/3$ .
- Cymel 328 + Isopropanol zeigen einen Marangoni-Effekt mit Berg-Tal-Umkehr mit der erwarteten Geschwindigkeit. Wird die Berg-Tal-Umkehr durch Zugabe eines Silicon-Verlaufsadditivs verhindert, verläuft die Flüssigkeit unerwartet langsam mit Faktor  $1/3$ .

Tab. 7.3: Flüssigkeiten, für die die Verlaufsgeschwindigkeit gemessen wurde und für die gilt

 $v_{\text{Verl., gem.}} = v_{\text{Verl., erw.}}$ 

Nr.	Stoff	Beschreibung	Viskosität [Pa·s]	Oberflächenspannungskoeffizient [mN/m]	Getestete Schichtdicke [ $\mu\text{m}$ ]	Getestete Strukturwellenlänge [mm]	Erwartete Verlaufsgeschwindigkeit [L/s]
1	Paraffinum perl. (Caelo)	Mineralöl als Modellflüssigkeit	0,03	32	46	4,2	0,122
2	Paraffinum subl. (Caelo)	Mineralöl als Modellflüssigkeit	0,16	32	36	4,2	0,015
3	Olivenöl (deOleo)	Pflanzenöl als Modellflüssigkeit	0,08	33	38	4,2	0,039
4	Leinöl-Standöl (Schmincke)	Pflanzenöl als Modellflüssigkeit	2,60	33	40	4,2	0,001
					59	4,2	0,005
					56	1,2	0,558
					56	2,0	0,072
					133	4,2	0,052
					208	4,2	0,198
5	Ebecryl 130 (Allnex)	Tricyclodecandioldiacrylat, Reaktivverdünner für UV-Lacke, 100 % FK	0,22	35	50	2,4	0,322
6	Ebecryl 1200 (Allnex) **	Hochmolekulares Acrylatbindemittel für UV-Lacke, 55 % in Butylacetat	4,50*	35	54 *	2,4	0,020*
					64 *	2,4	0,031*
7	DPHA (Allnex)	Mischung aus Dipentaerythritolpenta- und -hexaacrylat, Reaktivverdünner für UV-Lacke, 100 % FK	19,00	46	56	2,4	0,007
8	PETIA (Allnex)	Mischung aus Pentaerythritoltri- und -tetraacrylat, Reaktivverdünner für UV-Lacke, 100 % FK	1,33	41	52	2,4	0,084
9	Cymel 328 (Allnex)	Methyliertes Melaminharz, 85 % in Wasser, Bindemittel für Wasserlacke in den Bereichen Automobil, Bandbeschichtung, Verpackungen	2,88*	45	50*	2,4	0,031*

\* zu Beginn des Verlaufens, wenn Lösemittelabdunstung noch vernachlässigbar ist

\*\* zeigt während der Abdunstung Marangoni-Effekt

Fortsetzung Tab. 7.3

10	Cymel 328 (Allnex) + 23 % Isopropanol (Sigma-Aldrich) bezogen auf Gesamt- rezeptur mit/ohne 0,5 % Byk 381 (Byk) bezogen auf Gesamt- rezeptur **	Lösung eines Melaminhar- zes, Bindemittel für Wasserlacke in den Berei- chen Automobil, Bandbeschichtung, Verpa- ckungen; mit/ohne Acrylatverlaufsadditiv	0,17*	29	53*	2,4	0,413*
11	Bayhydur XP 2655 (Bayer)	Hydrophiles aliphatisches Polyisocyanat auf Basis Hexamethylendiisocyanat, Härter für wässrige 2K- Polyurethanlacke, 100 % FK	3,33	42	51	2,4	0,021
12	UV-Lack (Frei)	Kommerziell erhältlicher unpigmentierter UV-Lack für Automobilkunststoff- oberflächen, 100 % FK	0,78	26	52	2,4	0,076
13	Pigmentierter UV- Lack (Votteler)	Kommerziell erhältlicher leicht pigmentierter löse- mittelhaltiger UV-Lack für Automobilkunststoffober- flächen	1,03*	32	47*	2,4	0,055*
14	Silberner Basislack 1 ***	Vereinfachte Modellrezep- tur eines pigmentierten Automobilwasserbasis- lacks	346,67*	31	110*	2,0	0,004*
15	Silberner Basislack 2 ***	Vereinfachte Modellrezep- tur eines pigmentierten Automobilwasserbasis- lacks	67,92*	31	110*	2,0	0,020*
16	Silberner Basislack 3 ***	Vereinfachte Modellrezep- tur eines pigmentierten Automobilwasserbasis- lacks	11,34*	30	110*	2,0	0,100*
17	Weißer Basislack (Nippon Paint)***	Kommerziell erhältlicher pigmentierter lösemittelba- sierter Automobilbasislack	6,00*	33	75*	2,0	0,072*
18	Roter Basislack (Bol- lig & Kemper) ***	Kommerziell erhältlicher pigmentierter Automobil- Wasserbasislack	174,10* 83,00* 72,10* 105,00*	33	110* 110* 110* 140*	1,2 2,0 3,2 2,0	0,063* 0,019* 0,003* 0,030*

\* zu Beginn des Verlaufs, wenn Lösemittelabdunstung und ggf. thixotrope Erholung noch vernachlässigbar

\*\* zeigt während der Abdunstung Marangoni-Effekt

\*\*\* thixotroper Lack, Viskosität = effektive Verlaufsviskosität berechnet aus diskreten Relaxationszeitspektren

Tab. 7.4: Flüssigkeiten, für die die Verlaufsgeschwindigkeit gemessen wurde und für die gilt

$$v_{\text{Verl., gem.}} \approx \frac{1}{3} v_{\text{Verl., erw.}}$$

Nr.	Stoff	Beschreibung	Viskosität [Pa·s]	Oberflächenspannungskoeffizient [mN/m]	Getestete Schichtdicke [μm]	Getestete Strukturwellenlänge [mm]	Erwartete Verlaufsgeschwindigkeit [L/s]
19	2K-Ceramiclear (PPG) ***	Kommerziell erhältlicher 2K-Automobilklarlack	0,13*	28	42	2,4	0,263*
20	Bayhydrol A 2542 (Bayer)	Anionionische Polyacrylatdispersion, 50 % in Wasser/Dowanol PnB/TEA (46 : 1,1 : 2,9), für 2K-PUR-Lacke	4,80* bei $\dot{\gamma} \leq 1 \text{ l/s}$	65	56*	2,4	0,037*
21	Cymel 328 (Allnex) + 23 % Isopropanol + 0,3 % Siliconadditiv Tego Glide 100 oder Tego Flow 425 (Evonik Tego) bez. auf Gesamtrezeptur	Lösung eines Melaminharzes, Bindemittel für Wasserlacke in den Bereichen Automobil, Bandbeschichtung, Verpackungen	0,17*	21	52*	2,4	0,286*
22	UV-Lack (BASF)	Kommerziell erhältlicher unpigmentierter UV-Lack für Automobilkunststoffoberflächen, 100 % FK	0,78	24	44 54	2,4 2,4	0,042 0,078
23	UV-Lack (BASF) + 10 % HDDA (Allnex) bezogen auf Gesamtrezeptur	Kommerziell erhältlicher unpigmentierter UV-Lack für Automobilkunststoffoberflächen + Reaktivverdünner, 100 % FK	0,32	25	55	2,4	0,209
24	UV-Lack (BASF) + 20 % HDDA (Allnex) bezogen auf Gesamtrezeptur	Kommerziell erhältlicher unpigm. UV-Lack für Automobilkunststoffoberflächen verdünnt mit Hexandioldiacrylat, 100 % FK	0,16	26	59	2,4	0,563
25	UV-Lack (Lankwitzer)	Kommerziell erhältlicher unpigmentierter UV-Lack für Automobilkunststoffoberflächen, 100 % FK	0,75	26	52	2,4	0,084
26	UV-Lack (Votteler)	Kommerziell erhältlicher unpigmentierter UV-Lack für Automobilkunststoffoberflächen, 100 % FK	0,05	24	35 35 39 49 62	2,0 3,3 4,2 2,4 3,3	0,643 0,084 0,047 0,851 0,482

\* zu Beginn des Verlaufs, wenn Lösemittelabdunstung und ggf. thixotrope Erholung noch vernachlässigbar

\*\*\* thixotroper Lack, Viskosität = effektive Verlaufsviskosität berechnet aus diskreten Relaxationszeitspektren

Im Folgenden werden Ursachen diskutiert, die zu der unerwartet langsamen Verlaufsgeschwindigkeit in Tab. 7.4 geführt haben könnten:

- Fehlerhaft gemessene Schichtdicken können ausgeschlossen werden: Profilometer-Schichtdickenmessungen wurden mit Messkamm- und Messrad-Schichtdickenmessungen verglichen und zeigten hohe Übereinstimmung (s. Anhang).
- Fehlerhaft gemessene Strukturwellenlängen können ausgeschlossen werden: Die Strukturwellenlängen sind leicht aus den Profilometerdateien abzulesen und wurden zusätzlich mit einem Lineal direkt auf den Strukturzeugungswerkzeugen überprüft. Außerdem wurden für Lacke mit und ohne Faktor 1/3 dieselben Strukturzeugungswerkzeuge verwendet.
- Fehlerhafter Auswerteablauf kann weitgehend ausgeschlossen werden: Das Auslesen der Amplituden aus den Profilometermessdaten und die Berechnung der Verlaufsgeschwindigkeit wurden mehrfach wiederholt und von mehreren Personen überprüft.
- Fehlerhaft gemessene Oberflächenspannungskoeffizienten können ausgeschlossen werden: Die berechneten Verlaufsgeschwindigkeiten würden unter Beibehaltung aller anderen Eingangsgrößen nur mit unrealistisch kleinen Oberflächenspannungskoeffizienten von ca. 8 mN/m den tatsächlich gemessenen Verlaufsgeschwindigkeiten entsprechen. Der übliche Bereich des Oberflächenspannungskoeffizienten von Lacken liegt mit 22 mN/m bis 34 mN/m weit darüber.
- Fehlerhaft gemessene Scherviskosität kann ausgeschlossen werden: Bei den Flüssigkeiten, für die ein Datenblatt vorlag, stimmte die selbst gemessene Scherviskosität mit dem Wert im Datenblatt überein. Für einige Flüssigkeiten wurde zudem die Scherviskosität mit einem zweiten Rheometer einer anderen Baureihe überprüft.
- Oberflächenspannungsgradienten können als Ursache für den Faktor 1/3 weitgehend ausgeschlossen werden, da auch Flüssigkeiten ohne leichtflüchtiges Lösemittel mit Faktor 1/3 verliefen. Selbst wenn die Oberflächenspannungsgradienten für die verlangsamte Einebnung verantwortlich wären, würde man für unterschiedliche Rezepturen und Verlaufszeitpunkte eine variierende statt einer konstanten Verlangsamung mit Faktor 1/3 erwarteten.

Plausibel scheint, dass die Viskositätsmessung im Rotationsrheometer für die Verlaufsvorhersage mancher Flüssigkeiten ungeeignet ist. Die unerwartet kleine Verlaufsgeschwindigkeit in Tab. 7.4 kann laut Gl. 6.1 auch dadurch entstehen, dass die Verlaufsviskosität um den Faktor 3 größer ist als die gemessene Scherviskosität. In der Rheologie ist der Faktor 3 aus der Trouton-Regel für Dehnströmungen bekannt. Die Viskosität ist eine tensorielle Größe, die in eine Dehn- und eine Scherkomponente zerlegt werden kann. Bei uniaxialer Dehnung, die z. B. beim Verstrecken eines Flüssigkeitsfilamentes wirkt, gilt für newtonsche Flüssigkeiten gemäß der Trouton-Regel:

$$\eta_{\text{Dehnung}} = 3 \cdot \eta_{\text{Scherung}} \quad (7.4)$$

Sobald Stromlinien in einer Strömung konvergieren oder divergieren, besitzt die Strömung Scher- und Dehnanteile (Abb. 7.40). Die Werte für Scherviskosität und Dehnviskosität unterscheiden sich voneinander, wobei die Dehnviskosität höher als die Scherviskosität ist. Das Strömungsverhalten der Flüssigkeit kann entweder von der Scherkomponente oder der Dehn-

komponente dominiert sein. Da im realen welligen Lackfilm Stromlinien wegen der lokalen Höhenunterschiede des Films konvergieren, besitzt auch die Filmströmung einen Dehnströmungsanteil. Denkbar ist, dass in manchen Filmen der Scheranteil dominant ist und deshalb die Scherviskosität zur Verlaufsvorhersage geeignet ist, während in anderen Filmen der Dehnanteil dominant ist und deshalb die Dehnviskosität zur Verlaufsvorhersage benötigt wird.

Verlaufssimulationen, die die Dünnschichtnäherung nutzen, gehen in der Regel vereinfachend von einer substratparallelen Strömung aus und berücksichtigen den Dehnströmungsanteil nicht. Zu den wenigen Autoren, die auch den Dehnströmungsanteil in Verlaufssimulationen berücksichtigen, gehörten Balmforth et al. Sie leiteten ein Verlaufsmodell mit Dünnschichtnäherung für Mehrschichtsysteme her und postulierten, dass Dehnspannungen im Film die Größenordnung der Scherspannungen erreichen, wenn eine höherviskose Schicht auf einer niedrigviskosen Schicht treibt [15].

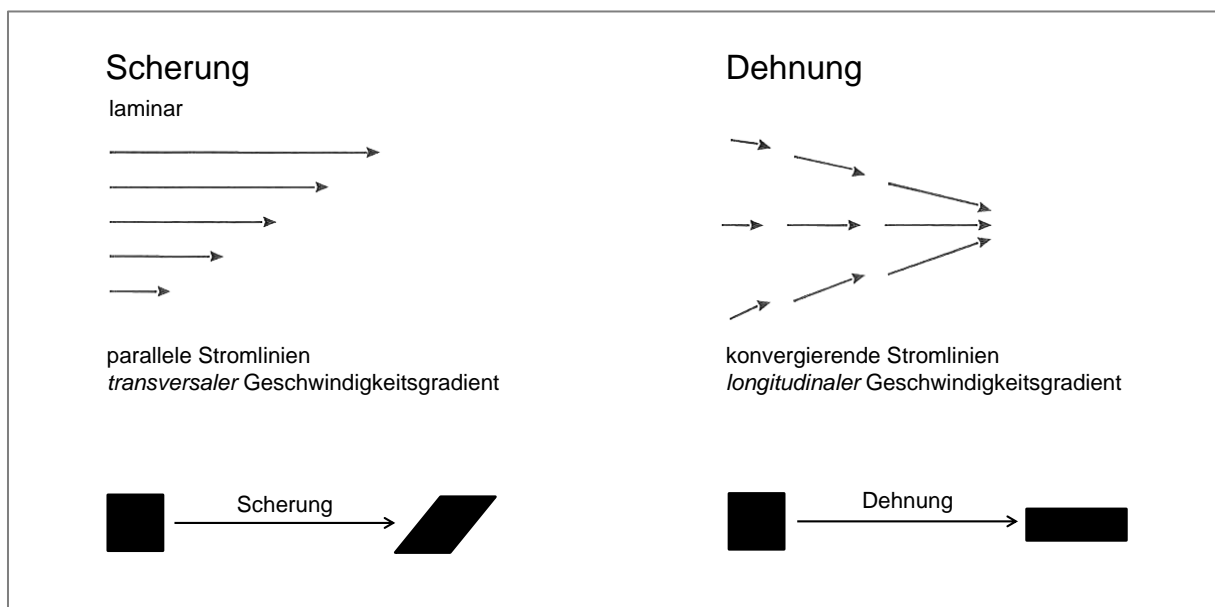


Abb. 7.40: Unterscheidung zwischen Scher- und Dehnströmung: Stromlinien (oben), Verformung eines Volumenelementes (unten); Abbildung in Anlehnung an [93].

Um zu überprüfen, ob die Dehnviskosität besser als die Scherviskosität zur Berechnung der Verlaufsgeschwindigkeit geeignet ist, wurde am KIT die Dehnviskosität mit einem modifizierten Dehnrheometer des Typs Haake CaBER 1 von Thermo Scientific an fünf Proben untersucht:

- Zwei newtonsche UV-Lacke mit theoretisch als gleich vorhergesagter Verlaufsgeschwindigkeit, von denen im realen Experiment einer mit der erwarteten Geschwindigkeit, der andere mit lediglich 1/3 der erwarteten Geschwindigkeit verlief (Nr. 12 in Tab. 7.3, Nr. 22 in Tab. 7.4)
- Drei unterschiedliche viskoelastische thixotrope Automobilbasislacke (Nr. 14, 15, 16 in Tab. 7.4), mit jeweils unterschiedlicher Verlaufsgeschwindigkeit, die mit der erwarteten Geschwindigkeit verliefen



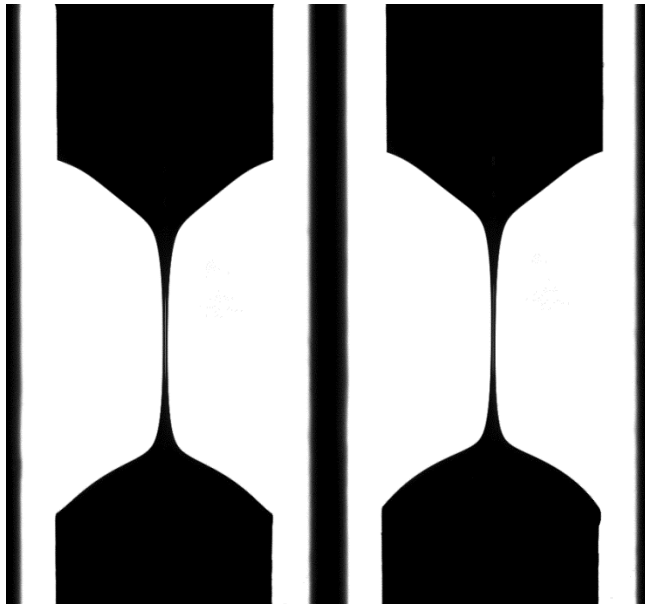


Abb. 7.41: Beispiel für Filamentkonturen im CaBER kurz vor dem Filamentabriss, links UV-Lack von BASF, rechts UV-Lack von Frei.

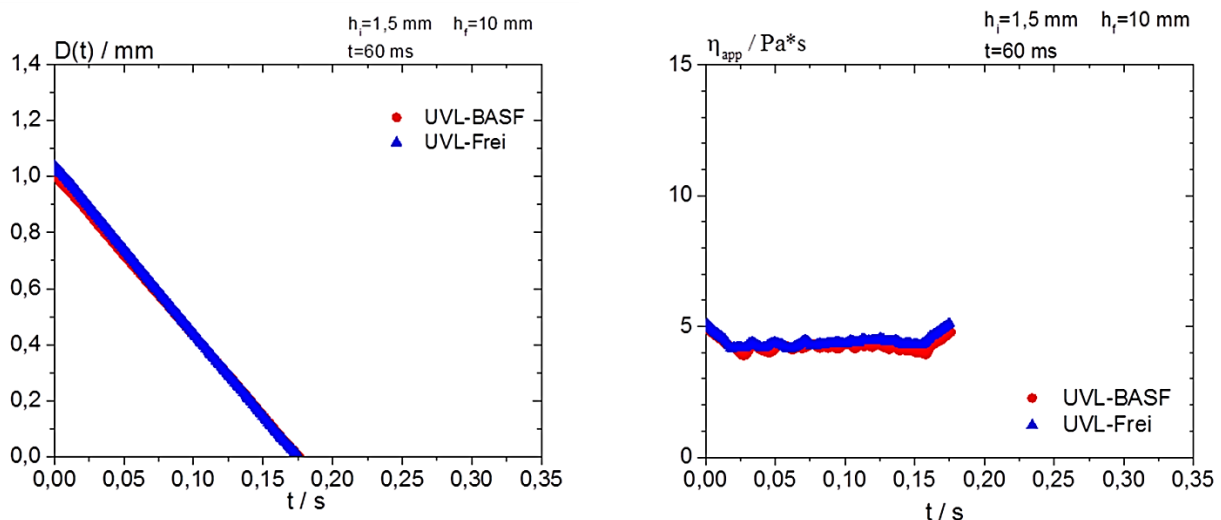


Abb. 7.42: Beispiel für die Abnahme des Filamentdurchmessers im CaBER (links) und daraus berechnete scheinbare Dehnviskosität (rechts) für die beiden UV-Lacke. Die wahre Dehnviskosität weicht u. a. wegen des Schwerkräfteinflusses während der Messung von der scheinbaren Dehnviskosität ab und kann durch mathematische Korrekturen berechnet werden.

Die beiden UV-Lacke, die im Rotationsrheometer eine identische Scherviskosität haben, verhalten sich auch im CaBER identisch (Abb. 7.41 und 7.42). Mit der CaBER-Messung kann deshalb der Unterschied in der Verlaufsgeschwindigkeit zwischen den beiden UV-Lacken nicht erklärt werden. Die im Rotationsrheometer bestimmte effektive Verlaufsviskosität der thixotropen Basislacke, mit der die gemessene Verlaufsgeschwindigkeit richtig vorhergesagt werden konnte, variiert mit der Zeit und steigt in der Reihenfolge: Basislack 3 < Basislack 2 < Basislack 1. Im CaBER variiert die Dehnviskosität ebenfalls mit der Zeit, steigt aber in einer anderen Reihenfolge: Basislack 1 < Basislack 3 < Basislack 2. Die im CaBER gemessene Dehnviskosität ist somit nicht geeignet, um Schlüsse auf die Verlaufsgeschwindigkeit zu ziehen.

Es muss betont werden, dass die Dehnrates im CaBER nicht gezielt eingestellt werden kann, sondern sich in Abhängigkeit von der Rheologie und der Oberflächenspannung von selbst einstellt. Im CaBER stellen sich bei Lacken typischerweise Dehnrates zwischen 10 1/s und 1000 1/s ein [94]. Zum Vergleich kann die Größenordnung der Dehnrates im Lackfilm abgeschätzt werden:

Die Hencky-Dehnung  $\varepsilon_H$  ist definiert als:

$$\varepsilon_H = \ln\left(\frac{l}{l_0}\right) \quad (7.5)$$

Für die Hencky-Dehnrates gilt:

$$\dot{\varepsilon}_H = \frac{\partial \varepsilon_H}{\partial t} \quad (7.6)$$

Die scheinbare Dehnung kann definiert werden als diejenige Dehnung, die wirken würde, wenn eine Volumenumverteilung allein durch eine Dehnung verursacht würde und jegliche Scherung vernachlässigt wird [95]. Unterteilt man einen Lackfilm in Säulen gleicher Anfangsbreite  $l_0$  und führt die Topografieänderung während des Verlaufs allein auf Dehnung zurück, so verlieren die Säulen unter den Bergen an Höhe und dehnen sich parallel zum Substrat gemessen aus. Säulen in den Tälern gewinnen an Höhe, aber werden parallel zum Substrat gemessen gestaucht. Jede Säule behält dabei ihr ursprüngliches Volumen (Abb. 7.43).

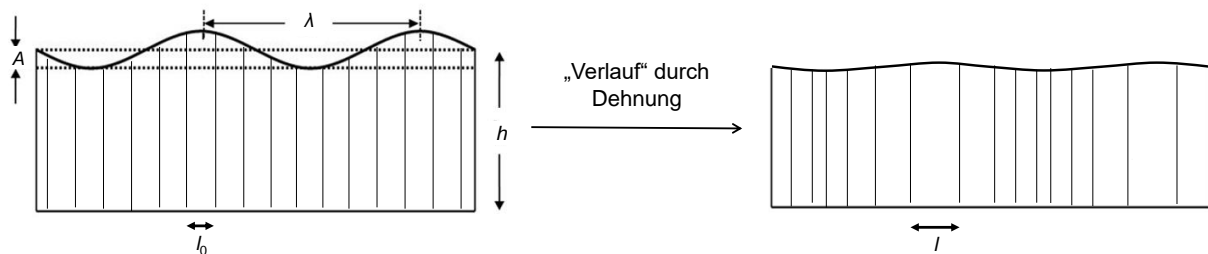


Abb. 7.43: Scheinbare Dehnung in einem Lackfilm.

Für den UV-Lack von BASF ergibt sich aus den Gleichungen 7.5 und 7.6 sowie der gemessenen Amplitudenabnahme bei beispielsweise 54  $\mu\text{m}$  Schichtdicke und 2,4 mm Strukturwellenlänge eine maximale scheinbare Hencky-Dehnrates von 0,004 1/s. Da die Strömung in Wirklichkeit zusätzlich einen Scherströmungsanteil aufweist, liegt die wahre Dehnrates noch unterhalb dieses Wertes und ist damit mindestens vier Größenordnungen kleiner als im CaBER.

Sollte die Dehnviskosität ursächlich für die teilweise unerwartet niedrige Verlaufsgeschwindigkeit sein, könnte also der ungeeignete Dehnratesbereich im CaBER dafür verantwortlich sein, dass aus der gemessenen Dehnviskosität nicht auf die Verlaufsgeschwindigkeit geschlossen werden kann. Dehnrheometer, in denen gezielt Mischströmungen mit Dehn- und Scheranteil und sehr kleinen Dehnrates eingestellt werden können, befinden sich noch in der Entwicklungsphase. So bezeichnet z. B. das MIT die Dehnviskositätswerte, die mit seinem

„extensional viscometer-rheometer-on-a-chip“ (EVROC) erhalten werden, als „halbquantitative Schätzung“ [95].

Sollte Balmforth's Behauptung stimmen, dass der Dehnströmungsanteil dann dominant wird, wenn eine hochviskose Schicht auf einer niedrigviskosen Schicht treibt, müsste sich in den Filmen mit unerwartet niedriger Verlaufsgeschwindigkeit eine Haut durch Verdunstung oder Entmischung gebildet haben. Eine solche Entmischung könnte, sofern die Dicke der einzelnen Schichten mehrere Mikrometer beträgt, z. B. mittels Raman-Mikroskopie oder GARField-NMR nachgewiesen werden. Für die weitere experimentelle Untersuchung sollte außerdem mittels Particle Tracking systematisch überprüft werden, ob sich die Strömung in Filmen mit erwarteter und unerwarteter Verlaufsgeschwindigkeit qualitativ unterscheidet. In ersten Vorversuchen hat es sich für diesen Zweck als praktikabel erwiesen, den Film mit einem Mikroskop von unten durch eine Glasplatte zu beobachten, sodass der Film ohne Kollision mit dem Mikroskop aufgerakelt und strukturiert werden kann (Abb. 7.44).

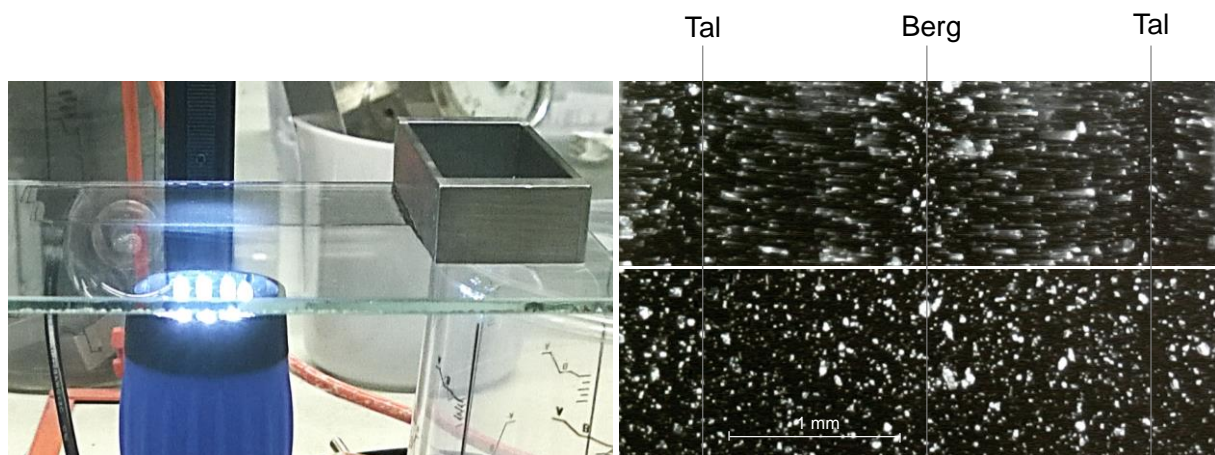


Abb. 7.44: Particle Tracking mit Grafitpartikeln in einem Film aus Leinöl-Standöl nach Strukturierung des aufgerakelten Films mit einem Schraubengewinde.

## 7.3 Spezielle Phänomene

### 7.3.1 Verlauf an Kanten

Um den Verlauf an Kanten zu untersuchen, wurden in dem in Kap. 6.2.6 beschriebenen Lubrication-Verlaufsmodell zwei Substratgeometrien mit homogener Anfangsschichtdicke gewählt: An einer Außenkante (Abb. 7.45, links) wurden systematisch die geometrischen Eigenschaften Krümmungsradius  $r$  der Kante und mittlere Schichtdicke  $h$  sowie die Lackeigenschaften Viskosität  $\eta$  und Oberflächenspannungskoeffizient  $\sigma$  mit je drei Werten variiert. Außerdem wurde für eine Zielschichtdicke von  $100\ \mu\text{m}$  untersucht, wie sich eine Applikation mehrerer dünner Schichten mit Zwischenhärtung im Vergleich zu einer Einzschichtapplikation auf den Verlauf an der Außenkante auswirkt.

An einer Stufe mit Außen- und Innenkante in dichter Nachbarschaft (Abb. 7.45, rechts) wurden ferner die geometrischen Eigenschaften Krümmungsradius und mittlere Schichtdicke bei konstanten Lackeigenschaften variiert. Im Gegensatz zum Verlauf auf der Fläche spielt sich der Verlauf an Kanten in extrem kurzen Zeiträumen nach der Applikation ab. Daneben ändert sich das Profil auf drei Flächen, der gekrümmten Fläche unmittelbar an der Kante und den angrenzenden beiden ebenen Substratflächen. Aus diesen Gründen kann die Profiländerung an Kanten nicht experimentell mit dem Profilometer verfolgt werden. Um die Simulationsergebnisse des selbst geschriebenen Kantenverlaufsprogramms dennoch validieren zu können, wurde anstelle von Experimenten ein weiteres Simulationsverfahren, das Volume-of-Fluid-Verfahren (VOF), genutzt. Für den Vergleich der Simulationsverfahren wurde die stufenförmige Substratgeometrie verwendet.

Das Lubrication-Kantenverlaufsmodell berücksichtigt die oberflächenspannungsgetriebene Profiländerung, das VOF-Verfahren zusätzlich die schwerkraftgetriebene Profiländerung. Grundsätzlich kann davon ausgegangen werden, dass der Krümmungsdruck an Kanten so hoch ist, dass die oberflächenspannungsgetriebene Profiländerung gegenüber der schwerkraftgetriebenen Profiländerung deutlich überwiegt. Ein Vergleich vereinfachender Lubrication-Verlaufsmodelle, wie sie sonst in dieser Arbeit genutzt werden, mit dem vollfluidynamischen VOF-Verfahren ist normalerweise nicht möglich, weil reale Verlaufszeiten von mehreren Minuten inakzeptabel lange Rechenzeiten für das VOF-Verfahren bedeuten und das extrem kleine, vernetzungs- und rechentechnisch äußerst ungünstige Verhältnis Schichtdicke/Filmoberfläche Simulationen mit dem VOF-Verfahren instabil werden lässt. Der Verlauf an Kanten stellt einen Spezialfall dar, für den das VOF-Verfahren geeignet ist, weil die Profilveränderungen in kurzer Zeit und auf kleiner Fläche stattfinden.

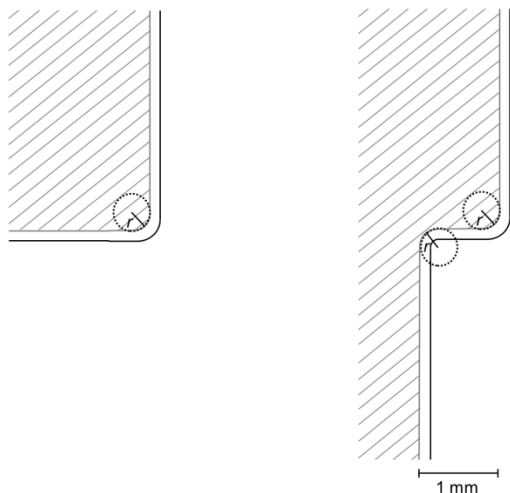


Abb. 7.45: Geometrien für die Verlaufssimulationen an Substratkanten.

Abbildungen 7.46 bis 7.49 zeigen die Schichtdickenentwicklung an der Außenecke, die mit dem Lubrication-Verlaufsmodell berechnet wurde. Der Film tendiert unmittelbar auf der Kante zu einer Verringerung der Schichtdicke bis hin zur Entnetzung. An den entnetzten bzw. fast entnetzten Bereich schließen sich die „Fettkanten“ als verdickte Bereiche an, an die sich wiederum leichte Täler anschließen, die in den Bereich mit homogener Schichtdicke übergehen. Alle untersuchten Parameterkombinationen führen zu dem Ergebnis, dass der Großteil der

Profilveränderung an der Kante innerhalb weniger Hundertstelsekunden stattfindet. Wird die Schwerkraft wie hier vernachlässigt, stellt sich zu jedem Parametersatz aus Krümmungsradius, mittlerer Schichtdicke und Oberflächenspannungskoeffizient kurz nach der Applikation ein statisches Gleichgewichtsprofil ein. Das jeweils unterste Bild jeder Serie stellt einen Zustand nahe dem Gleichgewichtszustand dar. In diesem Gleichgewichtszustand sind Oberflächenenergie und Oberflächenbogenlänge minimiert. Wegen der schnellen Ausbildung des Gleichgewichtsprofils ist die anfängliche Schichtdickenverteilung an der Kante für die spätere Profilform nicht relevant, d. h. gezieltes Über- oder Unterbeschichten der Kanten kann nicht als Stellhebel dienen, um das spätere Filmprofil zu beeinflussen.

Aus den Parametervariationen geht hervor, dass die Fettkantenbildung an Außenkanten nie ganz verhindert, sondern höchstens abgeschwächt werden kann. Es wird sichtbar, dass das Filmprofil an der Kante hauptsächlich über die geometrischen Eigenschaften des Substrates und die anfängliche Schichtdicke, weniger über die Lackeigenschaften gesteuert werden kann.

Eine Entnetzung der Kante kann nur über einen großen Krümmungsradius des Substrates verhindert werden (Abb. 7.46). Aus Designgründen werden häufig scharfe Kanten gewünscht, was die Kantenentnetzung begünstigt. Es muss deshalb ein Kompromiss zwischen Bauteildesign und Bedeckungsgrad der Kante gefunden werden. Breite und Höhe der Fettkante steigen mit zunehmender mittlerer Schichtdicke an. Bei gegebenem Substratkrümmungsradius kann über eine Verringerung der mittleren Schichtdicke so zwar die Entnetzung nicht verhindert, aber eine visuell schärfer wirkende Kante erzielt werden (Abb. 7.47). Während die leichten Täler auf der kantenabgewandten Seite der Profilverdickungen in der Schichtdickendarstellung kaum auffallen, zeigt eine simulierte Streifenlichtprojektion überraschend, dass Tiefe und Breite dieser Täler für den visuellen Eindruck durchaus relevant sind.

Mit steigendem Oberflächenspannungskoeffizienten nimmt die Breite der Fettkanten zu (Abb. 7.48). Im lacktypischen Oberflächenspannungsbereich ist der Oberflächenspannungskoeffizient jedoch ein sehr schwacher Einflussfaktor. Die Viskosität entscheidet nicht über die Form des Gleichgewichtsprofils, sondern darüber, wie schnell dieser Gleichgewichtszustand erreicht wird. Im Viskositätsbereich, der bei Lacken für die Zeit unmittelbar nach der Applikation typisch ist, bilden sich Fettkanten, bevor die Viskosität durch Thixotropie, Verdunstung oder Härtung so weit ansteigen kann, dass die Filmströmung zum Stillstand kommt (Abb. 7.49). Eine Verhinderung der Fettkante wäre nur bei einem extrem thixotropierten Material mit schneller Erholungsgeschwindigkeit denkbar, wie es auf PVC-Nahtabdichtmaterial zutrifft. Ein solches Material hätte allerdings den Nachteil, dass sich Filmstrukturen auf ebenen Substratflächen kaum einebnen würden.

Werden statt einer Schicht mehrere Schichten mit Zwischenhärtung appliziert (Abb. 7.50), wird die Fettkante mit steigender Anzahl an Schichten schmaler und die sehr geringe Schichtdicke unmittelbar an der Kante nimmt leicht zu. Der Höhenunterschied zwischen dem höchsten Punkt der Fettkante und der angrenzenden ebenen lackierten Flächen verändert sich durch den Mehrschichtaufbau nicht. Die Fettkantenflanken werden mit steigender Anzahl an Schichten steiler. Die simulierte Streifenlichtprojektion zeigt, dass ein Mehrschichtaufbau die Kante im Vergleich zu einem einschichtigen Aufbau visuell schärfer wirken lässt. Ein mehr-

schichtiger Aufbau ist somit gemäß den Simulationen wegen der erhöhten Schutzfunktion an der Kante und wegen des visuellen Eindrucks gegenüber einem Einschichtaufbau vorteilhaft. Deshalb ist das bestmögliche Spritzapplikationsergebnis für lösemittelhaltige Lacke dann zu erwarten, wenn durch „Einnebeln“ zahlreiche sehr dünne Schichten aufeinander appliziert werden, die durch ihre geringe Schichtdicke sofort antrocknen.

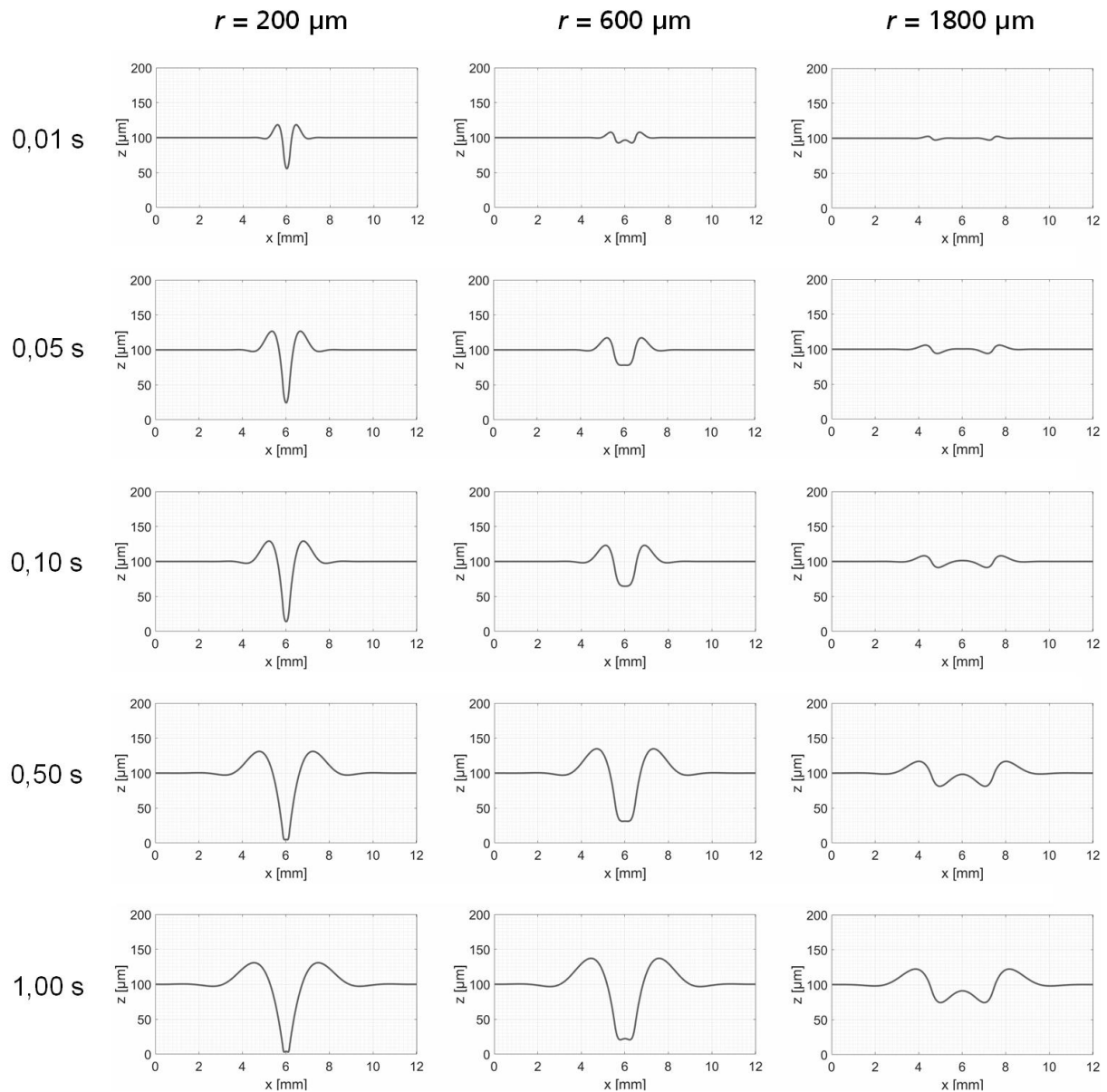


Abb. 7.46: Einfluss des Krümmungsradius  $r$  auf die Fettkantenbildung an einer Substratkante. Position der Kante bei  $x = 6 \text{ mm}$ ,  $h_{\text{Start}} = 100 \mu\text{m}$ ,  $\eta = 0,13 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ ,  $\sigma = 25 \text{ mN/m}$ .

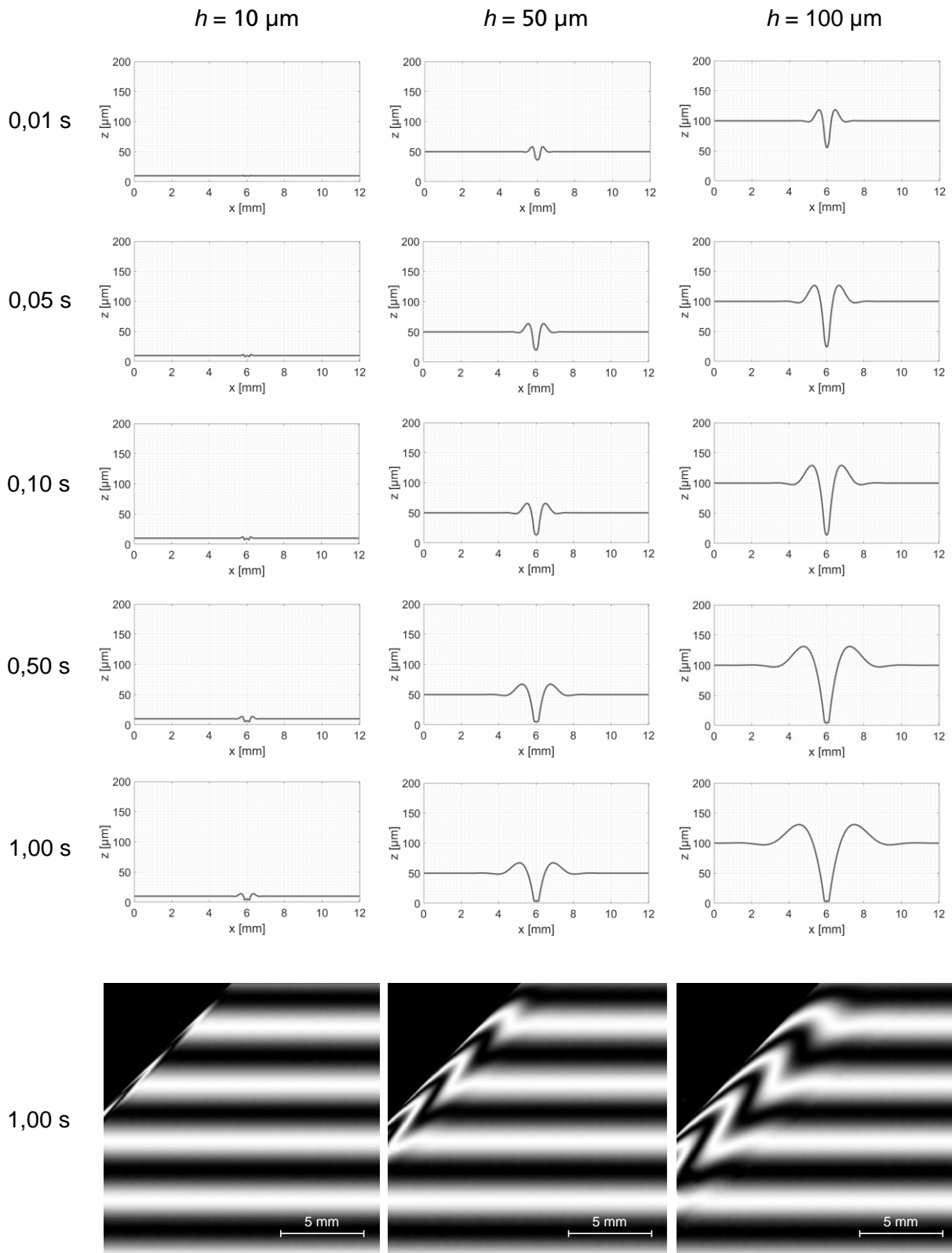


Abb. 7.47: Einfluss der mittleren Schichtdicke  $h$  auf die Fettkantenbildung an einer Substratkante und simulierte Streifenlichtprojektion auf einer der Substratflächen. Position der Kante in den Diagrammen bei  $x = 6 \text{ mm}$ ,  $r = 200 \mu\text{m}$ ,  $\eta = 0,13 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ ,  $\sigma = 25 \text{ mN/m}$ .

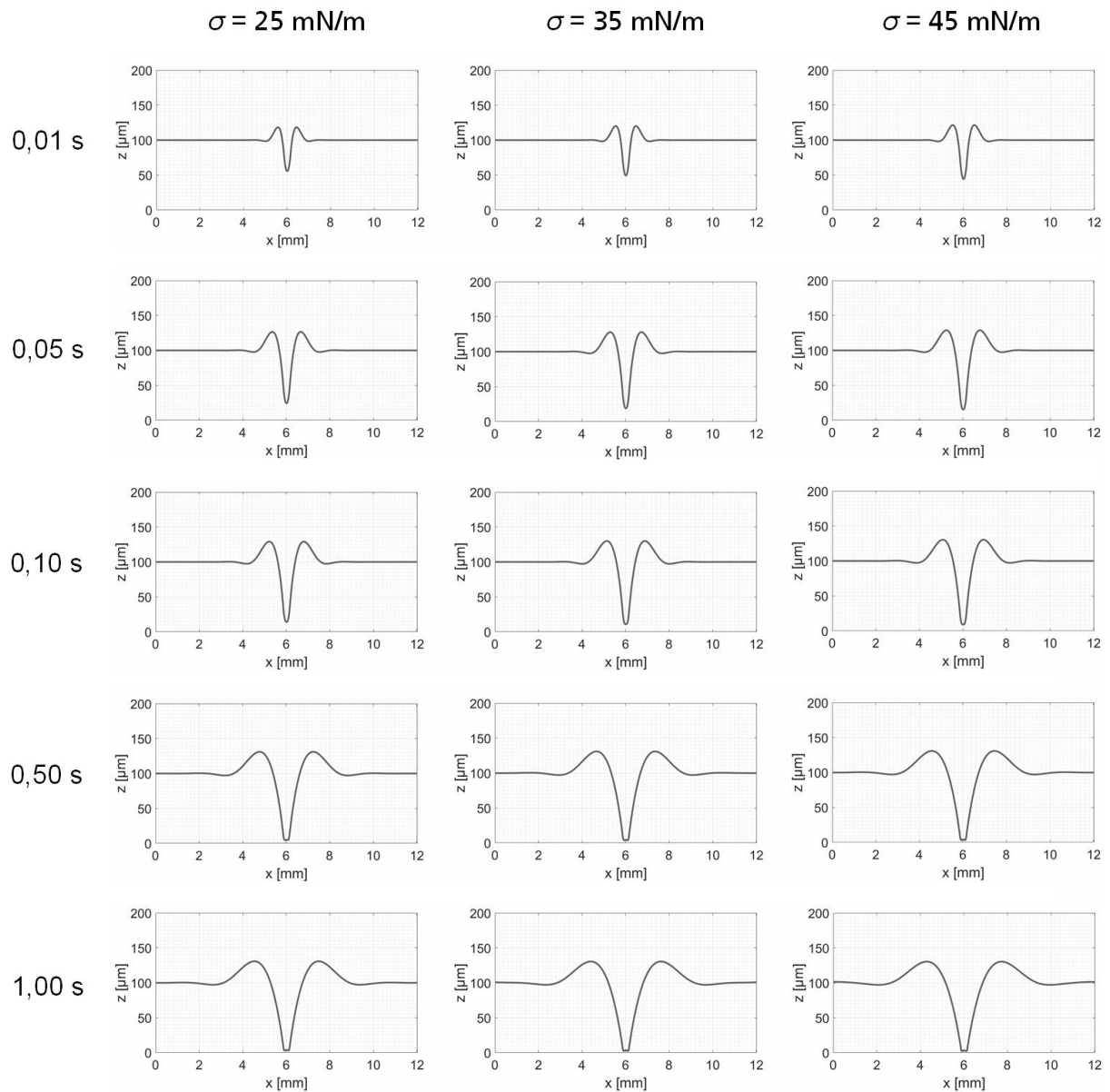


Abb. 7.48: Einfluss des Oberflächenspannungskoeffizienten  $\sigma$  auf die Fettkantenbildung an einer Substratkante. Position der Kante bei  $x = 6 \text{ mm}$ ,  $r = 200 \mu\text{m}$ ,  $h_{\text{Start}} = 100 \mu\text{m}$ ,  $\eta = 0,13 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ .



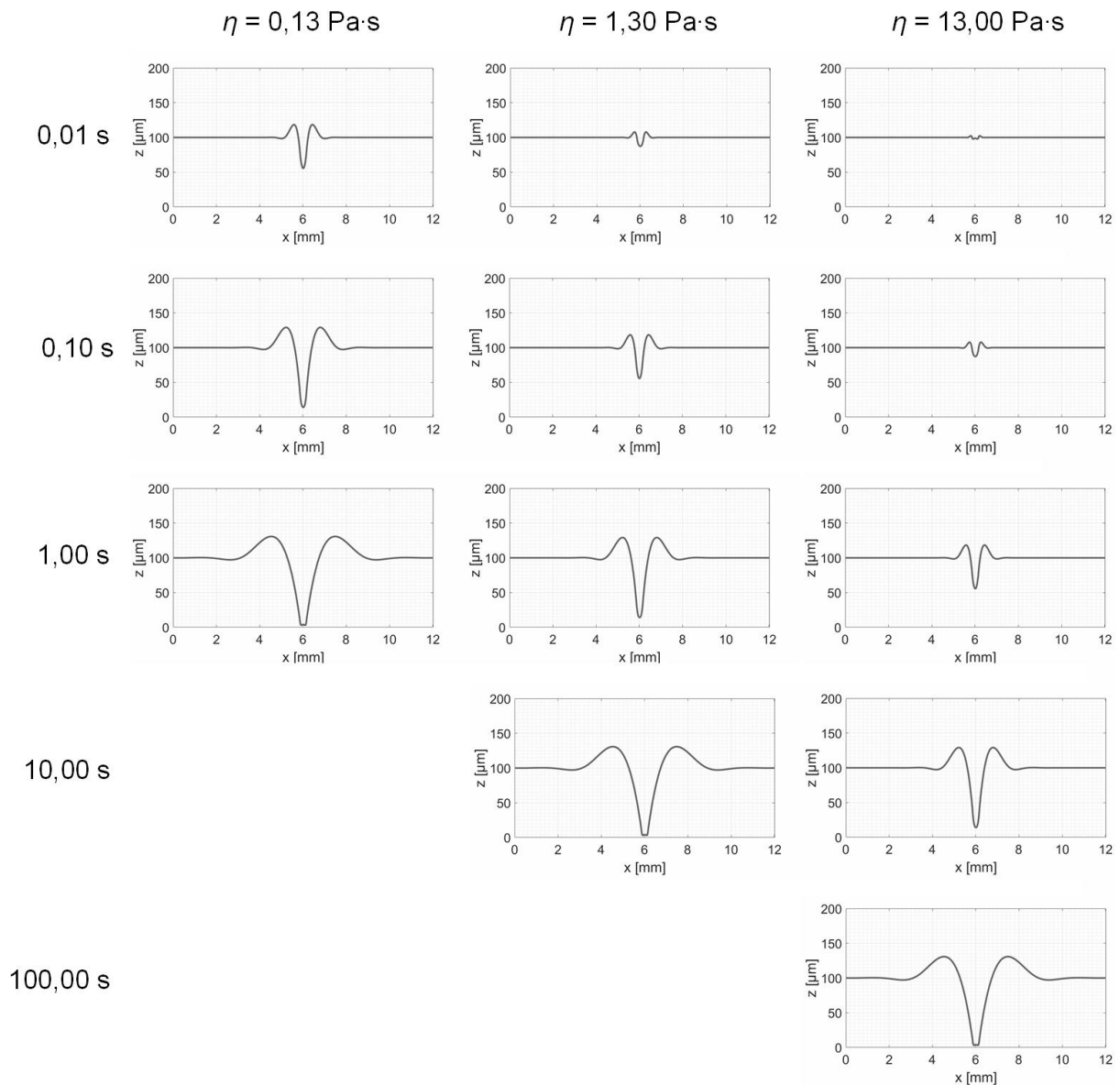


Abb. 7.49: Einfluss der Viskosität auf die Fettkantenbildung an einer Bauteilkante, Position der Kante bei  $x = 6 \text{ mm}$ ,  $r = 200 \mu\text{m}$ ,  $h_{\text{Start}} = 100 \mu\text{m}$ ,  $\sigma = 25 \text{ mN/m}$ .

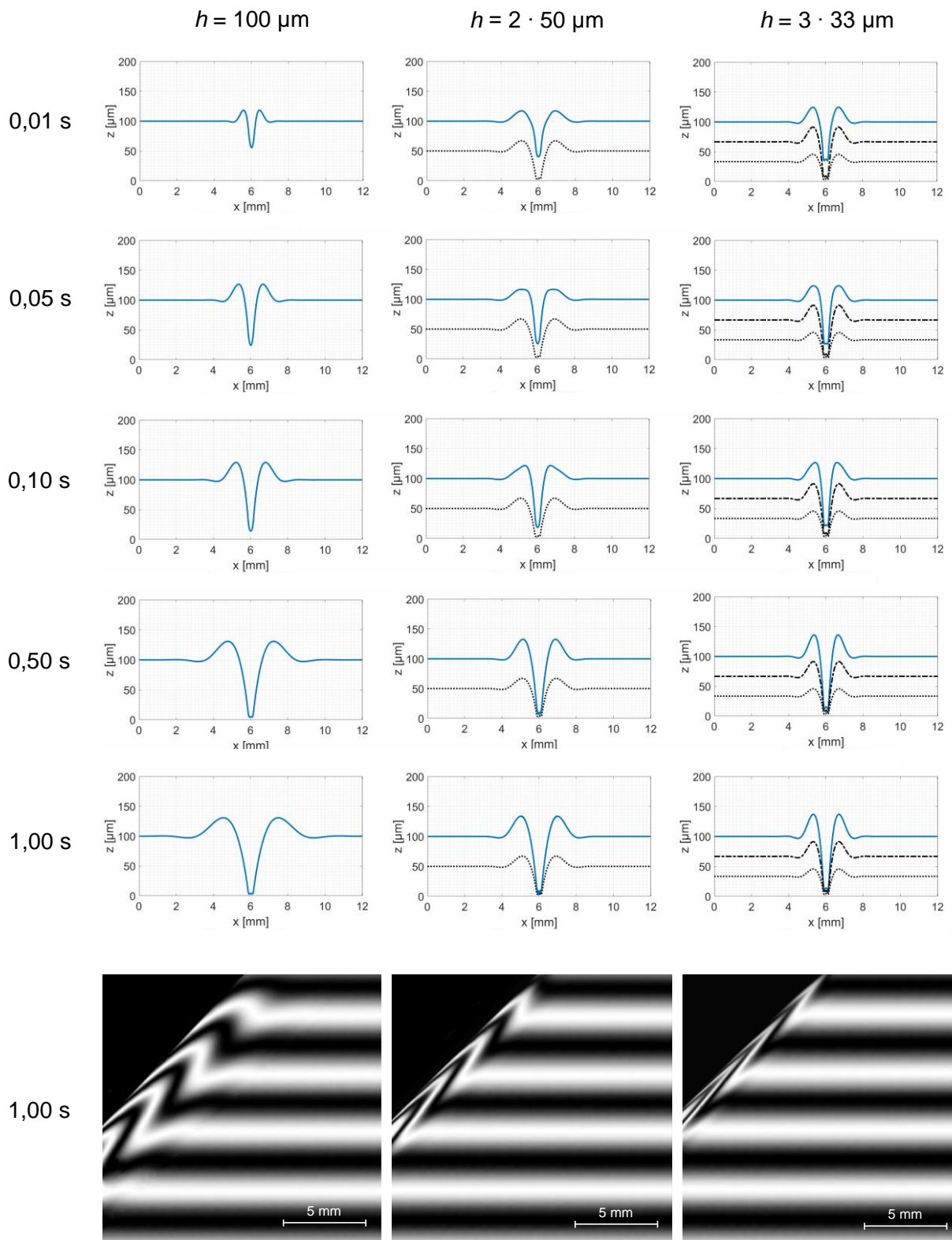


Abb. 7.50: Einfluss der Anzahl der Lackschichten auf die Fettkantenbildung an einer Substratkante und simulierte Streifenlichtprojektion auf einer der Substratflächen. Position der Kante in den Diagrammen bei  $x = 6 \text{ mm}$ ,  $r = 200 \mu\text{m}$ ,  $\eta = 0,13 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ ,  $\sigma = 25 \text{ mN/m}$ .

Abbildung 7.51 zeigt die mit dem Lubrication-Verlaufsmodell berechnete Schichtdickenverteilung an einer Substratstufe mit benachbarter Innen- und Außenkante nach 1 s Verlaufszeit, d. h. nachdem der Gleichgewichtszustand erreicht ist. Abbildung 7.52 zeigt Ausschnitte aus der Schichtdickenverteilung, die mit dem VOF-Verfahren für dieses Substrat berechnet wurde. Für markante Profilstellen sind die Schichtdickenwerte des VOF-Verfahrens und in Klammern die zugehörigen Vergleichswerte des Lubrication-Verlaufsmodells angegeben. Die Rechenzeiten lagen mit dem Lubrication-Verlaufsmodell bei einigen Sekunden bis Minuten auf einem handelsüblichen Laptop und mit dem VOF-Verfahren bei mehreren Stunden auf einem der weltweit leistungsstärksten Computer im Höchstleistungsrechenzentrum Stuttgart (HLRS).

Lubrication- und VOF-Simulationen zeigen sehr hohe Übereinstimmung, wenn der Substratkrümmungsradius groß ist, sodass auch unmittelbar auf der Kante noch eine nennenswerte Schichtdicke vorhanden bleibt (s. z. B. Abb. 7.52, oben rechts). Größere relative Abweichungen zwischen den Simulationsverfahren entstehen dann, wenn der Krümmungsradius so klein ist, dass Teile des Substrates vollständig entnetzt werden (s. z. B. Abb. 7.52, oben links). Hier betragen die Schichtdickenabweichungen der Lubrication-Simulation an den verdickten Stellen neben der Außenkante 20 % bzw. 30 % bezogen auf die Werte der VOF-Simulation.

Der Unterschied zwischen den Simulationsverfahren bei kleinen Substratkrümmungsradien lässt sich mit den Druckverhältnissen an den Filmrändern erklären: In der Lubricationtheorie wird normalerweise ein geschlossener Film ohne Kontaktlinie Luft-Lack-Substrat angenommen. Da von vollständiger Benetzung ausgegangen wird, spielt der Kontaktwinkel  $\theta$  des Lacks auf dem Substrat keine Rolle und muss im Gegensatz zum VOF-Verfahren nicht eingegeben werden. Das Filmverhalten an Außen- und Innenkanten des Bauteils stellt einen Sonderfall dar, weil der Lack hier zu sehr großen Schichtdickenunterschieden auf kleinem Raum bis hin zur Entnetzung neigt. Durch die partielle Entnetzung entsteht eine Kontaktlinie Luft-Lack-Substrat mit einem Kontaktwinkel zwischen Lack und Substrat. Neben dem Krümmungsdruck, der durch Unebenheiten der Lackoberfläche entsteht, wirkt an der Grenzlinie ein zusätzlicher Druck, der als Spaltdruck bezeichnet wird. Dieser zusätzliche Druck bewirkt, dass sich die Flüssigkeit zu hohen Wällen mit steilen Flanken zusammenzieht und so die lokalen Schichtdickenunterschiede gegenüber dem Lubrication-Verlaufsmodell vergrößert werden. Flüssigkeiten mit unterschiedlichen Kontaktwinkeln bilden einen unterschiedlich großen Spaltdruck und damit ein unterschiedliches Profil an Kanten aus. Ein Extrembeispiel für einen großen Kontaktwinkel von  $60^\circ$  ist in Abb. 7.53 dargestellt. Der Spaltdruck ist in den üblichen Lubrication-Verlaufsmodellen nicht enthalten. Um auch für sehr kleine Bauteilkrümmungsradien eine vollständige Übereinstimmung zwischen Lubricationtheorie und VOF zu erreichen, könnte das Lubrication-Kantenverlaufsmodell um ein Spaltdruckmodell erweitert werden. Ein solches Modell wurde z. B. von Eres et al. verwendet, um das Voranschreiten von Lackläufern auf zuvor unbenetztem Substrat zu simulieren [41]. Der Spaltdruck wird hier als Modifikation des Krümmungsdrucks behandelt. Als zusätzliche Lackeigenschaft müsste für diese Modellerweiterung der Kontaktwinkel vor der Simulation gemessen werden.

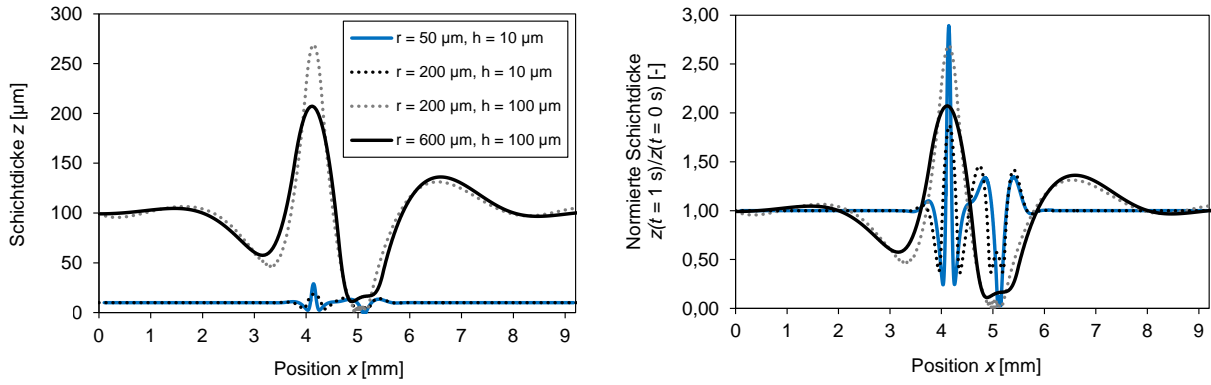


Abb. 7.51: Ergebnisse der Simulationen mit dem Lubrication-Modell für den Verlauf an einer Stufe zum Zeitpunkt  $t = 1$  s. Position der Innenkante bei  $x \approx 4$  mm, Position der Außenkanten bei  $x \approx 5$  mm,  $\eta = 0,13$  Pa·s,  $\sigma = 25$  mN/m.

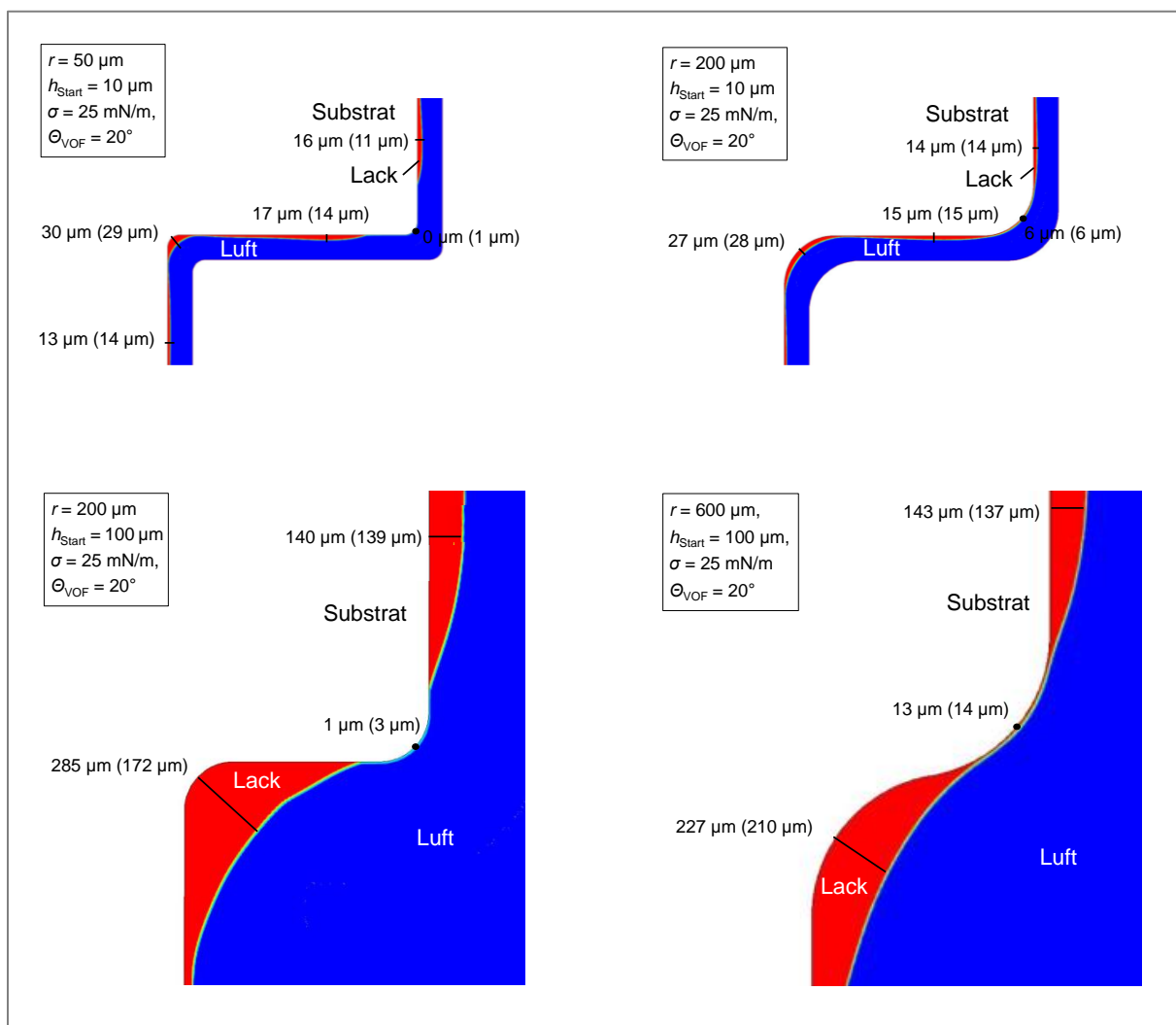


Abb. 7.52: Ergebnisse der VOF-Simulationen [96] für den Verlauf an einer Stufe zum Zeitpunkt  $t = 1$  s, in Klammern Vergleichswerte aus den Simulationen mit dem Lubrication-Modell,  $\eta = 0,13$  Pa·s,  $\sigma = 25$  mN/m.

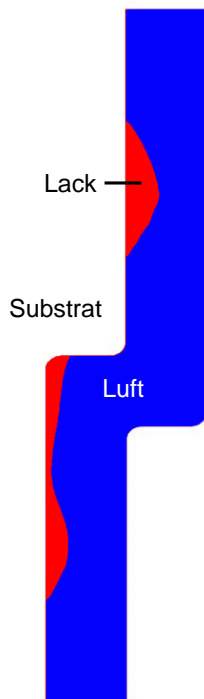


Abb. 7.53: Beispiel für eine VOF-Simulation mit einem großen Kontaktwinkel von  $60^\circ$ .

### 7.3.2 Verlauf unter Einwirkung von Oberflächenspannungsgradienten

Overdiep untersuchte den Verlauf von lösemittelhaltigen Alkydharzlacken und berichtete von einer Umkehr der anfänglichen Berge zu späteren Tälern und der anfänglichen Täler zu späteren Bergen. Er führte diese Berg-Tal-Umkehr auf die Ausbildung von lokalen Oberflächenspannungsunterschieden während des Verlaufs zurück (s. Kap. 5.4).

Overdieps Beobachtung wurde im Rahmen dieser Arbeit bei zwei newtonschen Lackbindemittellösungen in organischen Lösemitteln experimentell bestätigt: Sinusförmig strukturierte waagerechte Filme aus einem UV-härtbaren Acrylharz gelöst in Butylacetat und aus einem Melaminharz gelöst in Isopropanol zeigten unter bestimmten Bedingungen eine Berg-Tal-Umkehr (Abb. 7.54 und 7.55). Im Fall der Acrylharzlösung wurden Filme mit gleicher Anfangsschichtdicke, aber unterschiedlicher Anfangsamplitude verglichen (Abb. 7.56). Im Fall des Melaminharzes wurden Filme im Lieferzustand des Harzes, in verdünnter Form und in verdünnter Form mit zusätzlichen Verlaufsadditiven verglichen (Abb. 7.57, Tab. 7.5).

Für beide Bindemittel wurde der Verlauf mit örtlich homogenen physikalischen Eigenschaften simuliert. Das Melaminharz enthielt im Lieferzustand noch kein leichtflüchtiges organisches Lösemittel, wodurch es leicht möglich war, über einen breiten Konzentrationsbereich Melaminharz-Lösemittel-Mischungen mit definierter Zusammensetzung herzustellen und deren physikalische Eigenschaften zu messen. Diese gemessene Lösemittelkonzentrationsabhängigkeit der Eigenschaften wurde für Verlaufssimulationen mit lokal variierenden physikalischen Filmeigenschaften genutzt. Auf diese Weise konnten Simulationen mit homogenen und mit lokal variierenden Filmeigenschaften verglichen werden.

Tab. 7.5: Untersuchte Formulierungsvarianten mit Lackbindemitteln, die teilweise Berg-Tal-Umkehr zeigen

Lackbindemittel	Anteil org. Lösemittel	Additivzugabe gemäß Herstellerempfehlung	Anmerkung
Ebecryl 1200 (Allnex)	45 Gew.-% Butylacetat (bereits im Lieferzustand enthalten)		Hochmolekulares UV-härtbares Acrylharz, $M > 10\,000$ g/mol
Cymel 328 (Cytec)	0 Gew.-% im Lieferzustand  + 23 Gew.-% Isopropanol bezogen auf Gesamt Rezeptur		Melaminharz, enthält im Lieferzustand 15 Gew.-% Wasser, aber kein org. Lösemittel
	+ 23 Gew.-% Isopropanol bezogen auf Gesamt Rezeptur	+ 0,5 Gew.-% Byk 381 bezogen auf Gesamt Rezeptur	Polyacrylatverlaufsadditiv, ionisch
	+ 23 Gew.-% Isopropanol bezogen auf Gesamt Rezeptur	+ 0,3 Gew.-% Tego Glide 100 bezogen auf Gesamt Rezeptur	Polyethermodifiziertes Polysiloxan („Siliconverlaufsadditiv“)
	+ 23 Gew.-% Isopropanol bezogen auf Gesamt Rezeptur	+ 0,3 Gew.-% Tego Flow 425 bezogen auf Gesamt Rezeptur	Polyethermodifiziertes Polysiloxan („Siliconverlaufsadditiv“)

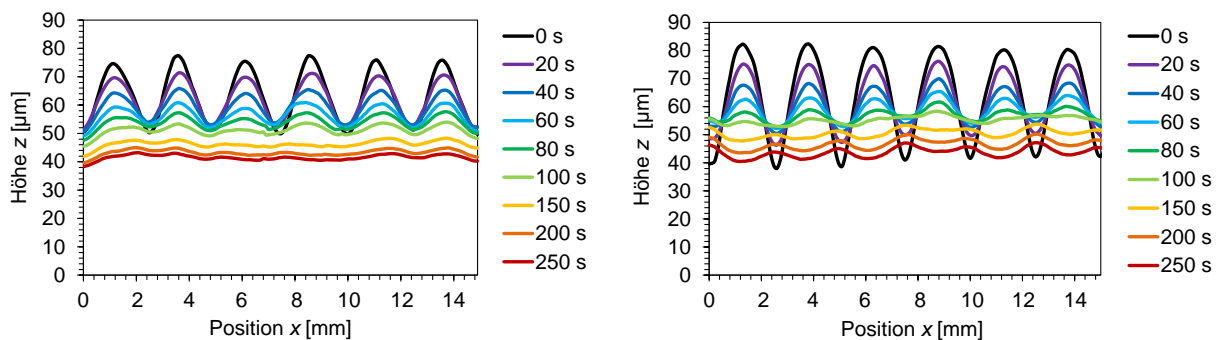
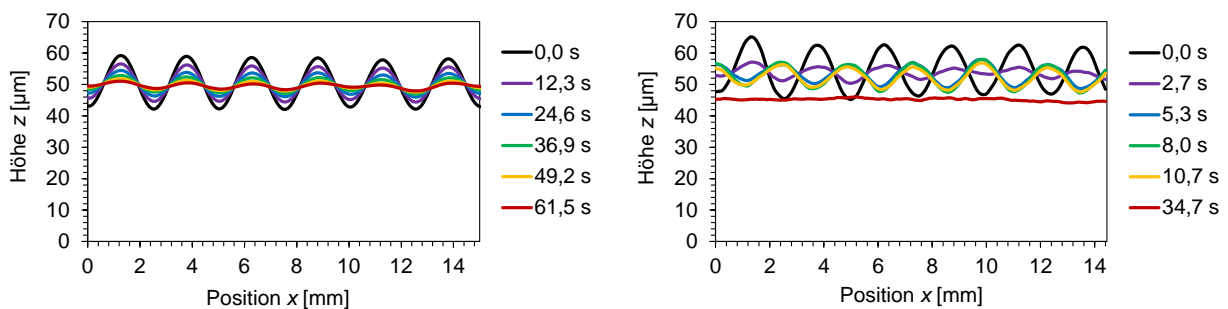
Abb. 7.54: Gemessene Profilveränderung der Filme aus der Acrylharzlösung Ebecryl 1200, links ohne Berg-Tal-Umkehr bei 13 μm Anfangsamplitude, rechts mit Berg-Tal-Umkehr bei 20 μm Anfangsamplitude.  $h_{\text{Start}} = 64$  μm,  $\lambda = 2,4$  mm.Abb. 7.55: Gemessene Profilveränderung der Filme des Melaminharzes im Lieferzustand ohne Berg-Tal-Umkehr (links) und mit Berg-Tal-Umkehr im verdünnten Zustand (rechts).  $h_{\text{Start}} \approx 50$  μm,  $\lambda = 2,4$  mm.

Tabelle 7.6 erklärt, warum gerade bei den hier untersuchten Bindemittellösungen eine Berg-Tal-Umkehr beobachtet werden konnte und warum sie im Fall der Melaminharzlösung früher auftrat und größere Höhendifferenzen erzeugte als im Fall der Acrylharzlösung. Beide Bindemittellösungen beinhalten ein leichtflüchtiges organisches Lösemittel mit einem nennenswerten Unterschied der Oberflächenspannungskoeffizienten zwischen dem reinen Bindemittel und dem reinen Lösemittel. Der Unterschied zwischen den Oberflächenspannungskoeffizienten der Bestandteile der Melaminharzlösung ist besonders groß. Gleichzeitig wird hier der Materialfluss zum Ausgleich von Konzentrations- und Oberflächenspannungsunterschieden wegen der niedrigen Viskosität wenig behindert.

Tab. 7.6: Eigenschaften der Bindemittellösungen mit Berg-Tal-Umkehr

Modellsystem	Typischer Oberflächenspannungskoeffizient der Bindemittelklasse [mN/m] [97]	Oberflächenspannungskoeffizient des Lösemittels [mN/m]	Verdunstungszahl des Lösemittels (Diethylether = 1, Wasser = 80)	Viskosität zu Trocknungsbeginn [Pa·s]	Zeitpunkt der Berg-Tal-Umkehr [s]	Maximale Amplitude nach Berg-Tal-Umkehr [µm]
Acrylharz + Butylacetat	27,4...33,6	25,5	11	4,480	110	1,6
Melaminharz + Isopropanol	34,5...45,9	21,7	11	0,167	4	4,2

Wie Abb. 7.56 zeigt, ebneten sich Filme der Acrylharzlösung mit kleiner Anfangsamplitude von 8 µm oder 13 µm ohne Berg-Tal-Umkehr ein. Bei einer hohen Startamplitude von 20 µm zeigte der Film dagegen nach 110 s eine Berg-Tal-Umkehr. Die kritische Amplitude, ab der eine Berg-Tal-Umkehr auftritt, liegt damit im Bereich  $13 \mu\text{m} < A < 20 \mu\text{m}$ , d. h. zwischen 20 und 31 Prozent der Schichtdicke. Die Verdunstung des Butylacetats während des Verlaufs war mit einer Abnahme der mittleren Schichtdicke und mit einem Viskositätsanstieg verbunden.

Für die Simulationen wurden die Viskosität der Acrylharzlösung und die mittlere Schichtdicke als zeitlich veränderlich, aber örtlich homogen angenommen. Die Oberflächenspannung wurde einmalig im Lieferzustand gemessen und als zeitlich und örtlich konstant angenommen. Bei kleinen Anfangsamplituden stimmen simulierte und gemessene Amplitudenabnahme über den gesamten Verlaufszeitraum gut überein. Bei einer hohen Startamplitude stimmen Simulation und Messung nur innerhalb der ersten Minute überein. Die darauf folgende Berg-Tal-Umkehr kann durch eine Simulation mit lokal homogenen physikalischen Eigenschaften dagegen nicht vorhergesagt werden.

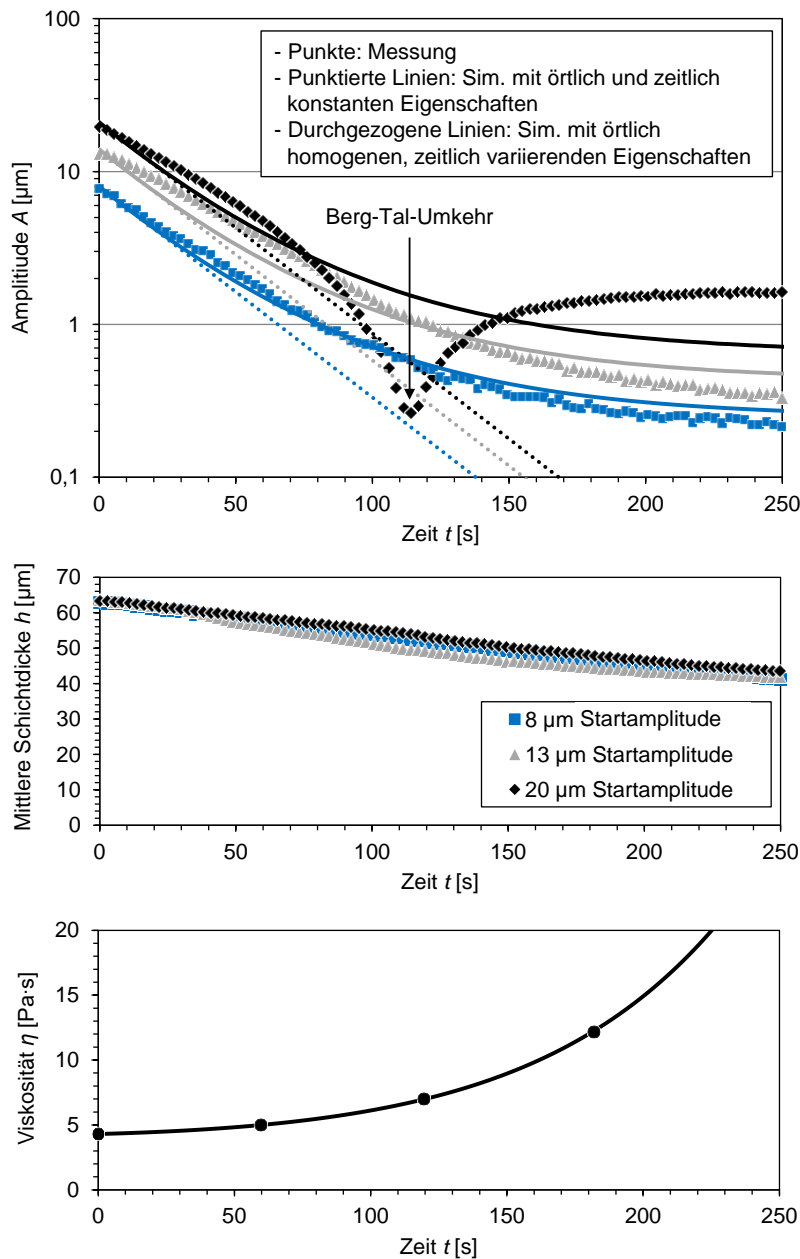


Abb. 7.56: Gemessene und simulierte Amplitudenveränderung sinusförmig strukturierter waagerechter Filme aus der Acrylharzlösung Ebecryl 1200 mit drei verschiedenen Anfangsamplituden, zugehöriger Veränderung der Schichtdicke und der an abgeschabtem Material gemessenen Scherviskosität.  $h_{\text{Start}} = 64 \mu\text{m}$ ,  $\lambda = 2,4 \text{ mm}$ ,  $\sigma = 35 \text{ mN/m}$  ( $\sigma$  für Simulationen als konstant angenommen).

Erklärt werden kann die Beobachtung, dass nur bei einer hohen Startamplitude eine Berg-Tal-Umkehr auftritt, mit der Größe der lokalen Lösemittelkonzentrationsunterschiede: Die Täler der Sinusstruktur stellen Bereiche mit niedriger Schichtdicke, die Berge Bereiche mit hoher Schichtdicke dar. Die Trocknungszeit einer Lackschicht ist stark schichtdickenabhängig. In der Regel gilt [91]:

$$t_{\text{Trocknung}} \sim h^{(2 \text{ bis } 3)} \quad (7.7)$$

Bei einer anfangs homogenen absoluten Verdunstungsgeschwindigkeit sinkt die Lösemittelkonzentration in Bereichen mit geringer Schichtdicke schneller als in Bereichen mit hoher



Schichtdicke. Bereiche mit niedriger Lösemittelkonzentration weisen einen höheren Oberflächenspannungskoeffizienten als Bereiche mit hoher Lösemittelkonzentration auf. In der Folge entsteht ein Materialfluss, dessen Triebkraft die Homogenisierung der Lösemittelkonzentrations- und Oberflächenspannungsunterschiede darstellt. Je größer die anfänglichen Höhenunterschiede zwischen Bergen und Tälern sind, desto größer können die Unterschiede der Lösemittelkonzentration bei anfangs homogener Verdunstungsgeschwindigkeit werden.

Das Melaminharz zeigte im Lieferzustand, der frei von organischem Lösemittel war, keine Berg-Tal-Umkehr. Bei Zugabe von 23 Gew.-% Isopropanol bezogen auf die Gesamtformulierung war nach ca. 4 s Verlauf eine Berg-Tal-Umkehr zu beobachten (Abb. 7.57). Die Zugabe eines Polyacrylatverlaufsadditivs zu der Lösung in Isopropanol hatte keine Auswirkung auf das Verlaufsverhalten. Wurden dagegen Siliconverlaufsadditive zu der Lösung in Isopropanol gegeben, wurde die Berg-Tal-Umkehr verhindert. Gleichzeitig verlangsamte sich die Einebnung gegenüber der verdünnten Variante ohne Siliconverlaufsadditiv.

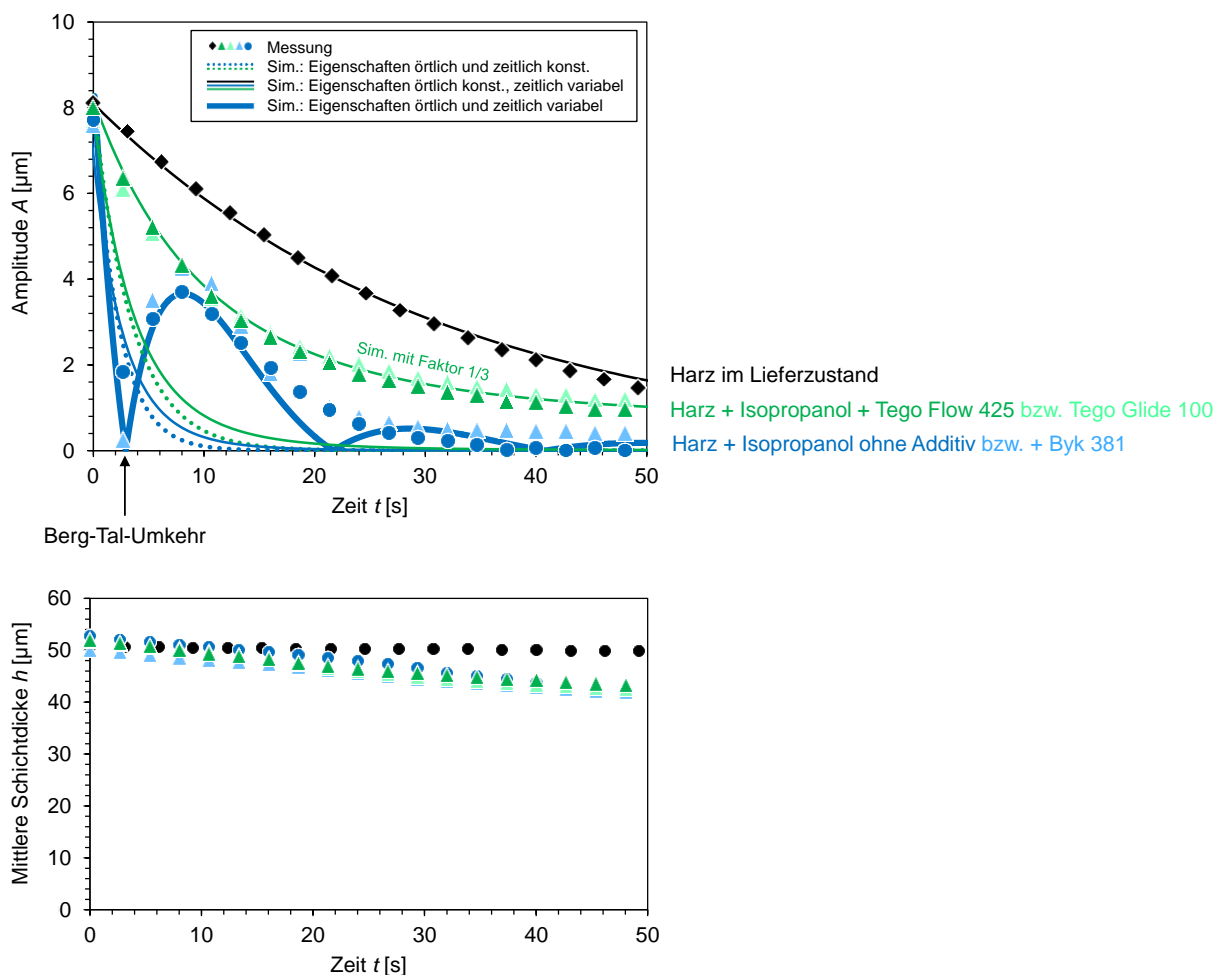


Abb. 7.57: Gemessene und berechnete Amplitudenveränderung sinusförmig strukturierter waagerechter Filme des Melaminharzes im Lieferzustand, nach Zugabe von Isopropanol sowie nach Zugabe von Isopropanol und unterschiedlichen Verlaufsadditiven (oben), gemessene Abnahme der mittleren Schichtdicke (unten).  $h_{\text{Start}} \approx 50 \mu\text{m}$ ,  $\lambda = 2,4 \text{ mm}$ .

Für die Verlaufssimulationen der Melaminharzlösung wurde die Abhängigkeit der Eigenschaften Verdunstungsgeschwindigkeit, Oberflächenspannungskoeffizient, Viskosität und Diffusionskoeffizient vom Isopropanolanteil bestimmt.

Die Verdunstungsgeschwindigkeit wurde aus dem bekannten Anfangsvolumenanteil des Isopropanols und der im Profilometer gemessenen langfristigen Abnahme der mittleren Schichtdicke bestimmt und für die Simulation in der Form

$$E = E_{\text{Start}} \cdot \varphi_{\text{Lösem.}}^{k_{\text{Verd.}}} \quad (7.8)$$

ausgedrückt.

Der bei verschiedenen Isopropanol-Konzentrationen gemessene Oberflächenspannungskoeffizient zeigte eine nichtlineare Konzentrationsabhängigkeit, die typisch für die Anreicherung der Komponente mit der geringeren Oberflächenspannung an der Oberfläche ist (Abb. 7.58, links). Für die Simulation wurde dieses Verhalten mit dem Ansatz von Szyszkowski [98]

$$\sigma = \sigma_{\text{Bindem.}} - k_{1,\text{Oberflächensp.}} \cdot \log_{10}(1 + k_{2,\text{Oberflächensp.}} \cdot \varphi_{\text{Lösem.}}) \quad (7.9)$$

beschrieben. Bei Zugabe des Polyacrylat-Verlaufsadditivs blieb diese Konzentrationsabhängigkeit weitgehend unverändert, bei Zugabe von Silicon-Additiven wurde der Oberflächenspannungskoeffizient annähernd unabhängig von der Isopropanol-Konzentration (Abb. 7.58, links).

Die Melaminharzlösung verhielt sich bei jeder getesteten Isopropanol-Konzentration newtonsch und zeigte eine exponentielle Abhängigkeit der Viskosität von der Konzentration (Abb. 7.58, rechts). Für die Simulation der isopropanolhaltigen Varianten wurde die Viskosität ausgehend von der Anfangsviskosität des Films mit

$$\eta = \eta_{\text{Start}} \cdot e^{k_{\text{Visko.}}(\varphi_{\text{Lösem.,Start}} - \varphi_{\text{Lösem.}})} \quad (7.10)$$

beschrieben.

Die Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten wurde in Anlehnung an Eres et al. [79] in der Form

$$D = D_{\text{Start}} \cdot e^{k_{\text{Visko.}}(\varphi_{\text{Lösem.}} - \varphi_{\text{Lösem.,Start}})} \quad (7.11)$$

in der Simulation beschrieben. Da nur wenige Literaturdaten für konzentrationsabhängige Diffusionskoeffizienten verfügbar sind und genaue Werte experimentell schwierig zugänglich sind, wurde auf für die Lacktrocknung typische Werte zurückgegriffen, die mit einem inversen Raman-Mikroskop aus der lokalen Konzentrationsveränderung in Lackschichten bestimmt wurden. Diese Werte liegen in der Anfangsphase der Lacktrocknung typischerweise zwischen  $10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$  und  $10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$  [91].

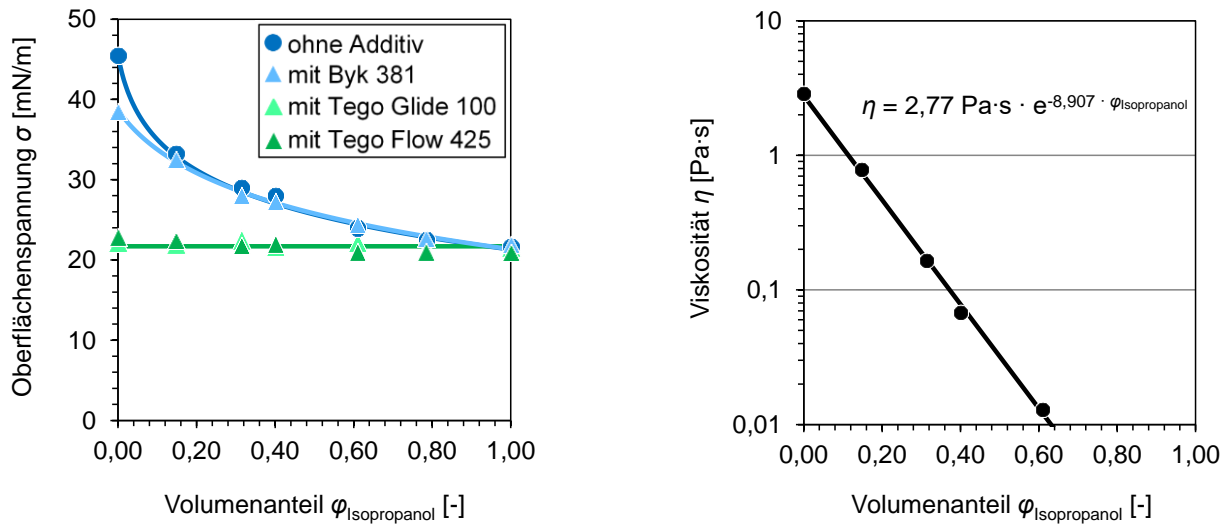


Abb. 7.58.: Abhängigkeit des Oberflächenspannungskoeffizienten und der Viskosität der Melaminharzlösung vom Isopropanol-Anteil.

Die für die Simulationsparameter gewählten Werte und ihre Bestimmungsweise werden in Tab. 7.7 zusammengefasst.

Tab. 7.7: Simulationsparameter für die Verlaufssimulation des verdünnten Melaminharzes und deren Bestimmungsweise

Parameter	Symbol	Wert	Art der Bestimmung
Anfänglicher Isopropanol-volmenanteil	$\varphi_{\text{Lösem., Start}}$	0,315	Berechnung aus der jeweiligen Einwaage und der jeweiligen Dichte des Cymel 328 und des Isopropanols*
Oberflächenspannungskoeffizient Cymel 328	$\sigma_{\text{Bindem.}}$	0,0455 N/m	Messung des statischen Oberflächenspannungskoeffizienten an Mischungen mit unterschiedlichem Isopropanol-Anteil
Oberflächenspannungskoeffizient Isopropanol	$\sigma_{\text{Lösem.}}$	0,0217 N/m	
Konstante 1 für die Konzentrationsabhängigkeit des Oberflächenspannungskoeffizienten	$k_{1, \text{Oberflächensp.}}$	0,015 N/m	
Konstante 2 für die Konzentrationsabhängigkeit des Oberflächenspannungskoeffizienten	$k_{2, \text{Oberflächensp.}}$	40	
Anfängliche Viskosität	$\eta_{\text{Start}}$	0,167 Pa·s	Messung der Scherviskosität an Mischungen mit unterschiedlichem Isopropanol-Anteil
Exponent der Konz.-Abhängigkeit der Viskosität und der Diffusion	$k_{\text{Visko.}}$	8,907	
Anfänglicher Diffusionskoeffizient	$D_{\text{Start}}$	$10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$	Typischer Wert zu Trocknungsbeginn gemäß Messungen mit inversem Raman-Mikroskop [91]
Exponent für die Konzentrationsabhängigkeit der Verdunstung	$k_{\text{Verd.}}$	0,50	Bestimmt aus der profilometrischen Messung der Schichtdickenabnahme und dem bekannten anfänglichen Isopropanol-Anteil
Anfängliche Verdunstungsgeschwindigkeit	$E_{\text{Start}}$	$3,80 \cdot 10^{-7} \text{ m/s}$	Profilometrische Messung der anfänglichen Abnahme der mittleren Schichtdicke
Dichte	$\rho$	$1090 \text{ kg/m}^3$	Berechnung aus der jeweiligen Einwaage und der jeweiligen Dichte des Cymel 328 und des Isopropanols*
Zeitpunkt der Strukturierung bezogen auf den Startzeitpunkt der Profilometermessung	$t_{\text{Start}}$	-1,9 s	Videoaufnahme der Profilometermessung
Anfängliche mittlere Schichtdicke	$h$	52 $\mu\text{m}$	Profilometer
Angenommene Amplitude zum Zeitpunkt der Strukturierung ( $t_{\text{Start}} = -1,9 \text{ s}$ )	$A$	19 $\mu\text{m}$	Führt unter den in der Simulation getesteten Startamplituden zur besten Übereinstimmung von gemessener und simulierter Amplitudenveränderung (genaue Startamplitude wegen des schnellen Verlaufs nicht messbar)
Strukturwellenlänge	$\lambda$	2,38 mm	Profilometer

\*vereinfachende Annahmen zur Dichte: kein Volumenschwund beim Mischen von Cymel 328 und Isopropanol; Wasseranteil in Cymel 328 ist im Vgl. zu Isopropanol schwerflüchtig und wird in der Simulation als Festkörper behandelt; Dichte als örtlich und zeitlich konstant angenommen, da Schichtdicke so gering ist, dass Oberflächenspannungsgradienten gegenüber Dichtegradienten dominieren (s. Kap. 5.4)

In Abb. 7.57 wird die gemessene Amplitudenveränderung der Melaminharz-Formulierungen mit Simulationen mit homogenen physikalischen Filmeigenschaften und mit Simulationen mit ortsabhängigen physikalischen Filmeigenschaften verglichen. Unter ortsabhängigen Eigenschaften ist dabei zu verstehen, dass die Lösemittelkonzentration vereinfachend über die Filmdicke gemittelt wird, sich aber in  $x$ - und  $y$ -Richtung, d. h. zwischen Bergen und Tälern, Konzentrationsgradienten und somit auch Gradienten der übrigen Eigenschaften einstellen.

Das Verlaufsverhalten des Melaminharzes im Lieferzustand ohne organisches Lösemittel wird durch eine Simulation mit örtlich und zeitlich konstanten Materialeigenschaften richtig vorhergesagt. Für die mit Isopropanol verdünnte Variante ohne wirksame Additive liefern Simulationen mit örtlich homogenen Eigenschaften eine unzureichende Vorhersage. Sie erfassen die Berg-Tal-Umkehr nicht, unabhängig davon, ob mit zeitlich konstanten oder zeitlich veränderlichen Eigenschaften gerechnet wird. Im Vergleich dazu kann die Simulation mit zeit- und ortsabhängigen Eigenschaften die Berg-Tal-Umkehr mit guter Übereinstimmung beschreiben. Für die Varianten mit Isopropanol und Silicon-Verlaufsadditiven sagt die Simulation mit zeitlich veränderlichen, aber örtlich homogenen Eigenschaften die Einebnung richtig vorher. Im Gegensatz zur Simulation des Harzes im Lieferzustand ist es für die Simulation des verdünnten Harzes mit Silicon-Verlaufsadditiv erforderlich, die erwartete Verlaufsgeschwindigkeit mit dem Faktor  $1/3$  zu multiplizieren, damit Messung und Simulation übereinstimmen (vgl. Kap. 7.2.4). Die Simulationen bieten den Vorteil, dass auch in Verlaufsexperimenten nicht zugängliche lokale Werte der Filmeigenschaften berechnet werden können. Dazu wurden die Gleichungen 7.8 bis 7.10 verwendet. Die Abbildungen 7.59 und 7.60 zeigen die Ergebnisse für das verdünnte Melaminharz zu markanten Verlaufszeitpunkten. Abbildung 7.61 zeigt zusätzlich die berechneten maximalen Unterschiede des Oberflächenspannungskoeffizienten und seinen maximalen lokalen Anstieg für jeden Zeitpunkt.

Da die Oberflächenspannung aus der über die Schichtdicke gemittelten Lösemittelkonzentration berechnet wurde, sollten die Oberflächenspannungsgradienten nicht als genaue Werte verstanden werden, erlauben aber eine Vorstellung von der Größenordnung der Gradienten. Die berechneten maximalen Unterschiede zu einem Zeitpunkt liegen in der Größenordnung  $0,01 \text{ mN/m}$ , der berechnete maximale lokale Anstieg in der Größenordnung  $100 \text{ mN/m}^2$  (Abb. 7.61). Beide erreichen ein Maximum, wenn die nach der Berg-Tal-Umkehr entstandenen Berge ihre maximale Höhe erreichen. Die Simulation legt nahe, dass bereits sehr kleine lokale Variationen des Oberflächenspannungskoeffizienten ausreichen, um die Berg-Tal-Umkehr hervorzurufen. Weil die Berg-Tal-Umkehr ohne Berücksichtigung von Dichteunterschieden simuliert werden kann, legt die Simulation außerdem nahe, dass bei der hier gemessenen Schichtdicke von  $50 \mu\text{m}$  ein annähernd reiner Marangoni-Effekt ohne Rayleigh-Bénard-Konvektion auftritt.

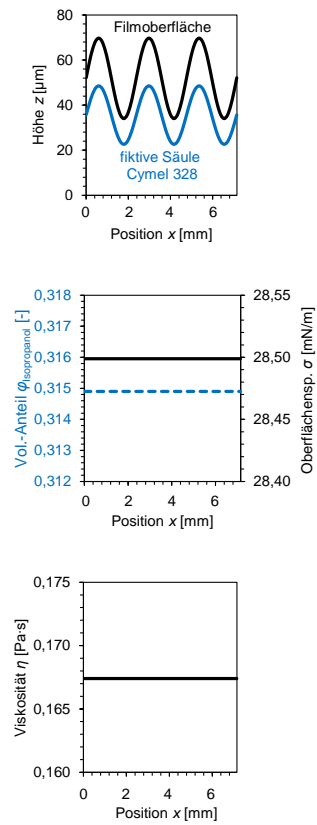


Abb. 7.59: In der Simulation vorgegebener Ausgangszustand 1,9 s vor Aufnahme des ersten Messpunktes mit dem Profilometer.

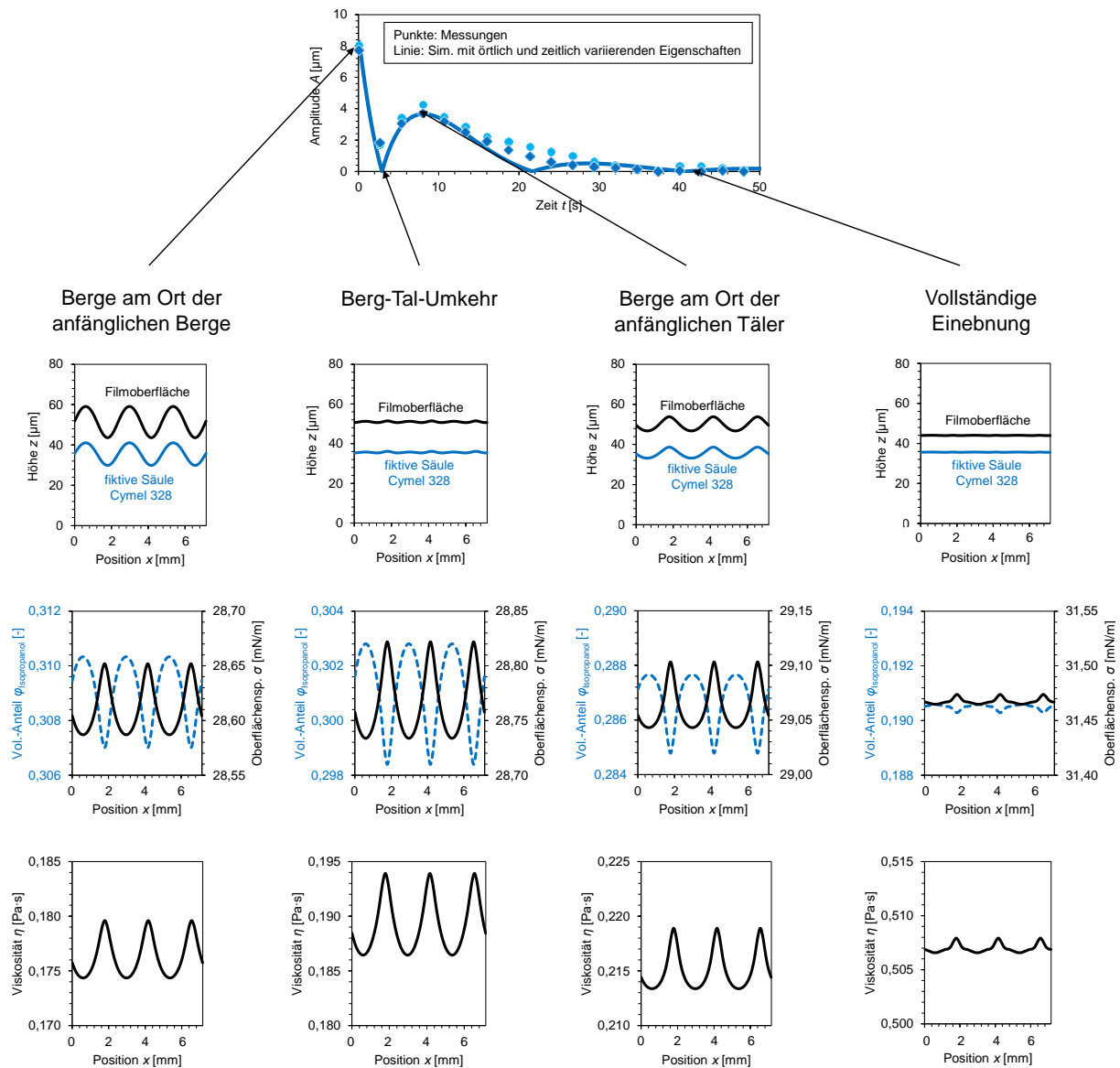


Abb. 7.60: Gemessene (Doppelbestimmung) und simulierte Amplitudenveränderung des mit Isopropanol verdünnten Melaminharzes sowie berechnete ortsabhängige Werte physikalischer Größen zu markanten Verlaufszeitpunkten.

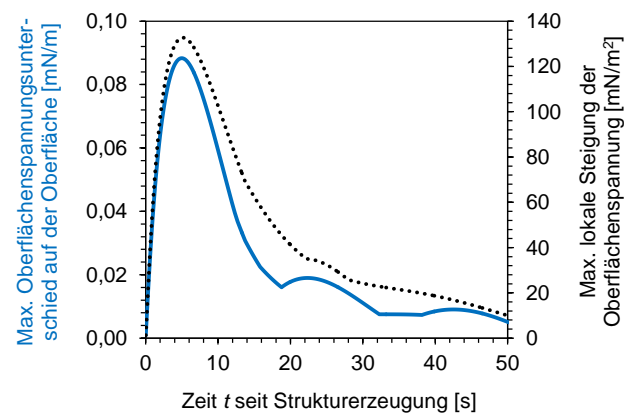


Abb. 7.61: Berechnete maximale Unterschiede des Oberflächenspannungskoeffizienten und maximale lokale Steigung des Oberflächenspannungskoeffizienten des mit Isopropanol verdünnten Melaminharzes.

Hersteller von Verlaufsadditiven heben in Produktdatenblättern häufig die Fähigkeit der Verlaufsadditive, die Oberflächenspannung des Lackes zu reduzieren, als besondere Produkteigenschaft hervor. Diese Aussage kann als irreführend bewertet werden, weil sich die Verlaufsgeschwindigkeit proportional zur Oberflächenspannung verhält, d. h. die Oberflächenspannungsreduktion lässt den Lack langsamer statt schneller verlaufen. Indem die gemessene Schichtdickenabnahme, Oberflächenspannungsmessungen bei verschiedenen Lösemittelkonzentrationen mit und ohne Verlaufsadditiv, Simulationen mit örtlich homogenen sowie mit örtlich variierenden Filmeigenschaften kombiniert wurden, kann auf die Wirkungsweise von Silicon-Verlaufsadditiven geschlossen werden. Diese besteht demnach nicht in der Verringerung der Oberflächenspannung, sondern in der Verringerung von Oberflächenspannungsgradienten. Hypothesen, nach denen manche Verlaufsadditive die Verdunstung verlangsamen und so die Viskosität lange niedrig halten [99], bestätigen sich für die hier untersuchten Formulierungen nicht.

Die Kenntnis des genauen Diffusionskoeffizienten und seiner Konzentrationsabhängigkeit ist im hier gezeigten Beispiel nicht nötig, da sich die simulierte Amplitudenveränderung stets ähnlich verhält, solange sich der Diffusionskoeffizient in dem für die Anfangszeit der Lacktrocknung typischen Bereich von  $10^{-10}$  m<sup>2</sup>/s bis  $10^{-12}$  m<sup>2</sup>/s bewegt.

Der Vergleich zwischen der Acrylharzlösung und der Melaminharzlösung macht deutlich, dass eine Berg-Tal-Umkehr in einem weiten Zeitraum von Sekunden bis Minuten stattfinden kann. Oberflächenspannungsgradienten können sowohl einebnungsbehindernd wie im Fall der Acrylharzlösung als auch einebnungsfördernd wie im Fall der Melaminharzlösung wirken (vgl. Abb. 7.56 und Abb. 7.57). Diese Beobachtung legt nahe, Oberflächenspannungsgradienten für die Verlaufsoptimierung bewusst hervorzurufen, indem auf Verlaufsadditive verzichtet und Rohstoffe mit großem Oberflächenspannungsunterschied ausgewählt werden.

Wie aus Abb. 7.57 hervorgeht, kann das Auftreten oder Nichtauftreten der Berg-Tal-Umkehr selbst mit vereinfachten Simulationen, in denen die Lösemittelkonzentration über die Schichtdicke gemittelt wird, vorhergesagt werden. Für die industrielle Praxis erscheint dieses Vorgehen dennoch nicht sinnvoll, da die benötigten lösemittelkonzentrationsabhängigen Materialdaten nur mit großem experimentellem Aufwand zugänglich sind. Es kann jedoch davon ausgegangen werden, dass die Berg-Tal-Umkehr durch Oberflächenspannungsgradienten in der Praxis eine untergeordnete Rolle spielt. Dafür spricht, dass in der Praxis leichtflüchtige Lösemittel meist nur einen Anteil an einem Gemisch aus Lösemitteln unterschiedlicher Flüchtigkeit ausmachen und die Trocknung somit homogener als in den hier untersuchten Modellsystemen ablaufen kann. Daneben beinhalten die meisten kommerziell erhältlichen Lackformulierungen oberflächenaktive Verlaufsadditive. Die Tatsache, dass eine Berg-Tal-Umkehr bei keinem der kommerziell erhältlichen Lacke in dieser Arbeit beobachtet wurde, bestätigt diese in der Praxis untergeordnete Rolle der Oberflächenspannungsgradienten.



### 7.3.3 Verlauf unter Einwirkung einer Schubspannung auf der Filmoberfläche

Während der Lackapplikation und -trocknung ist der Lack veränderlichen Luftströmungsverhältnissen ausgesetzt. Die Luftströmung verursacht eine Schubspannung auf der freien Filmoberfläche, die den Verlauf beeinflussen kann. Die Sinkluft innerhalb einer Lackierkabine strömt laminar und mit einer niedrigen Geschwindigkeit. Turbulente Strömungen mit hoher Geschwindigkeit treten auf der Filmoberfläche durch das Überfahren der Fläche mit einem luftunterstützten Zerstäuber und durch das Anblasen mit Warmluftdüsen während der Lacktrocknung auf. Die in der Automobilindustrie häufige Beobachtung, dass senkrecht lackierte Flächen eine stärkere Welligkeit aufweisen als waagerechte, ist laut Wieland weniger auf den Neigungswinkel der Fläche, sondern vielmehr auf unterschiedliche Luftströmungsverhältnisse auf diesen Flächen zurückzuführen (s. Kap. 5.3) [48]. Im Folgenden soll analysiert werden, ob die Luftströmung tatsächlich einen größeren Einfluss als die Substratneigung auf den Verlauf haben kann. Es wurde auf vorhandene Strömungssimulationen mit dem kommerziellen Simulationsprogramm ANSYS Fluent (Finite-Volumen-Methode) zurückgegriffen, um eine Vorstellung von der Größenordnung der Wandschubspannung auf einer luftüberströmten Fläche zu erhalten [43]. Mit einem in dieser Arbeit entwickelten Simulationsprogramm wurden Verlaufssimulationen mit und ohne Schubspannung bei senkrechter und waagerechter Substratposition durchgeführt. Die Simulationsergebnisse wurden qualitativ mit experimentellen Ergebnissen Wiggers [47] verglichen.

Es lagen Wandschubspannungsdaten aus ANSYS Fluent für zwei Strömungsszenarien vor:

- laminare Luftströmung parallel zu einer ebenen Objektoberfläche mit unterschiedlichen getesteten mittleren Strömungsgeschwindigkeiten
- turbulente Luftströmung zwischen einem Hochrotationszerstäuber und einer senkrecht dazu ausgerichteten Objektoberfläche bei produktionsstypischen Zerstäubereinstellungen (Lackierabstand 18 cm, gerader Lenkluftvolumenstrom 400 NI/min, schräger Lenkluftvolumenstrom 200 NI/min, Drehzahl 10000 min<sup>-1</sup>)

Die beiden Strömungsszenarien liefern deutlich unterschiedliche Wandschubspannungen (vgl. Abb. 7.62 und 7.63). Für die laminare Strömung liegen die Werte bei allen getesteten mittleren Luftgeschwindigkeiten weit unterhalb 1 Pa. Bei einer mittleren Strömungsgeschwindigkeit von 0,3 m/s, wie sie typisch für die laminare Lackierkabinensinkluft in der Automobilindustrie ist, wird die Schubspannung mit  $3 \cdot 10^{-5}$  Pa vernachlässigbar klein. Es kann deshalb davon ausgegangen werden, dass die Kabinensinkluft keinen Einfluss auf den Verlauf hat. Die turbulente Strömung in der Zerstäubungssimulation erreicht unmittelbar über der Objektoberfläche Luftgeschwindigkeiten zwischen 5 m/s und 20 m/s. Diese Luftströmung erzeugt laut Simulation eine Wandschubspannung, die überall im gezeigten Ausschnitt in der Größenordnung von mehreren Pascal liegt und einen Maximalwert von 7 Pa erreicht.

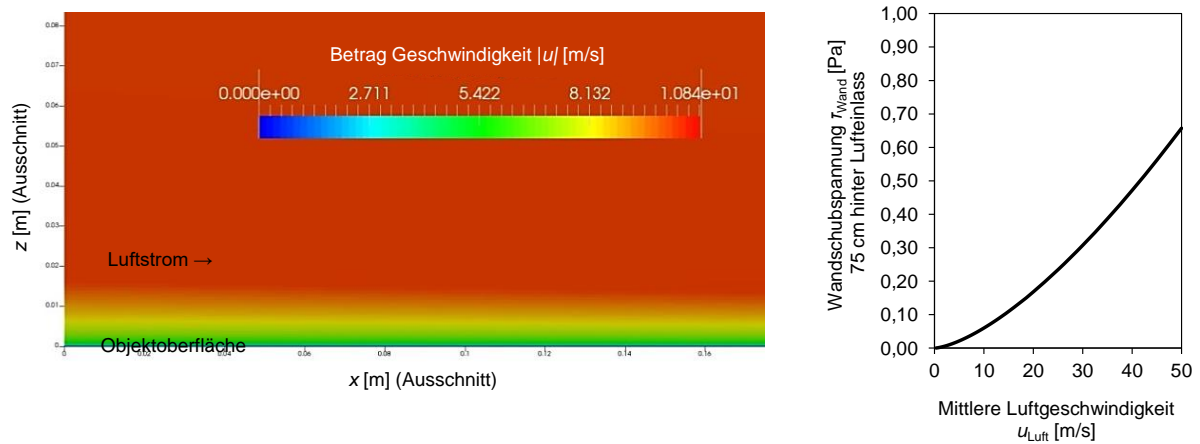


Abb. 7.62: Mit ANSYS Fluent simulierte laminare Strömung parallel zu einer Objektoberfläche und die von ihr verursachte Wandschubspannung bei verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten [43].

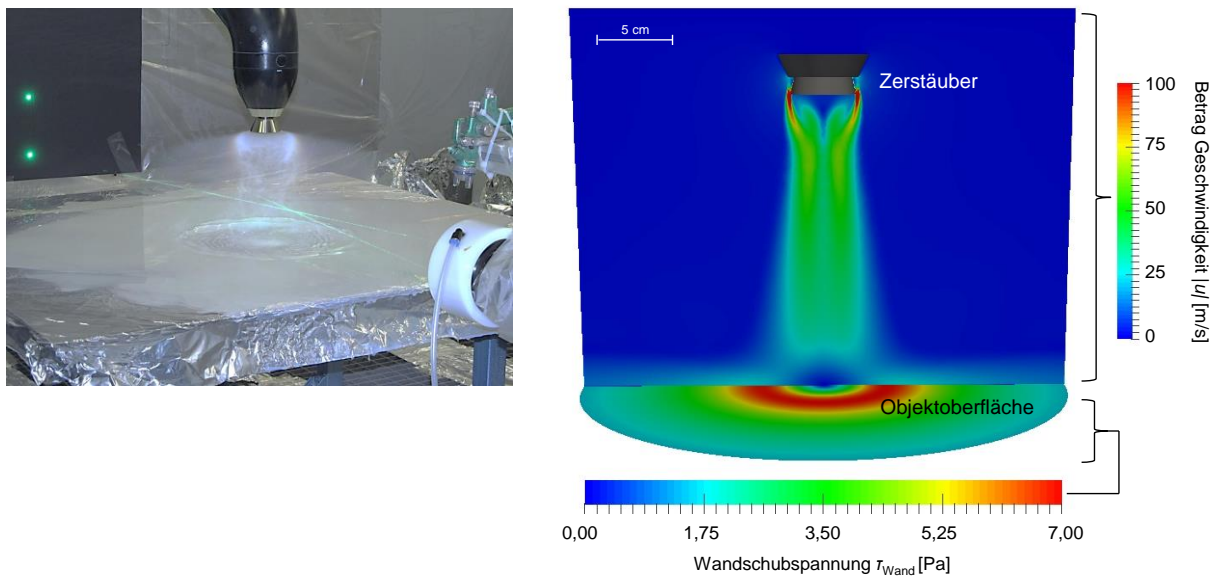


Abb. 7.63: Beispiel für einen Hochrotationszerstäuber, unter dem die Luftströmung einen Lackfilm „wegbläst“ (links), mit ANSYS Fluent simulierte Strömung unter einem Hochrotationszerstäuber und die von ihr verursachte Wandschubspannung auf einem überströmten Objekt (rechts) [43].

Basierend auf der Zerstäubersimulation wurden für die Verlaufssimulationen 5 Pa als Schubspannung auf der Filmoberfläche gewählt. Die Luftgeschwindigkeit kann bei der Lacktrocknung mit Weitwurfdüsen in der Automobilindustrie bis zu 15 m/s betragen [48]. Eine Schubspannung von 5 Pa wird deshalb auch für die Trocknung mit Weitwurfdüsen als realistischer Wert betrachtet.

Es wurden folgende weitere Parameter angenommen: Schichtdicke  $h = 100 \mu\text{m}$ , newtonsches Fließverhalten mit Viskosität  $\eta = 100 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  (typische Größenordnung für thixotrope Lacke, die einige Sekunden nach Applikation von der Luftströmung einer benachbarten Zerstäuberbahn erfasst werden oder die bereits über mehrere Minuten Lösemittel abgegeben haben und durch erhöhte Temperatur im Ofen wieder fließfähig werden), Oberflächenspannung  $\sigma = 25 \text{ mN/m}$ . Wenn Luftströmung und Schwerkraft gleichzeitig auftreten, wirken sie wie in den Experimenten Wiggers in unterschiedlichen Richtungen. In den Simulationen wurden erstens idealisierte Fälle mit welligem Lackfilm auf glattem Substrat oder glattem Lackfilm auf welligem Sub-

strat und zweitens produktionsnahe Fälle mit welligem Lackfilm auf welligem Substrat betrachtet (Welligkeitswerte s. Abb. 7.64).

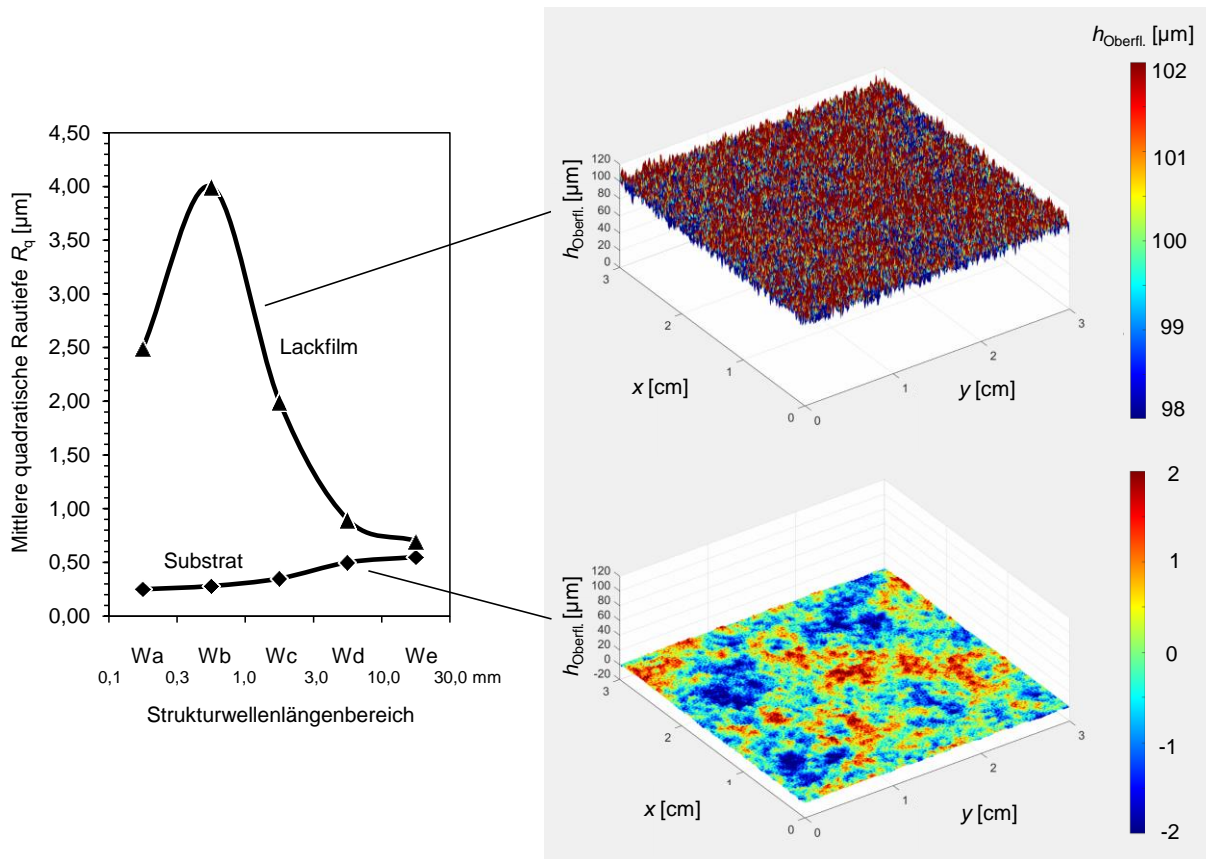


Abb. 7.64: Strukturen des welligen Lackausgangsgebirges und des welligen Substrates. Substratwerte angelehnt an Messungen [100, 101], das Lackausgangsgebirge entstammt der Simulation der Tropfenüberlagerung aus Abb. 7.2.

Abbildung 7.65 zeigt den Einfluss einer starken Luftströmung auf die Entwicklung der Welligkeitswerte unter idealisierten Bedingungen: Verläuft ein welliger Film auf einem idealglatten horizontalen Substrat, verschiebt die Luftströmung die Struktur insgesamt in Strömungsrichtung, beeinflusst die Entwicklung der Welligkeitswerte gegenüber der Variante ohne Luftströmung jedoch kaum (vgl. Abb. 7.65 (a) und (b)). Ist das Substrat wellig, bewirkt die Luftströmung, dass sich selbst auf einem anfangs idealglatten Lackfilm eine Struktur ausbildet (Abb. 7.65 (c)). Diese luftströmungsbedingte Untergrundabbildung auf der Filmoberfläche kann die schwerkraftbedingte Untergrundabbildung eines ablaufenden Films übertreffen (vgl. Abb. 7.65 (c) und (d)).

Abbildung 7.66 zeigt den Einfluss der Luftströmung auf die Entwicklung der Welligkeitswerte für produktionsnahe Bedingungen mit einem welligem Lackfilm auf einem welligem Substrat. Für zwei der vier Parametersätze zeigen Abb. 7.67 exemplarisch die zugehörige Veränderung der Topografie in Schrägsicht sowie Abb. 7.68 für alle vier Parametersätze eine simulierte Streifenlichtprojektion. Ohne Luftströmung verschiebt die Schwerkraft im vertikalen Fall die Topografie insgesamt um ca. 1,5 mm in 10 min und verlangsamt die Einebnung geringfügig (vgl. Abb. 7.66 (a) und (b)). Dies führt zwar beim Vergleich von horizontalen und

vertikalen Flächen z. B. nach 10 min zu einem Unterschied in den Welligkeitswerten von 13 % im Wd-Bereich und 21 % im Wc- und We-Bereich, doch sind diese Unterschiede noch so klein, dass das Auge horizontale und vertikale Flächen als einheitlich wahrnimmt (s. Abb. 7.68, simulierte Streifenlichtprojektion auf der linken Seite). Eine starke Luftströmung bewirkt auch hier, dass sich die Topografie insgesamt in Strömungsrichtung verschiebt und die Substratstruktur teilweise an die Filmoberfläche übertragen wird. So übersteigen die Welligkeitswerte einer horizontalen luftüberströmten Fläche die Welligkeitswerte einer vertikalen Fläche ohne Luftströmung nach 10 min um 55 % im Wc-Bereich, 34 % im Wd- und 15 % im We-Bereich. Gemäß den Simulationen entscheidet weniger die Substratausrichtung horizontal/vertikal über visuell relevante Unterschiede zwischen einzelnen Flächen, sondern vielmehr die Luftführung während des Verlaufs. Wie in den Experimenten Wiggers verstärkt die Luftströmung in den Simulationen sowohl lang- als auch kurzwellige Strukturen und lässt die Oberfläche so besonders unruhig wirken (vgl. Abb. 7.68, rechte und linke Seite).

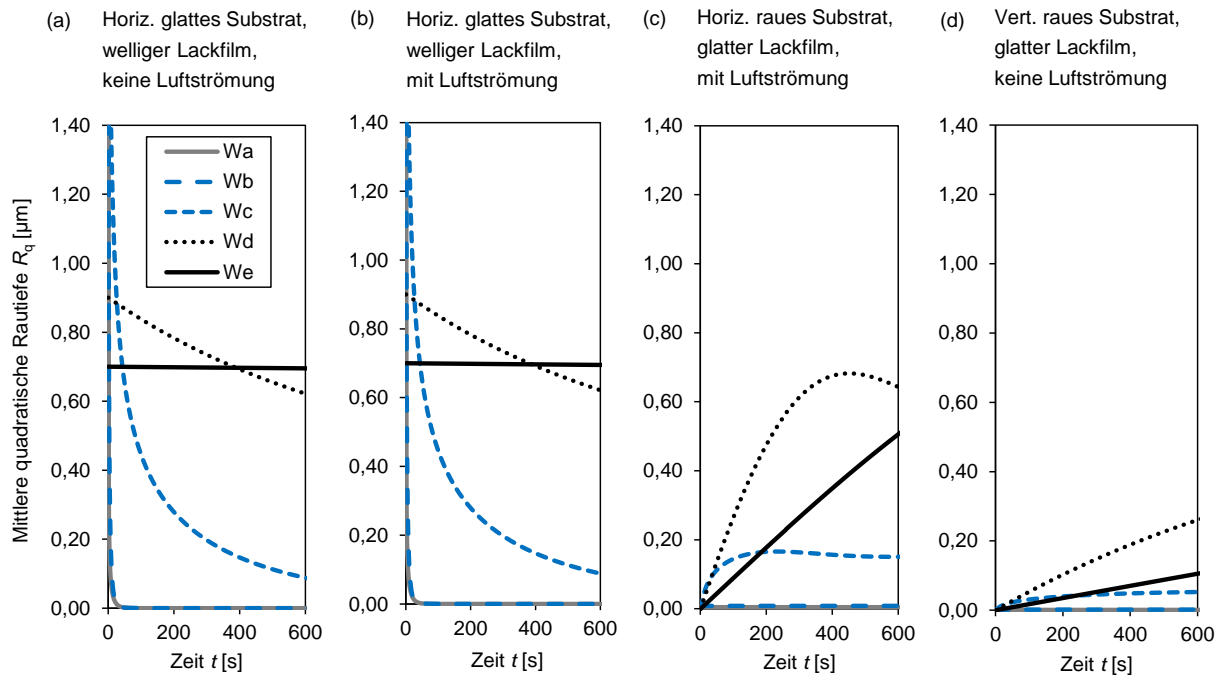


Abb. 7.65: Einfluss einer starken Luftströmung auf die Entwicklung der Welligkeit in verschiedenen Strukturwellenlängenbereichen unter idealisierten Bedingungen.

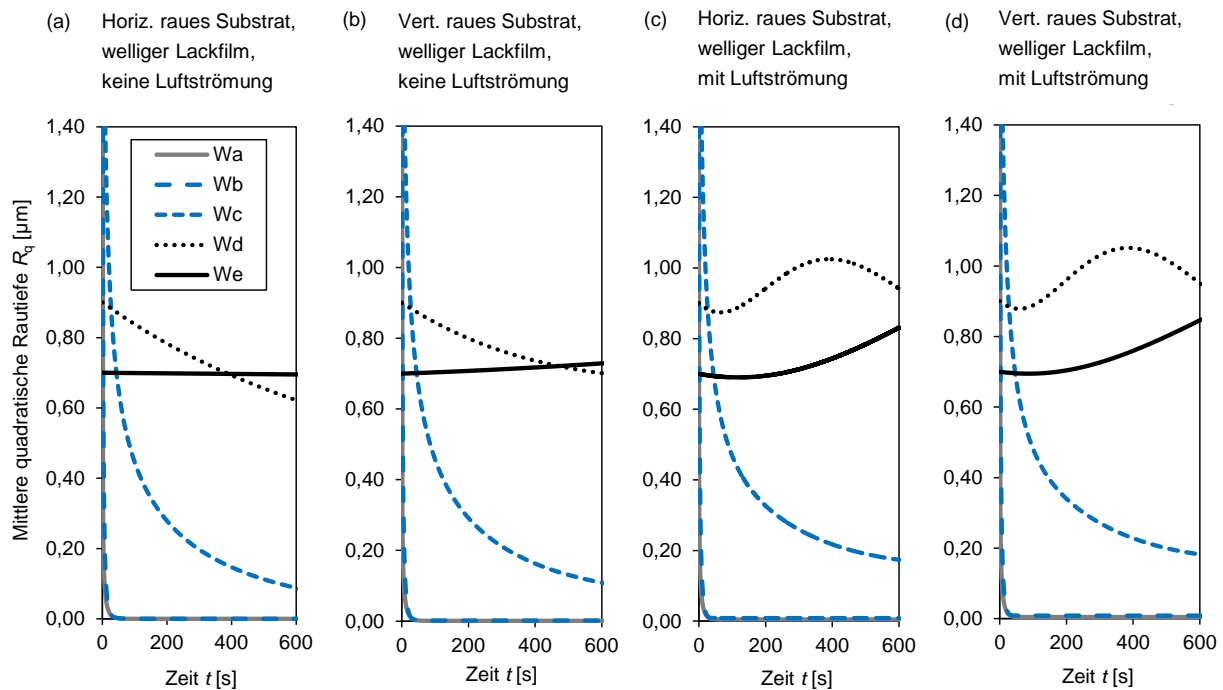


Abb. 7.66: Einfluss einer starken Luftströmung auf die Entwicklung der Welligkeit in verschiedenen Strukturwellenlängenbereichen unter produktionstypischen Bedingungen.

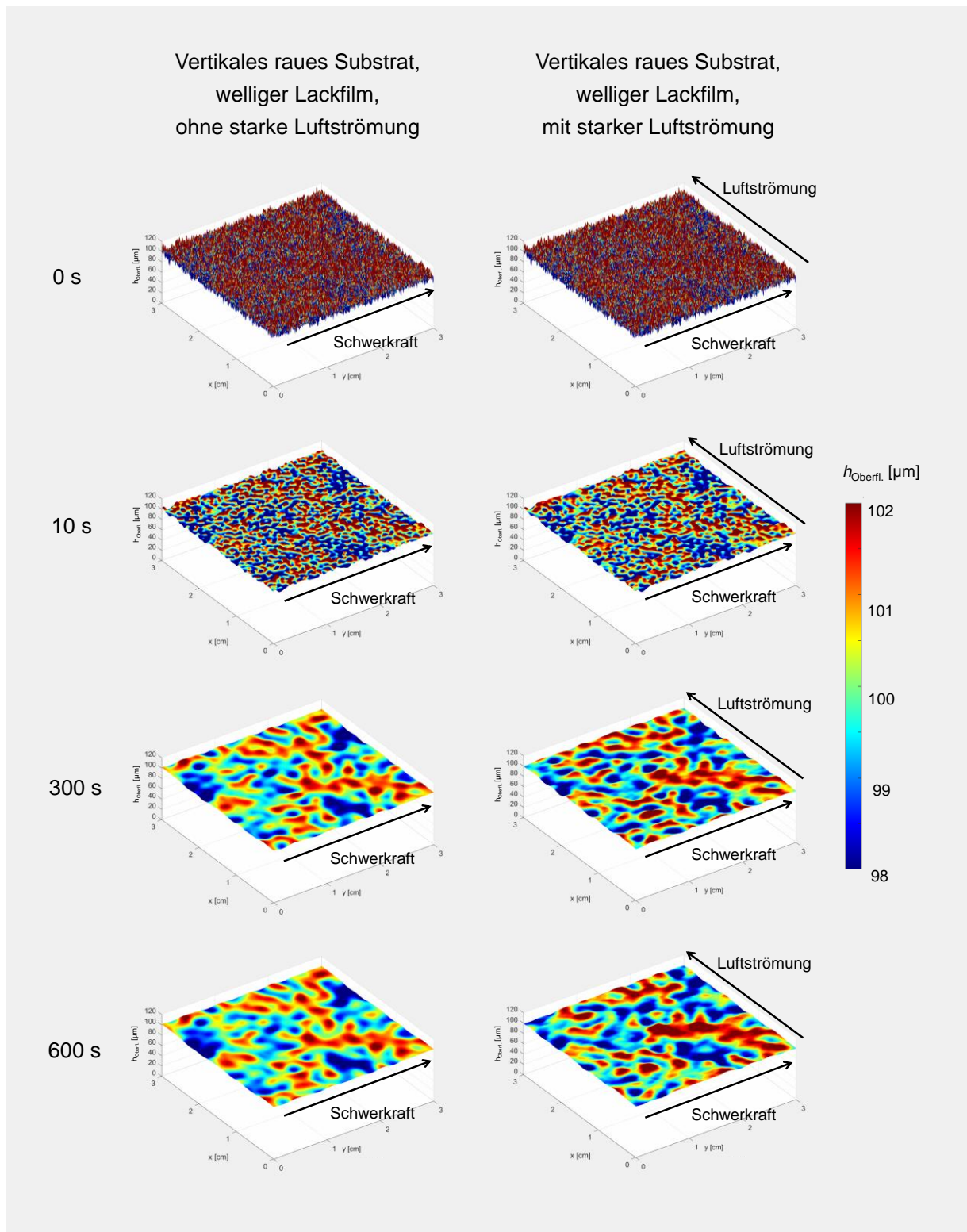


Abb. 7.67: Simulierte Topografieänderung bei Abläufen an einem senkrechten welligen Substrat mit und ohne Luftströmung.

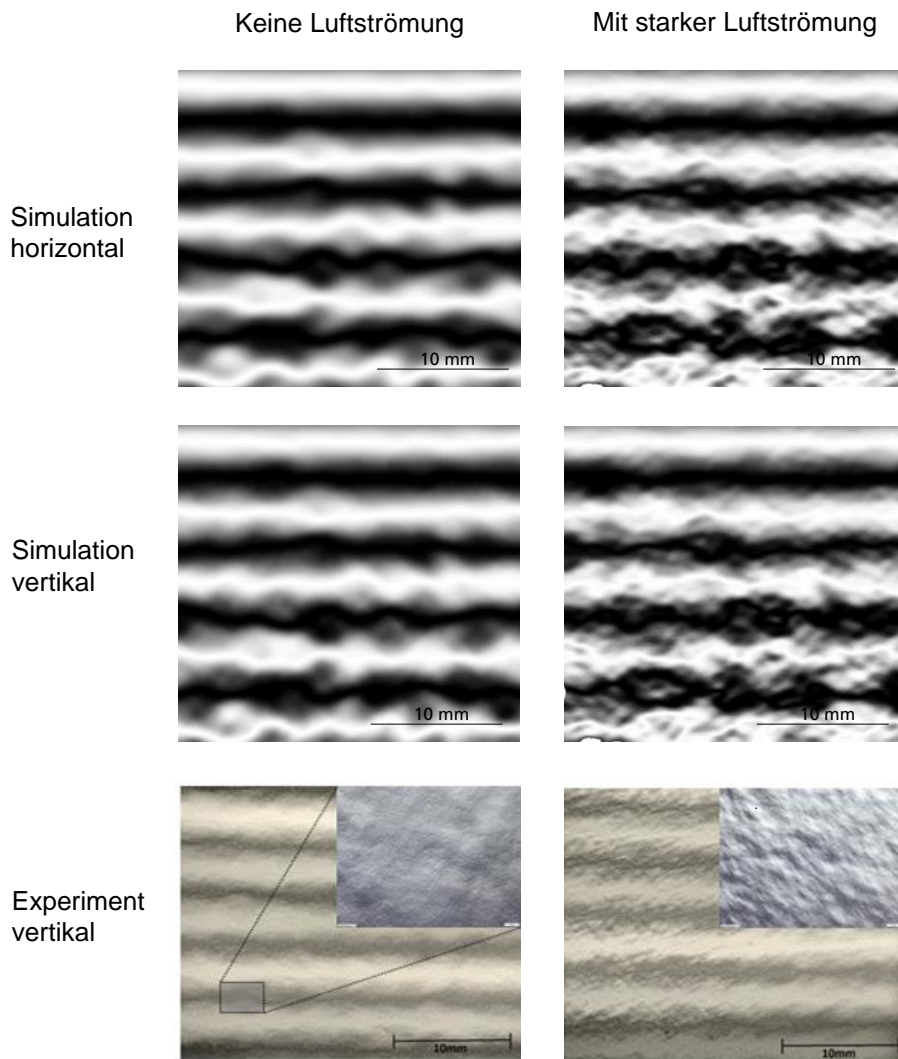


Abb. 7.68: Simulierte Streifenlichtprojektion nach 10 min simuliertem Verlauf eines welligen Filmes auf welligem Substrat mit und ohne Luftströmung, qualitativer Vergleich mit den Experimenten Wiggers [47].

Ähnlich wie das Ablaufen bewirkt die Luftströmung, dass sich die Untergrundstruktur auf die Lackoberfläche überträgt. Wird für den Lack eine Dichte von  $1000 \text{ kg/m}^3$  angenommen, entspricht eine luftströmungsbedingte Schubspannung von 5 Pa an der Lackoberfläche der maximalen schwerkraftbedingten Schubspannung in einem  $510 \mu\text{m}$  dicken ablaufenden Film (zum Vergleich: automobiltypische Nassschichtdicke nur  $100 \mu\text{m}$ ).

Die Simulationsergebnisse bestätigen die Behauptung, dass die Luftführung einen größeren Einfluss als die Substratneigung auf das Verlaufsergebnis haben kann. Wiggers Folgerung aus experimentellen Beobachtungen, dass es vermieden werden sollte, den Lackfilm direkt mit Luftdüsen anzublasen, erscheint begründet. Die Simulationen rechtfertigen die Einführung spezieller Trocknergeometrien in der Automobilindustrie, die die Karosserien von der Innenseite her anblasen und auf diese Weise verhindern, dass der Lackfilm auf der Außenseite einer starken Luftströmung ausgesetzt wird.

## 8 Zusammenfassung

Der Begriff „Verlauf“ beschreibt die Eigenschaft von Lackfilmen, Unebenheiten, die durch Lacktropfenüberlagerung, Pinselstriche usw. entstanden sind, nach der Applikation selbstständig auszugleichen. Bisher galt ein Zusammenhang zwischen den Lackeigenschaften und dem Verlaufsverhalten bei handelsüblichen Lacken als nicht herstellbar. Obwohl Lackhersteller und -verarbeiter zunehmend versuchen, durch Digitalisierung und Automatisierung ihre Wettbewerbsfähigkeit zu erhöhen, ist die Verlaufsoptimierung noch immer ein personal-, zeit-, energie- und kostenaufwändiger Teil der Lackentwicklung, der rein auf Lackierversuche setzt.

Die vorliegende Arbeit sollte Lackherstellern und -verarbeitern durch Computerunterstützung die Aufgabe erleichtern, Lackfilme mit der angestrebten Oberflächenstruktur zu erzeugen. Ausgangspunkt war ein im Rahmen der Doktorarbeit von Christian Hager entstandenes Matlab-Simulationsprogramm mit folgenden Einsatzmöglichkeiten:

- Entstehung des Ausgangsgebirges bei der Spritzapplikation aus gleich großen Tropfen
- Substratoberfläche glatt oder strukturiert; waagrecht oder mit konstantem Winkel geneigt
- Verlauf einfacher newtonscher Flüssigkeiten unter dem Einfluss von Oberflächenspannung, Schwerkraft und Verdunstung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden Hagers Programm erweitert sowie mehrere Programme von Grund auf neu in Matlab und Python geschrieben. Im Vergleich zur Vorgängerarbeit können so zusätzlich folgende Fälle simuliert werden:

- Verlauf von handelsüblichen Lacken mit komplexem Fließverhalten, z. B. thixotrope viskoelastische Lacke
- Entstehung des Ausgangsgebirges bei der Spritzapplikation aus Tropfen mit realistischer Tropfengrößenverteilung
- Parallelisierung von Simulationsaufgaben und automatische Auflösungsanpassung
- Verlauf mit Oberflächenspannungsgradienten (Marangoni-Effekt)
- Verlauf mit Schubspannung auf der Filmoberfläche, z. B. aufgrund einer Luftströmung
- Substratdrehung während des Verlaufs
- Verlauf von Mehrschichtsystemen (Lacke mit Haut oder niedrigviskoser Klarlack auf hochviskosem Basislack)
- Verlauf an Kanten, z. B. Fettkantenbildung
- Simulierte Streifenlichtprojektion zur virtuellen Nachbildung des visuellen Eindrucks der simulierten Topografie

Im Gegensatz zu älteren Arbeiten auf dem Gebiet des Verlaufs wurden durchgehend simuliertes und gemessenes Verlaufsverhalten verglichen. Der Vergleich wurde genutzt, um die verwendeten Verlaufsmodelle zu validieren und bei Bedarf anzupassen. Da sich in den Simulationen im Gegensatz zu realen Verlaufsexperimenten einzelne physikalische Größen an- und



ausschalten lassen, konnte mit den Simulationen zudem sichtbar gemacht werden, wie groß der Einfluss der einzelnen Filmeigenschaften auf das gemessene Verlaufsverhalten ist.

Mit einfachen newtonschen Modellflüssigkeiten wurde zuerst der Einfluss der geometrischen Eigenschaften Schichtdicke  $h$  und Strukturwellenlänge  $\lambda$  sowie der Lackeigenschaften Viskosität  $\eta$  und Oberflächenspannung  $\sigma$  auf den Verlauf aufgezeigt. Für die Verlaufsgeschwindigkeit sinusförmig strukturierter Filme bestätigte sich die von Orchard in den 60er Jahren hergeleitete Beziehung  $v_{\text{Verlauf}} \sim (h^3 \sigma) / (\lambda^4 \eta)$ . Mittels numerischer Simulationen konnte auch der Verlauf realistischer unregelmäßiger Topografien richtig vorhergesagt werden. Durch diese Übereinstimmung von Messung und Simulation war gleichzeitig nachgewiesen, dass die gewählte experimentelle Art der Verlaufsmessung geeignet ist, um Verlaufsmodelle auf ihre Richtigkeit hin zu prüfen.

Im Gegensatz zu den newtonschen Modellflüssigkeiten ohne Verdunstung, die sich stets vollständig eibnen, kann der Verlauf newtonscher lösemittelhaltiger Lacke durch den verdunstungsbedingten Viskositätsanstieg zum Stillstand kommen, bevor sich der Film vollständig eibnen kann. In früheren Arbeiten wurde gewöhnlich ein einfacher exponentieller Anstieg der Viskosität während des Verlaufs angenommen. In dieser Arbeit wurde hingegen die Bedeutung unterschiedlicher Trocknungsphasen für den zeitlichen Viskositätsanstieg während des Verlaufs deutlich. Die Trocknungsphasen unterscheiden sich darin, ob die Verdunstungsgeschwindigkeit durch die Lösemitteldiffusion im Film oder den Lösemittelabtransport über die Luft bestimmt wird. Sobald unterschiedliche Trocknungsphasen auftreten, muss für eine richtige Verlaufsvorhersage der unterschiedlich schnelle Viskositätsanstieg in den verschiedenen Trocknungsphasen in der Simulation berücksichtigt werden. Neben dem Viskositätsanstieg muss bei schnell abdunstenden Lacken auch der Schrumpf in die Simulation einbezogen werden. Eine Oberflächenspannungsänderung während des Verlaufs konnte zwar nachgewiesen werden, wirkt sich im Vergleich zu anderen Einflussgrößen aber kaum auf die Verlaufsgeschwindigkeit aus (Oberflächenspannungsänderung innerhalb einer Größenordnung um wenige mN/m, zum Vergleich: Viskositätsänderung um ca. sieben Größenordnungen möglich). Für Verlaufssimulationen genügt es deshalb, die Oberflächenspannung einmalig im Lieferzustand zu messen und als zeitlich konstant anzunehmen.

Die meisten handelsüblichen Lacke zeigen ein nichtnewtonsches Fließverhalten. Meist handelt es sich um thixotrope Lacke, deren Mikrostruktur während der Applikation zerschert wird und sich während des Verlaufs wieder erholen kann. Dieser Wiederaufbau der Mikrostruktur bewirkt eine zeitabhängige Veränderung der rheologischen Eigenschaften während des Verlaufs. Es wurde gezeigt, dass konventionelle rheologische Messabläufe keine Daten liefern können, aus denen der Verlauf solcher handelsüblichen Lacke richtig vorhergesagt werden kann. Im Rahmen der Arbeit wurden verschiedene unkonventionelle Sprungversuchserien für das Rheometer entwickelt, mit denen die Defizite bei Verwendung der konventionellen Messabläufe erklärt werden konnten.

Als wichtigster Meilenstein dieser Arbeit wurde ein neuartiger Mess- und Auswertablauf entwickelt, mit dem sich erstmals das Verlaufsverhalten aller Lacke von newtonschen bis hin zu thixotropen viskoelastischen Lacken aus den Lackeigenschaften vorhersagen lässt. Neben

der resultierenden Filmwelligkeit liefert er Zusatzinformationen, die die Rezeptentwicklung vereinfachen und bisher mit klassischen Lackerversuchen nicht erhalten werden konnten. Das für die Auswertung entwickelte Modell nutzt diskrete Relaxationszeitspektren als mathematisches Werkzeug, um viskoelastische Eigenschaften aus einem Frequenztest in das Verlaufsverhalten umzurechnen. Dieser Ansatz ist aus der Literatur bekannt, war bisher jedoch für Flüssigkeiten mit zeitlich konstanten Eigenschaften vorgesehen. Die Neuheit der vorliegenden Arbeit besteht darin, für jeden Verlaufszeitpunkt ein individuelles diskretes Relaxationszeitspektrum zu nutzen und so numerisch für jeden Verlaufszeitpunkt eine individuelle Verlaufsgeschwindigkeit und Verlaufsviskosität zu berechnen. Auf diese Weise wurde ein bekanntes Verlaufsmodell für viskoelastische Flüssigkeiten erstmals um Thixotropie erweitert. Betont werden muss, dass die Eingangsdaten für dieses neue Thixotropie-Viskoelastizität-Verlaufsmodell erst durch einen ebenfalls neu entwickelten Messablauf im Rheometer verfügbar werden. Dieser Messablauf nutzt Sprungversuchsserien mit rotierenden Hochscherphasen und oszillierenden Erholungsphasen bei unterschiedlichen Kreisfrequenzen. Dieses Vorgehen ermöglicht es, für jeden Verlaufszeitpunkt einen messtechnisch nicht direkt zugänglichen Frequenztest indirekt zu konstruieren, der wiederum mit einem individuellen diskreten Relaxationszeitspektrum beschrieben werden kann. Das Vorgehen wurde durch ein einfach zu bedienendes Programm automatisiert und kann so in der praktischen Lackentwicklung eingesetzt werden.

Mit dem neuartigen Mess- und Auswerteablauf konnte gezeigt werden, dass der elastische Eigenschaftsanteil für das Verlaufsverhalten vieler handelsüblicher Lacke relevant ist, weshalb die klassische Scherviskosität keine geeignete Eingangsgröße für Verlaufssimulationen darstellt. Die besser geeignete „effektive Verlaufsviskosität“, die viskose und elastische Eigenschaften zu einer verlaufsbehindernden Größe zusammenfasst, kann bei handelsüblichen Lacken Werte von mehreren 100 Pa·s erreichen. Sie liegt damit etwa um den Faktor 1000 höher als die bisher in der Lackindustrie für den Verlauf als typisch angesehene Viskosität.

Wird die Viskosität eines reinviskosen Lackes verändert, wird die Verlaufsgeschwindigkeit kurz- und langwelliger Strukturen um den gleichen Faktor verändert. Ein bemerkenswertes Ergebnis des neuartigen Mess- und Auswerteablaufs ist, dass sich kurz- und langwellige Oberflächenstrukturen viskoelastischer Lacke mit einer unterschiedlichen effektiven Verlaufsviskosität einebnen. Dieses Verhalten konnte experimentell bestätigt werden, auch für den Fall, dass sich kurz- und langwellige Strukturen überlagern. Es zeigt, dass Lackentwickler die Viskoelastizität bewusst als Stellhebel nutzen können, um Lackoberflächen mit gewünschten kurz- und langwelligigen Strukturanteilen zu designen. Aus der Geometrieabhängigkeit der effektiven Verlaufsviskosität folgt, dass aus einem gemessenen Verlaufsverhalten eines viskoelastischen Filmes weder allgemeingültige rheologische Eigenschaften noch das Verlaufsverhalten eines Filmes mit einer anderen Geometrie berechnet werden können. Die in der Literatur vorgebrachte Idee, einen verlaufenden Film als „Rheometer“ für niedrige Scherraten zu benutzen, ist für viskoelastische Lacke deshalb ungeeignet. Dagegen liefert der neuartige Mess- und Auswerteablauf in Form der verlaufszeitabhängigen diskreten Relaxationszeitspektren rein materialimmanente Eigenschaften, aus denen das Verlaufsverhalten für jede beliebige Filmgeometrie vorhergesagt werden kann.

Die wichtigsten Vorteile des neuartigen Mess- und Auswerteablaufs sind:

- Es lassen sich Unterschiede im Verlaufsverhalten zwischen verschiedenen Rezepturvarianten ohne Lackierversuche automatisiert vorhersagen.
- In Lackierversuchen erhaltene Verlaufsergebnisse können mit dem rheologischen Profil begründet werden.
- Es lässt sich ableiten, wie die viskoelastischen Eigenschaften verändert werden müssen, um die Oberflächenstruktur einer gewünschten Struktur anzunähern.
- Die Reproduzierbarkeit der rheologischen Messungen und der darauf beruhenden Verlaufsvorhersagen ist höher als die von Lackierversuchen.
- In der Ausgangskontrolle des Lackherstellers oder der Eingangskontrolle des Lackverarbeiters wird nicht wie bisher eine beliebig herausgegriffene Fließeigenschaft gemessen, sondern diejenige Eigenschaft, die für die Qualität der Filmoberfläche tatsächlich relevant ist.
- Es wird erkennbar, welchen Anteil die thixotrope Strukturholung (steuerbar z. B. über Rheologieadditive) und die Verdunstung (steuerbar z. B. über die Luftfeuchtigkeit beim Ablüften und die Lösemittelauswahl) jeweils an der Viskositätsveränderung während des Verlaufs haben.

Erfolgreich bearbeitete Aufträge aus der Lack-, Automobil- und Automobilzulieferindustrie belegen den Bedarf für das neuartige Verfahren.

Einige newtonsche Flüssigkeiten, die Stoffgemische darstellen, verliefen unerwartet langsam. Die gemessene Verlaufsgeschwindigkeit betrug in diesen Fällen 1/3 der erwarteten Geschwindigkeit. Da andere Messfehler weitgehend ausgeschlossen werden konnten, könnte der Faktor 1/3 auf die Trouton-Regel zurückzuführen sein. Gemäß dieser Regel ist die Dehnviskosität newtonscher Flüssigkeiten dreimal so hoch wie die Scherviskosität. In der Literatur sind Überlegungen zu finden, nach denen die Dehnviskosität anstelle der Scherviskosität die relevante verlaufsbehindernde Größe sein könnte, wenn eine hochviskose Haut auf einer niedrigviskosen Schicht treibt. Eine Korrelation zwischen der Dehnviskosität, gemessen mit einem CaBER-Dehnrheometer, und der Verlaufsgeschwindigkeit war jedoch nicht erkennbar. Um die Frage, warum manche Flüssigkeiten mit einem Faktor 1/3 langsamer als erwartet verlaufen, endgültig zu beantworten, müssen weitere Untersuchungen folgen.

Neben allgemeingültigen Einflüssen auf das Verlaufsverhalten wurden in der Arbeit die speziellen Phänomene Verlauf an Kanten, Verlauf mit Oberflächenspannungsgradienten (Marangoni-Effekt) und der Verlauf unter Einfluss einer Luftströmung untersucht. Verlaufssimulationen an Substratkanten zeigten, dass Fettkanten nicht vollständig verhindert, nur abgeschwächt werden können. Als Hauptstellhebel wurden die geometrischen Eigenschaften Kantenkrümmungsradius und Schichtdicke identifiziert, während über die Lackeigenschaften nur wenig Einfluss auf das Verlaufsergebnis an Kanten genommen werden kann. Vorteilhaft sind demnach große Kantenkrümmungsradien und geringe Schichtdicken. Die Simulationen zeigten außerdem, dass Fettkanten schmaler ausfallen, wenn statt einer dicken Lackschicht mehrere dünne Schichten mit Zwischentrocknung appliziert werden.

Erstmals wurden für den Verlauf an Kanten vereinfachende Simulationen mit Dünnschichtnäherung mit rechenintensiven vollfluidodynamischen VOF-Simulationen verglichen. Der Vergleich zeigte hohe Übereinstimmung bei großen Kantenkrümmungsradien, zeigte aber auch die Grenzen des Verlaufsmodells mit Dünnschichtnäherung auf: Bei sehr kleinen Kantenkrümmungsradien werden Außenkanten vollständig entnetzt, sodass der Kontaktwinkel als weitere, sonst für den Verlauf nicht relevante Lackeigenschaft relevant wird. Um den Verlauf an Kanten mit dem Dünnschicht-Modell auch für sehr kleine Kantenkrümmungsradien richtig zu beschreiben, muss dieses um ein Spaltdruckmodell erweitert werden.

Der in der Literatur beschriebene Fall, dass sich auf einem Lackfilm aufgrund von Oberflächenspannungsgradienten Berge zu Tälern und Täler zu Bergen umkehren können, konnte in dieser Arbeit experimentell bestätigt werden. Dabei wurde festgestellt, dass eine bestimmte Mindestanfängsamplitude Voraussetzung für die Berg-Tal-Umkehr ist. Erstmals wurde in dieser Arbeit nachgewiesen, dass die Berg-Tal-Umkehr mit Verlaufsadditiven verhindert werden kann. Ferner wurde beobachtet, dass die Berg-Tal-Umkehr je nach Lack einebnungsbehindernd oder einebnungsfördernd wirken kann. Diese Beobachtung legt nahe, dass Oberflächenspannungsgradienten in der Lackentwicklung auch bewusst hervorgerufen werden können, um den Verlauf zu verbessern. Es wurde gezeigt, dass die Berg-Tal-Umkehr mit Simulationen vorhergesagt werden kann. Indem Oberflächenspannungsmessungen bei verschiedenen Lösemittelkonzentrationen mit und ohne Silicon-Verlaufsadditiv, Simulationen mit örtlich homogenen und örtlich variierenden Filmeigenschaften kombiniert wurden, wurde nachgewiesen, dass eine Wirkungsweise von Silicon-Verlaufsadditiven in der Verringerung von Oberflächenspannungsgradienten besteht.

Die Ergebnisse dieser Arbeit konnten somit erstmals den Zusammenhang zwischen den Eigenschaften realer Lacke und dem Beschichtungsergebnis herstellen. Dadurch sind nun neben der Simulation der makroskopischen Lackierprozesse, wie z. B. der Luftströmung in einer Lackierkabine und der Schichtdickenverteilung auf einem 3D-Objekt, auch Prognosen der Lackfilmoberflächenstruktur möglich.

## 9 Ausblick

In den im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Verlaufssimulationsprogrammen wird die lokale Höhenänderung des Films bisher nach einem expliziten numerischen Verfahren berechnet. Dabei wird die Topografieveränderung im aktuellen Zeitschritt mit den Werten berechnet, die im unmittelbar vorausgehenden Zeitschritt gefunden wurden. Nachteil dieses Verfahrens ist, dass Simulationen, die im Ortsraum rechnen, nur stabil bleiben, wenn die Zeitschritte vergleichsweise klein gewählt werden – typischerweise  $10^{-2}$  s bis  $10^{-4}$  s. Mit einem impliziten oder teilweise impliziten Verfahren, das die Werte aus mehreren vorhergehenden Zeitschritten zur Berechnung im aktuellen Zeitschritt nutzt, könnten die Zeitschritte vergrößert und so die Gesamtrechnenzeit noch weiter verkürzt werden. Diese Änderung im Programmcode ist dann sinnvoll, wenn optimale Lackeigenschaften für einen Anwendungsfall gefunden und dafür sehr viele Parametervarianten getestet werden sollen. Geeignete implizite oder teilweise implizite Verfahren wie die „method of alternating directions“, das „stabilizing correction scheme“ und das „time-splitting scheme“ wurden z. B. in [41] diskutiert.

Das Programm zur Verlaufsberechnung zweidimensionaler Strukturen (Welligkeit in  $x$ - und  $y$ -Richtung) rechnet bisher im Ortsraum und erwies sich als nutzbar für reinviskose Flüssigkeiten. Da in dieser Arbeit gezeigt wurde, dass die effektive Verlaufsviskosität viskoelastischer Lacke strukturwellenlängenabhängig ist, muss der Verlauf dieser Lacke strukturwellenlängenabhängig im Fourier-Raum statt im Ortsraum berechnet werden. In dieser Arbeit wurde der Verlauf viskoelastischer Lacke im Fourier-Raum bereits für den eindimensionalen waagerechten Fall (Welligkeit in  $x$ -Richtung) berechnet. Im nächsten Schritt soll auch der Verlauf viskoelastischer Lacke im zweidimensionalen Fall und im Senkrechten berechnet werden. Dazu muss Gl. 6.8 in der Fourierform dargestellt und in Programmcode umgesetzt werden. Geeignete Terme für die Darstellung in Fourierform sind in [13, 22 und 79] zu finden.

Der Schwerpunkt der Arbeit lag auf dem Verlauf während der Ablüftphase bei Raumtemperatur. Zukünftig soll bei Einbrennlacken auch der Verlauf in der Ofenphase simuliert werden. Der Temperaturanstieg im Ofen müsste in einem beheizten Rheometer nachgestellt werden. Der in dieser Arbeit entwickelte Mess- und Auswerteablauf für viskoelastische thixotrope Lacke nutzt eine Sprungversuchsserie im Rheometer mit rotierenden Hochscherphasen und oszillierenden Erholungsphasen bei verschiedenen Kreisfrequenzen als Simulationseingangsdaten. Grundsätzlich kann im oszillierenden Rheometermodus statt einer Sinusschwingung auch ein komplexerer Deformation-Zeit-Zusammenhang vorgegeben werden, der durch Überlagerung mehrerer Sinusschwingungen unterschiedlicher Kreisfrequenz entsteht. Zukünftig soll getestet werden, ob das Rheometer auch bei Überlagerung mehrerer Sinusschwingungen innerhalb des LVE-Bereichs ausreichend genaue Werte liefert und so Speicher- und Verlustmodul gleichzeitig bei mehreren Kreisfrequenzen gemessen werden können. Der Messablauf könnte auf diese Weise verkürzt werden. Außerdem müsste das Rheometer weiterhin nur

einmalig befüllt werden, auch wenn der Lack durch Aufheizen vernetzt und seine Viskosität irreversibel ansteigt.

Es ist bekannt, dass sich unterschiedliche Rheologieadditivklassen unterschiedlich auf die viskoelastischen Eigenschaften auswirken. So wird angenommen, dass nichtassoziative Verdicker wie Celluloseether und Acrylatverdicker Speicher- und Verlustmodul erhöhen. Dagegen sollen Assoziativverdicker wie Polyurethanverdicker, hydrophob modifizierte Acrylate und hydrophobe modifizierte Celluloseether speziell den Verlustmodul erhöhen [102]. Da in dieser Arbeit die besondere Bedeutung der Erholung der Moduln für den Anteil kurz- und langwelliger Strukturen an einer Lackoberfläche entdeckt wurde, soll mit repräsentativen Modellbindemitteln, Rheologieadditiven und Füllstoffen systematisch untersucht werden, wie sich einzelne Rohstoffklassen auf die Höhe und die Erholungsgeschwindigkeit der Moduln auswirken.

Um den kontinuierlichen Festkörperanstieg während des Verlaufs im Rheometer nachzuahmen, könnte eine Immobilisationszelle in das Rheometer eingebaut werden. Dabei wird dem Lack Lösemittel durch ein Papier entzogen, das auf einer perforierten Platte mit anliegendem Unterdruck befestigt ist. Durch Wahl der Temperatur und des Drucks können unterschiedliche Verdunstungsbedingungen eingestellt werden.

Um zu klären, warum manche newtonsche Flüssigkeiten mit dem Faktor  $1/3$  langsamer verlaufen als erwartet, sollten diese Flüssigkeiten sowie die erwartungsgemäß verlaufenden Flüssigkeiten mit weiteren Methoden vergleichend untersucht werden. Es kommen insbesondere Particle Tracking, der Nachweis einer eventuellen Entmischung oder Hautbildung mittels inverser Raman-Mikroskopie oder mittels GARField-NMR sowie Dehnviskositätsmessungen in Dehnrheometern mit sehr niedrigen Dehnraten infrage.

Speziell für den Fall der Spritzapplikation sollen Lackierversuche folgen, in denen die Entstehung des Ausgangsgebirges untersucht wird. Mit einem Zerstäuber und mit einem Einzeltropfenapplikator sollen Tropfen erzeugt und deren Aufprall auf einem Blech und auf flüssigen Filmen mit einer Hochgeschwindigkeitskamera beobachtet werden. Die Experimente sollen zeigen, ob das hier verwendete Schrotrauschmodell für die Entstehung des Ausgangsgebirges eine zu starke Vereinfachung der Realität darstellt und ggf. angepasst werden muss.

Der Verlauf an Kanten lässt sich mit dem verwendeten Verlaufsmodell mit Dünnschichtnäherung richtig vorhersagen, wenn das Substrat moderat gekrümmt ist. Damit das Modell auch für sehr scharfe Kanten mit vollständiger Substratentnetzung anwendbar ist, kann es um ein Spaltdruckmodell erweitert werden. Ein solches Spaltdruckmodell findet sich z. B. in [41]. Schwartz lieferte auch ein Verlaufsmodell auf Kanten, die in zwei Richtungen gekrümmt sind [17]. Das Kantenverlaufsprogramm könnte mit diesem Modell so erweitert werden, dass der Verlauf auf ganzen Bauteilen simuliert werden kann. So könnten z. B. in der Scheinwerferentwicklung CAD-Konstruktionsmodelle ganzer Scheinwerferreflektoren mit komplex gekrümmten Lamellen eingelesen und die Filmtopografie darauf simuliert werden, um die Lichtstreuung zu optimieren.

# 10 Anhang

## 10.1 Reproduzierbarkeit der Profilometermessungen

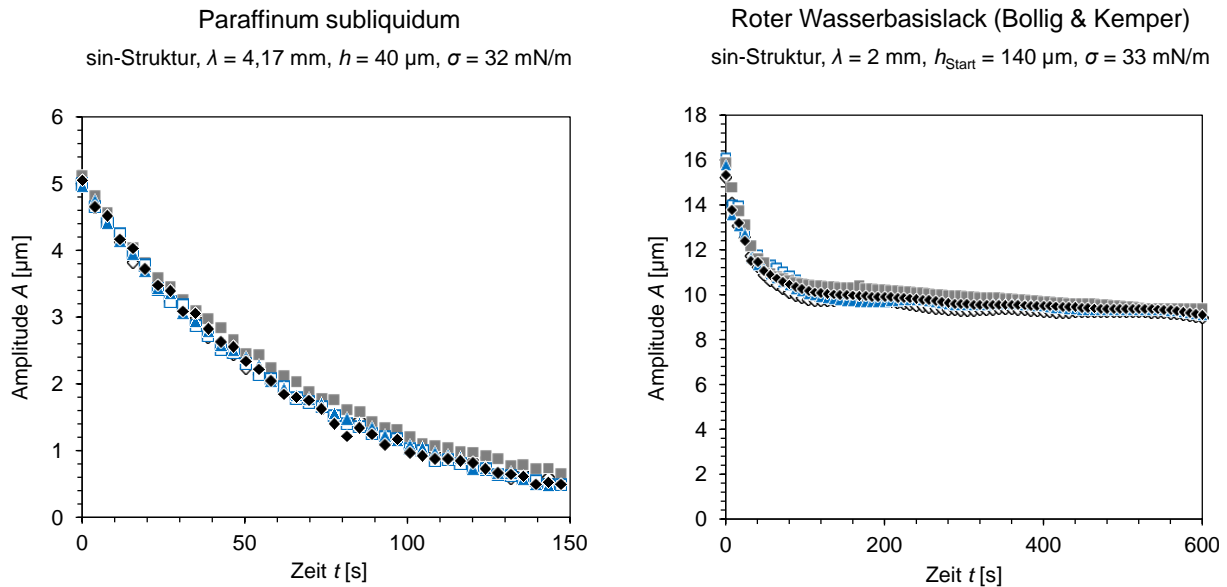


Abb. 10.1: Fünffachmessung der Amplitudenabnahme bei einer newtonschen Modellflüssigkeit (links) und bei einem thixotropen viskoleastischen Lack (rechts).

Um die Richtigkeit der Profilometermessungen sicherzustellen, wurde die profilometrisch bestimmte Schichtdicke an definierten Stellen aufgerakelter Klarlackfilme im nassen und im trockenen Zustand mit weiteren Schichtdickenmessverfahren verglichen. Die Übereinstimmung zwischen den Messverfahren ist mit Korrelationskoeffizienten über 0,99 durchgehend hoch.

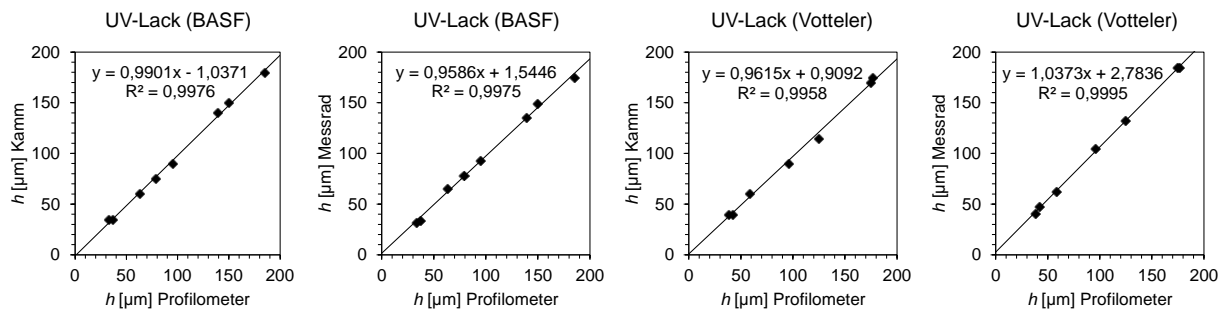


Abb. 10.2: Nassschichtdickenkorrelation zwischen optischem Profilometer und Messkamm bzw. zwischen optischem Profilometer und Messrad für zwei Klarlacke.

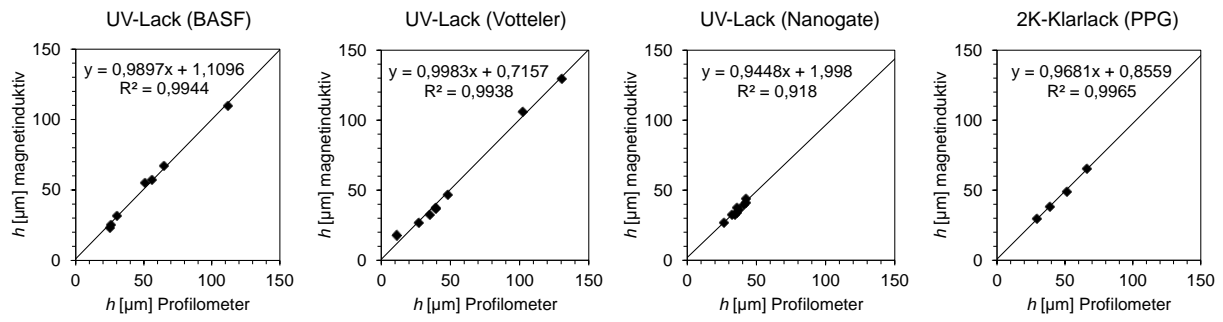

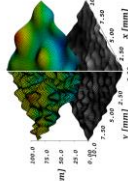

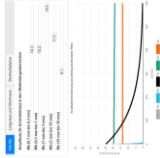
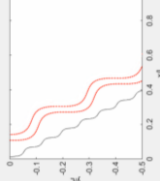
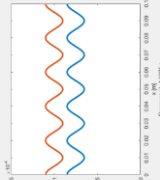


Abb. 10.3: Trockenschichtdickenkorrelation zwischen optischem Profilometer und magnetinduktivem Verfahren für vier Klarlacke.



# 10.2 Für diese Arbeit entwickelte Simulationsprogramme

Fraunhofer PaintVisco	Multi purpose	Corner defects	Online App	Multilayer: CC on BC	Multilayer: skin
Easy-to-use program with graphical user interphase	Simulations as a Fraunhofer service	Simulations as a Fraunhofer service	Easy-to-use program, release in 2018 as part of Besser lackieren Jahrbuch	Simulations as a Fraunhofer service	Simulations as a Fraunhofer service
					
Recovery					
Superposition of droplets	X				
Average film build	X	X	X	X	X
Structure wavelength	X		X	X	X
Waviness in x-direction	X	X	X	X	X
Waviness in x- and y-direction	O	O			
Substrate structure	X			X	
Substrate inclination	O			X	X
Substrate rotation	O			X	
Surface tension	X	X	X	X	
Interfacial tension liquid/liquid				X	
Density, gravity	O			X	X
Viscosity	X	X	X	X	X
Viscoelasticity	X				
Change of rheology due to thixotropy	X				
Change of rheology due to evaporation*	X	X			X
Change of rheology in the oven	O	O		X	
Time-dependent frequency sweeps	X				
Time-dependent relaxation time spectra	X				
Airflow					
Marangoni effect	O	O			
Curvature of corners		X			

\* included by scraping off the film into the rheometer after different flash-off times

- X influence included in the program
- O planned

Abb. 10.4: Übersicht über die im Rahmen der Arbeit selbst geschriebenen Simulationsprogramme mit den jeweils berücksichtigten Verlaufseinflüssen.

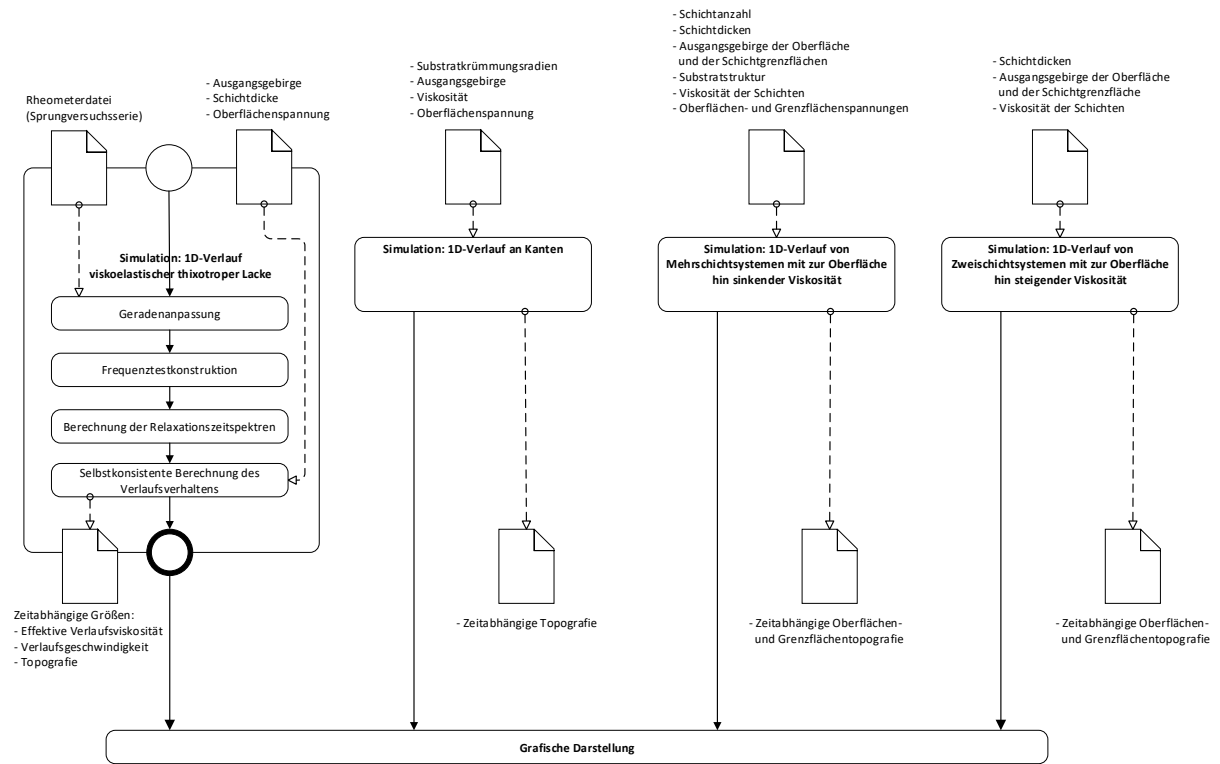


Abb. 10.5: Flussdiagramme der selbst geschriebenen Simulationsprogramme (1D).

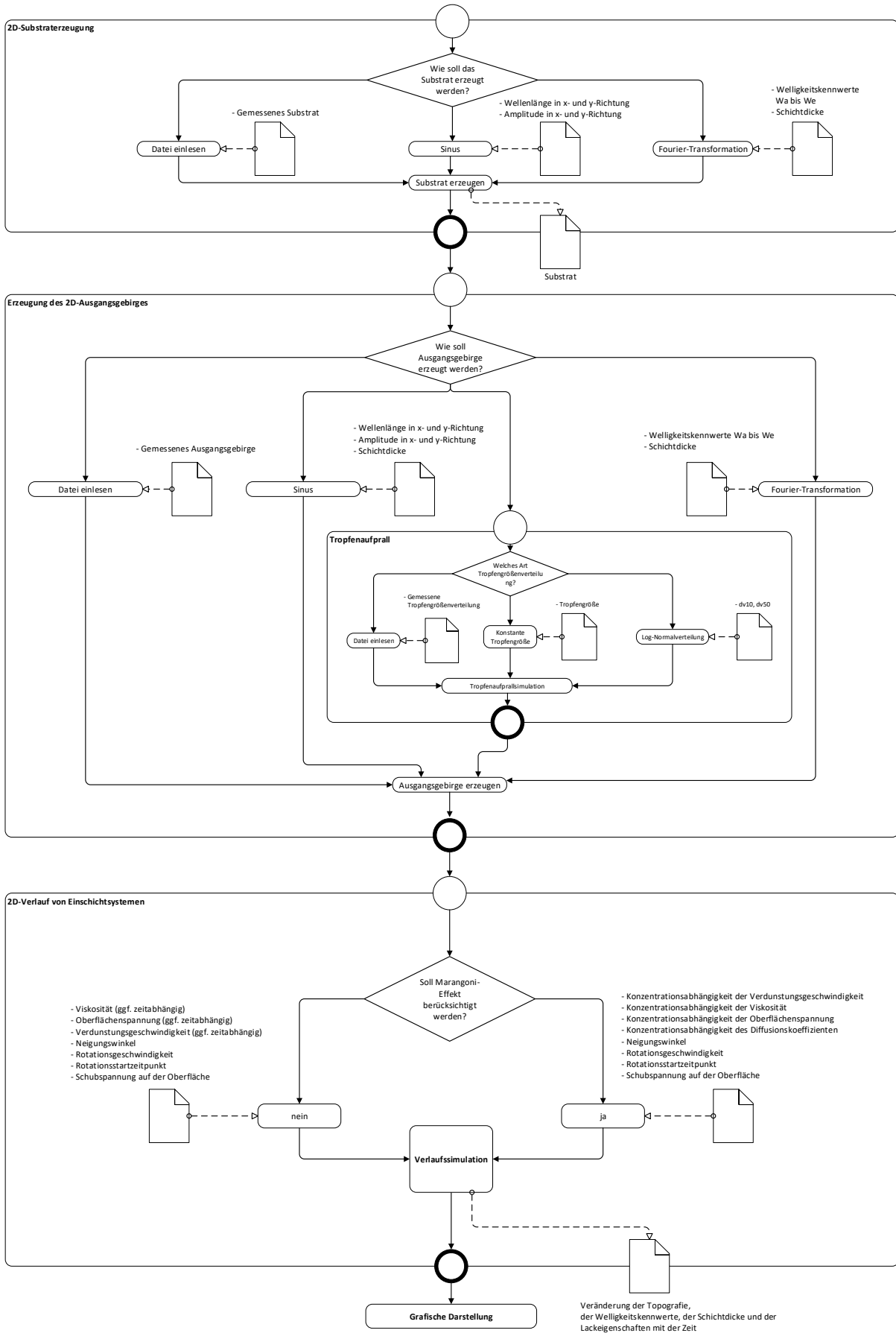


Abb. 10.6: Flussdiagramme der selbst geschriebenen Simulationsprogramme (2D).

# 11 Veröffentlichungen im Zusammenhang mit dieser Arbeit

- Li, Y., Seeler, F. (Betreuer) u. Tiedje, O. (Betreuer): Automatisierte Bewertung von Lackfilmstrukturen mittels Streifenprojektion, Studienarbeit im Studiengang Fahrzeugbau. Universität Stuttgart 2014.
- Seeler, F.: Droplet formation in spray processes. 1st Symposium on Advanced Surface Materials (SASuMa). Side (2015).
- Seeler, F., Hager, C., Tiedje, O. u. Schneider, M.: Numerische und experimentelle Untersuchung des Lackfilmverlaufs. 9. Mitgliedernachmittag mit wissenschaftlichem Kolloquium der Forschungsgesellschaft für Pigmente und Lacke. Stuttgart 2016.
- Tiedje, O., Seeler, F., Schneider, M. u. Hager, C.: New measuring techniques, simulation processes and practical experience in the optimisation of appearance. 11th BYK-Gardner User Meeting. Würzburg 2016.
- Seeler, F., Hager, C., Schneider, M. u. Tiedje, O.: Simulation of the coating film appearance for spray application, Poster. 11th European Coatings Symposium (ECS). Eindhoven 2015.
- Tiedje, O. u. Seeler, F.: Die Entstehung von Lackfilmstrukturen verstehen – Mit einem modellbasierten Verfahren Optimierungspotenziale für die Appearance aufdecken. besser lackieren (2016) 10, S. 6.
- Seeler, F., Hager, C., Tiedje, O. u. Schneider, M.: Simulations and practical experience in the optimisation of paint film leveling. 12th Coatings Science International Conference (CoSi). Noordwijk 2016.
- Seeler, F., Hager, C., Tiedje, O. u. Schneider, M.: Modellbasierte Optimierung der Lackeigenschaften für verbesserte Appearance. Webinarreihe Anwendungsbeispiele für Lackiersimulationen – Lackierprozesse mit numerischen Simulationen planen und verbessern. Stuttgarter Produktionsakademie 2016.
- Tiedje, O. u. Seeler, F.: Einfluss der Lackeigenschaften auf die Appearance. Webinarreihe Anwendungsbeispiele für Lackiersimulationen – Lackierprozesse mit numerischen Simulationen planen und verbessern. Stuttgarter Produktionsakademie 2017.
- Seeler, F., Hager, C., Tiedje, O. u. Schneider, M.: Von der Modellflüssigkeit zum thixotropen viskoelastischen Lack: Wie lässt sich das Verlaufsverhalten handelsüblicher Lacke vorhersagen? 10. Mitgliedernachmittag mit wissenschaftlichem Kolloquium der Forschungsgesellschaft für Pigmente und Lacke. Stuttgart 2017.
- Seeler, F., Hager, C., Tiedje, O. u. Schneider, M.: Von der Modellflüssigkeit zum thixotropen viskoelastischen Lack: Wie lässt sich das Verlaufsverhalten handelsüblicher Lacke vorhersagen? Fachausschusssitzung Automations- und Prozesstechnik in der Lackierung der Deutschen Gesellschaft für Oberflächenbehandlung. Stuttgart 2017.
- Seeler, F. u. Tiedje, O.: Entstehung von Lackfilmstrukturen steuern – Mit einem neuartigen Mess- und Auswerteverfahren lässt sich das Verlaufsverhalten auch rheologisch komplexer Lacke vorhersagen und verbessern, besser lackieren 19 (2017) 4, S. 6.

- Seeler, F., Hager, C., Tiedje, O. u. Schneider, M.: Simulations and experimental investigation of paint film leveling. *Journal of Coatings Technology and Research* 14 (2017) 4, S. 767-181.
- Tiedje, O. u. Seeler, F.: Lackfilmstrukturen durch numerische Simulationen steuern. Automotive-Circle-Konferenz Karosserielackierung. Bad Nauheim 2017.
- Seeler, F. u. Tiedje, O.: Wackelpudding mit Gedächtnis – Verlaufsvorhersage für handelsübliche Lacke, Bewerbung um den Hans-Jürgen-Warnecke-Innovationspreis. Stuttgart 2017.
- Seeler, F.: Lackentwicklung: Wettbewerbsvorteil durch neuartiges Messverfahren, Pressemitteilung, online erschienen bei
  - Fraunhofer IPA, 15.12.2017, [www.ipa.fraunhofer.de/de/presse/presseinformationen/wackelpudding-mit-gedaechtnis--verlaufsvorhersage-fuer-handelsue.html](http://www.ipa.fraunhofer.de/de/presse/presseinformationen/wackelpudding-mit-gedaechtnis--verlaufsvorhersage-fuer-handelsue.html).
  - Innovationsreport, 15.12.2017, [www.innovations-report.de/html/berichte/verfahrenstechnologie/wackelpudding-mit-gedaechtnis-verlaufsvorhersage-fuer-handelsuebliche-lacke.html](http://www.innovations-report.de/html/berichte/verfahrenstechnologie/wackelpudding-mit-gedaechtnis-verlaufsvorhersage-fuer-handelsuebliche-lacke.html).
  - Materialsgate, 18.12.2017, [www.materialsgate.de/de/mnews/70102/Oberfl%C3%A4chentechnik+Verlaufsvorhersage+f%C3%BCr+handels%C3%BCbliche+Lacke.html](http://www.materialsgate.de/de/mnews/70102/Oberfl%C3%A4chentechnik+Verlaufsvorhersage+f%C3%BCr+handels%C3%BCbliche+Lacke.html).
  - Chemie.de, 19.12.2017, [www.chemie.de/news/pdf/166133/166133.pdf](http://www.chemie.de/news/pdf/166133/166133.pdf).
  - Farbe und Lack, 02.01.2018, [www.farbeundlack.de/Wissenschaft-Technik/Produktions-Prueftechnik/Rezeptentwicklung-Vorhersage-vom-Lackfilmverlauf-spart-Kosten/\(cpg\)/LA0094?cpg=LA0094&utm\\_source=newsletter&utm\\_medium=email&utm\\_campaign=FL-NL-2018-01-04&utm\\_content=Rezeptentwicklung-Vorhersage-vom-Lackfilmverlauf-spart-Kosten](http://www.farbeundlack.de/Wissenschaft-Technik/Produktions-Prueftechnik/Rezeptentwicklung-Vorhersage-vom-Lackfilmverlauf-spart-Kosten/(cpg)/LA0094?cpg=LA0094&utm_source=newsletter&utm_medium=email&utm_campaign=FL-NL-2018-01-04&utm_content=Rezeptentwicklung-Vorhersage-vom-Lackfilmverlauf-spart-Kosten).
- Seeler, F. u. Tiedje, O.: Von den Fließeigenschaften zur Verlaufsvorhersage. *JOT* 58 (2018) 2, S. 30-31.
- Seeler, F.: Berechnung der Lackfilmverlaufsgeschwindigkeit. In: Tiedje, O. u. Michels, D. (Hrsg.): *Besser lackieren Jahrbuch 75*, Hannover: Vincentz 2018.
- Seeler, F.: Simulation des Lackfilmverlaufs. Webinarreihe Anwendungsbeispiele für Lackiersimulationen. Stuttgarter Produktionsakademie 2018.
- Tiedje, O., Ye, Q., Güttler, N. und Seeler, F.: Fehlerfreie Lackierung – Zusammenhänge zwischen Lackapplikation und Lackierergebnis. *JOT-Fachtagung Industrielackierung*. Stuttgart 2018.
- Tiedje, O., Ye, Q., Güttler, N. und Seeler, F.: Lackierprozesse analysieren und Ergebnisse optimieren. *JOT* 59 (2019) 4, S. 20–23.
- Tiedje, O. u. Seeler, F.: Investigation of the relationship between measured paint properties and leveling. *European Coatings Show Conference*. Nürnberg 2019.
- Seeler, F., Tiedje, O., Güttler, N., Shen, B. u. Ye, Q.: Digitalization for the Coating. *Automotive Circle Conference*. Brüssel 2019.
- Seeler, F. u. Tiedje, O.: Wissen, wie es fließt. *Farbe und Lack* 125 (2019) 7, S. 50–56.
- Tiedje, O., Seeler, F. u. Niemeier, W.: Lackfilm-Appearance und Herausforderungen bei der Beschichtung von Multisubstraten. Webinarreihe *Besser lackieren live*. Vincentz 2019.

- Tiedje, O., Seeler, F. u. Niemeier, W.: Lackfilm-Appearance und Herausforderungen bei der Beschichtung von Multisubstraten. Besser lackieren Kongress. Bad Nauheim 2019.
- Tiedje, O. und Seeler, F.: Digitaler Lack: Verlaufsvorhersage aus Lackmessdaten. 26. DFO Automobil-Tagung European Automotive Coating. Bremen 2019.
- Ye, Q. u. Seeler, F.: Possible paint defects and paint film appearance. European Coatings Academy China. Shanghai 2019.
- Seeler, F.: Verlaufsoptimierung – Das Laufverhalten von Lacken beim Spritzlackieren verstehen und verbessern. Besser lackieren 22 (2020) 9, S. 6.
- Domnick, J., Shen, B., Ye, Q., Seeler, F., Güttler, N., Paustian, S. u. Knee, P.: Experimental and numerical investigations of the spray painting process. 30th European ILASS Conference (Onlineveranstaltung) 2020.
- Seeler, F.: Verlaufssimulation. Webinarreihe Expertenwissen zur Lackiertechnik. Fraunhofer IPA 2020.
- Vorstellung der Ergebnisse im persönlichen Gespräch mit Wissenschaftlern aus den Bereichen Rheologie, Verfahrenstechnik, Kunststoffanalytik sowie Kunden aus der Lack-, Automobil-, Automobilzuliefer- und Luftfahrtindustrie.

## 12 Quellen

- [1] DIN EN ISO 4618:2014.
- [2] Lex, K.: Verlaufsbeurteilung des Lackaufbaus mit dem wave-scan dual. *Welt der Farben* (2006) 3, S. 14–19.
- [3] BYK Additives & Instruments GmbH.
- [4] Tiedje, O., Güttler, M., Paustian, S., Schieweck, J. u. Shen, B.: Anwendungsbeispiele für Lackiersimulationen – Lackierprozesse mit numerischen Simulationen planen und verbessern. *Stuttgarter Produktionsakademie*. 2017.
- [5] Seeler, F. u. Tiedje, O.: Wackelpudding mit Gedächtnis – Verlaufsvorhersage für handelsübliche Lacke, Bewerbung um den Hans-Jürgen-Warnecke-Innovationspreis. *Stuttgart* 2017.
- [6] Zorll, U.: Methode zur Messung des Verlaufs von flüssigen Anstrichschichten, Forschungsbericht des Landes Nordrhein-Westfalen Nr. 1565. Köln: Westdeutscher Verlag 1965.
- [7] Lehmann, H. u. Salzwedel, M.: Kontinuierliche Verlaufsmessung an Dispersionsfarben mit einer neuen Methode. *Fatipec Congress Book*. 1972, S. 575.
- [8] Bosma, M., Brinkhuis, R., Coopmans, J. u. Reuvers, B.: The role of sag control agents in optimizing the sag/leveling balance and a new powerful tool to study this. *Progress in Organic Coatings* 55 (2006), S. 97–104.
- [9] Walter, C. u. Overmeyer, S.: Verlaufen? *Farbe und Lack* (2016) 11, S. 64–69.
- [10] Hager, C.: Lackfilmstrukturbildung bei der Spritzlackier-Applikation. *Dissertation*. Stuttgart: Universität Stuttgart 2013.
- [11] Hubbard, A. T. (Hrsg.): *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*. Chapter Theory and modeling of thin film flows. New York: Marcel Dekker 2002.
- [12] Keunings, R. u. Bousfield, D. W.: Analysis of Surface Tension Driven Levelling in Viscoelastic Films. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* 22 (1987) 2, S. 219–233.
- [13] Listrov, A. T.: On the stability of the flow of a viscoelastic fluid down an inclined plane. *Journal of Applied Mechanics and Technical Physics* 6 (1965) 5, S. 67–69.
- [14] Slikkerveer, P. J., van Lohuizen, E. P. u. O’Brien, S. B. G.: An implicit surface tension algorithm for Picard solvers of surface-tension-dominated free and moving boundary problems. *International Journal for Numerical Methods in Fluids* 22 (1996) 9, S. 851–865.
- [15] Balmforth, N. J., Craster, R. V. u. Toniolo, C.: Interfacial Instability in non-Newtonian fluid layers. *Physics of Fluids* 15 (2003) 11, S. 3370–3384.
- [16] Pozrikidis, C.: *Fluid Dynamics - Theory, Computation and Numerical Simulation*. New York: Springer 2009.
- [17] Schwartz, L. W. u. Weidner, D. E.: Modeling of coating flows on curved surfaces. *Journal of Engineering Mathematics* 29 (1995) 1, S. 91–103.
- [18] Wilson, S. K.: Lubrication theory for thixotropic fluids. *11th European Coating Symposium*. Eindhoven 2015.

- [19] Ahmed, G., Sellier, M., Lee, Y. C., Jermy, M. u. Taylor, M.: Rheological effects on the levelling dynamics of thin fluid films. *International Journal of Numerical Methods for Heat & Fluid Flow* 25 (2015) 8, S. 1850–1867.
- [20] Livescu, S., Roy, R. V. u. Schwartz, L. W.: Leveling of thixotropic liquids. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* 166 (2011) 7-8, S. 395–403.
- [21] Klarskov Kristiansen, M., Jakobson, J. u. Saarnak, A.: Verification of the Orchard Levelling Analysis. *Appl. Rheol.* 2 (1992), S. 30.
- [22] Figliuzzi, B., Jeulin, D., Lemaître, A., Fricout, G., Piezanowski, J.-J. u. Manneville, P.: Numerical simulation of thin paint film flow. *Journal of Mathematics in Industry* 2 (2012) 1, S. 1.
- [23] Cohu, O. u. Magnin, A.: The levelling of thixotropic coatings. *Progress in Organic Coatings* 28 (1996) 2, S. 89–96.
- [24] Weber, S.: Analyse des dynamischen Verlaufs von Nasslackfilmen, Studienarbeit. Universität Stuttgart 2013.
- [25] Mezger, T.: *Das Rheologie Handbuch*. Hannover: Vincentz 2012.
- [26] Mezger, T.: *Angewandte Rheologie*. Graz: Anton Paar 2014.
- [27] Güttler, N.: Korrelation zwischen der 2D-Rheologie und der Ablaufneigung von applizierten Klarlacken, Masterarbeit (Abstract öffentlich, Arbeit gesperrt bis 22.01.2019). Universität Magdeburg und BASF Coatings 2016.
- [28] 10. Mitgliedernachmittag mit wissenschaftlichem Kolloquium der Forschungsgesellschaft für Pigmente und Lacke, Abschlussdiskussion. Stuttgart 2017.
- [29] Overmeyer, S.: Persönliche Mitteilung auf dem 11. Mitgliedernachmittag mit wissenschaftlichem Kolloquium der Forschungsgesellschaft für Pigmente und Lacke. Stuttgart 09.01.2018.
- [30] Jülke, E. K.: Über die Verdunstung von Lösungsmitteln aus Lackschichten, Dissertation. ETH Zürich 1962.
- [31] Brinckmann, F.: Lacktrocknungsvorgänge auf dreidimensionalen Geometrien – Simulation und Experiment, Dissertation. TU Darmstadt 2011.
- [32] Schabel, W.: Trocknung von Polymerfilmen – Messung von Konzentrationsprofilen mit der Inversen-Mikro-Raman-Spektroskopie, Dissertation. Aachen: Shaker Verlag 2004.
- [33] Tanno, O. u. Ohtani, S.: Mechanism of Paint-Film Formation in Spray Coating. *International Journal of Chemical Engineering* 19 (1979), S. 306.
- [34] Schneider, M.: Abschlussbericht Lackfilmverlauf beim Spritzlackieren. Stuttgart: Fraunhofer IPA 1990.
- [35] Weatherly, D. C.: Initial surface texture of spray-applied paint coatings. *Painting Technology Workshop* 2015. University of Kentucky 2015.
- [36] Chen, Z., Kim, B., Ito, D. u. Wang, H.: Wetbrush: GPU-based 3D painting simulation at the bristle level. *ACM Transactions on Graphics (SIGGRAPH Asia)* 34 (2015) 6.
- [37] Willfahrt, A., Stephens, J. u. Hübner, G.: Optimising Stencil Thickness and Ink Film Deposit. *The International Circle of Educational Institutes for Graphic Arts, Technology and Management* (2011) 4, S. 6–17.
- [38] Schoff, C. K.: *Rheology*. Blue Bell, PA: Federation of Societies for Coatings Technology 1991.
- [39] Quach, A.: Polymer Coatings: Physics and Mechanics of Leveling. *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development* 12 (1973) 2, S. 110–116.



- [40] Goldschmidt, A. u. Streitberger, H.: BASF-Handbuch Lackiertechnik. Hannover: Vincentz 2002.
- [41] Eres, M. H., Schwartz, L. W. u. Roy, R. V.: Fingering Phenomena for Driven Coating Films. *Physics of Fluids* 12 (2000), S. 1278–1295.
- [42] DIN EN 12215:2010-06.
- [43] Güttler, N.: Strömungssimulationen mit ANSYS Fluent, bisher unveröffentlicht. Fraunhofer IPA: Stuttgart 2016.
- [44] Ye, Q. u. Pulli, K.: Numerical and Experimental Investigation on the Spray Coating Process Using a Pneumatic Atomizer: Influences of Operating Conditions and Target Geometries. *Coatings* 7 (2017) 13.
- [45] Ye, Q., Tiedje, O., Srinivas, S. R., Noest, T. u. Uhrner, R.: Investigations on nano- and submicron-particle generation by spray painting processes. ILASS–Europe 2017, 28th Conference on Liquid Atomization and Spray Systems. Valencia 2017.
- [46] Ye, Q.: Simulationen im Rahmen des Projektes Green Carbody Technologies. Stuttgart: Fraunhofer IPA 2014.
- [47] Wigger, G.: Potentialanalyse zur Verbesserung des Decklackstandes durch Variation der Luftführung bei Trocknungsprozessen. 24. Automobiltagung der Deutschen Gesellschaft für Oberflächenbehandlung DFO. Braunschweig 2017.
- [48] Wieland, D.: EcoInCure – innovatives Trocknerkonzept zur Verbesserung des Decklackstandes und Reduzierung von thermischen Spannungen. 24. Automobiltagung der Deutschen Gesellschaft für Oberflächenbehandlung DFO. Braunschweig 2017.
- [49] Ye, Q., Pulli, K. u. Scheibe, A.: Prediction of turbulent heat transfer for industrial drying processes – turbulence model assessment. NAFEMS World Congress. Grete-Greese 2009.
- [50] Schatz, G. P. u. Nietzel, M. F.: Experiments on Thermocapillary Instabilities. *Journal of Fluid Mechanics* 33 (2001), S. 93–127.
- [51] Saranjam, N., Chandra, S., Mostaghimi, J., Fan, H. u. Simmer, J.: Orange peel formation due to surface tension-driven flows within drying paint films. *Journal of Coatings Technology and Research* 13 (2016) 3, S. 413–426.
- [52] Overdiep, W. S.: The levelling of paints. *Progress in Organic Coatings* 14 (1986), S. 159–175.
- [53] Kojima, S., Moriga, T. u. Takenouchi, K.: The leveling of thermosetting waterborne coatings. Part 1: Observation of leveling process. *Polymer Engineering & Science* 33 (1993), S. 1320–1328.
- [54] Kojima, S., Moriga, T. u. S. Takenouchi: The leveling of thermosetting waterborne coatings. Part 3: Leveling under controlled conditions. *Polymer Engineering & Science* 35 (1995), S. 1949–1954.
- [55] Kornum, L. O. u. Raashou Nielsen, H. K.: Surface defects in drying paint films. *Progress in Organic Coatings* 8 (1980), S. 275–324.
- [56] Sommer, O.: Ein Beitrag zur Untersuchung des Verhaltens dünner Flüssigkeitsfilme nahe gekrümmten Substratoberflächen, Dissertation. TU Chemnitz 2014.
- [57] Meichsner, G., Mezger, T. u. Schröder, J.: Lackeigenschaften messen und steuern. Hannover: Vincentz 2016.
- [58] Wapler, D.: Das rheologische Verhalten der Anstrichstoffe bei der Verarbeitung (2b) 81 (1975) 9.

- [59] Marquard, W. u. Petri, H.: Klassische Methoden oft nicht ausreichend – Welche rheologischen Kenngrößen bestimmen die Anwendungseigenschaften eines Lackes und wie können sie gemessen werden? *Farbe und Lack* 13 (1997) 11.
- [60] Meinhard, H.: Rheologische Untersuchungen zu Härteeindruckexperimenten im Nanometerbereich. Dissertation. Universität Halle-Wittenberg 1999.
- [61] Felixberger, J. K.: *Chemie für Einsteiger*. Berlin: Springer Spektrum 2017.
- [62] Bremser, W.: *Vorlesung Rheologie*. Universität Paderborn 2016.
- [63] Malvern Instruments Ltd.: *Produktbroschüre Measuring the Rheological Behavior of Polymer Solutions*. Worcestershire: Malvern 2015.
- [64] Laun, H. M.: Description of the non-linear shear behaviour of a low density polyethylene melt by means of an experimentally determined strain dependent memory function. *Rheologica Acta* 17 (1978) 1, S. 1–15.
- [65] Barnes, H. A.: Thixotropy - a review. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* 70 (1997), S. 1–33.
- [66] Quach, A.: Polymer Coatings. Physics and mechanics of leveling. *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development* 12 (1973) 2, S. 110–116.
- [67] Dodge, J. S.: Quantitative measures of leveling. *Journal of Paint Technology* 44 (1972), S. 72–78.
- [68] Orchard, S. E.: On Surface Levelling in Viscous Liquids and Gels. *Applied Scientific Research* 11 (1962) 4, S. 451–461.
- [69] Snoeijer, J.: Dynamics of thin films and contact lines. Course Capillarity-driven flows in microfluidics. Twente 2013.
- [70] Hoffmann, A.: Untersuchung mehrphasiger Filmströmungen unter Verwendung einer Volume-Of-Fluid-ähnlichen Methode, Dissertation. Technische Universität Berlin 2010.
- [71] Hirt, C. W. u. Nichols, B. D.: Volume of fluid (VOF) method for the dynamics of free boundaries. *Journal of Computational Physics* 1 (1981) 39.
- [72] Brackbill, J. U., Kothe, D. B. u. Zemach, C.: A continuum method for modelling surface tension. *Journal of Computational Physics* 100 (1992) 335–354.
- [73] Gao, D., Morley, N. B. u. Dhir, V.: Numerical simulation of wavy falling film flow using VOF method. *Journal of Computational Physics* 192 (2003), S. 624–642.
- [74] Salamon, T. R., Armstrong, R. C. u. Brown, R. A.: Traveling waves on vertical films: numerical analysis using the finite elementmethod. *Physics of Fluids* 6 (1994), S. 2202.
- [75] Ramaswamy, B., Chippada, S. u. Joo, S. W.: A full-scale numerical study of interfacial instabilities in thin-film flows. *Journal of Fluid Mechanics* 325 (1996), S. 163.
- [76] Howison, S.: *Practical Applied Mathematics – Modelling, Analysis, Approximation*, Kapitel 20. Mathematical Institute, Oxford University 2004.
- [77] Smith, K. A., Barsotti, R. J. u. Bell, G. C.: Flow-Induced Surface Roughness of High-Solids Finishes on Vertical Substrates. *International Conference in Organic Coatings Science and Technology*. Athen 1988.
- [78] Roy, R. V., Roberts, A. J. u. Simpson, M. E.: A lubrication model of coating flows over a curved substrate in space. *Fluid Mech.* 454 (2002), S. 235–261.
- [79] Eres, M. H., Weidner, D. E. u. Schwartz, L. W.: Three-Dimensional Direct Numerical Simulation of Surface-Tension-Gradient Effects on the Leveling of an Evaporating Multicomponent Fluid. *Langmuir* 15 (1999) 5, S. 1859–1871.

- [80] Schwartz, L. W., Weidner, D. W. u. Eley, R. R.: An analysis of the effect of surfactant on the leveling behavior of a thin liquid coating layer. *Langmuir* 11 (1996), S. 3690–3693.
- [81] Weidner, D. E., Schwartz, L. W. u. R. R. Eley, R. R.: Role of surface tension gradients in correcting coating defects in corners. *Journal of Colloid and Interface Science* 179 (1996), S. 66–75.
- [82] Wilson, S. K.: The leveling of paint films. *IMA Journal of Applied Mathematics* 50 (1993), 149-166.
- [83] Moriarty, J. A., Terrill, E. L. u. Wilson, S. K.: Mathematische Modellierung der Trocknung von Farbschichten. In: Neunzert, H. (Hrsg.): Fortschritte in der Technischen Mathematik am ECMI. Chichester und Stuttgart: Wiley und Teuber 1996.
- [84] Patton, T. C.: *Paint Flow and Pigment Dispersion*. New York: Interscience 1978.
- [85] Iyer, R. R. u. Bousfield, D. W.: The leveling of coating defects with shear thinning rheology. *Chemical Engineering Science* 51 (1996), S. 4611–4617.
- [86] Kopczynska, A. u. Ehrenstein, G. W.: *Sonderdrucke Oberflächenspannung von Kunststoffen – Messmethoden am LKT*. Universität Erlangen-Nürnberg 2016.
- [87] Pozrikidis, C.: *Fluid Dynamics Library FDLIB*.  
[www.dehesa.sourceforge.net/FDLIB/FDLIB.17.10/](http://www.dehesa.sourceforge.net/FDLIB/FDLIB.17.10/), abgerufen am: 20.12.2016.
- [88] Vedenyov, M.: Solve 2d wave equation with Finite Difference Method, Matlab-Skript, 2010. [www.de.mathworks.com/matlabcentral/fileexchange/28736-solve-2d-wave-equation-with-fdm](http://www.de.mathworks.com/matlabcentral/fileexchange/28736-solve-2d-wave-equation-with-fdm), abgerufen am: 12.02.2014.
- [89] Suzuki, S., Tachi, K. u. Okuda, C.: Mechanism of Orange Peel Defect Formation in Sprayed Coatings. *Proc. XIVth Intl. Conference in Organic Coatings*, Athens 1988.
- [90] Tachi, K., Yamada, K. u. Okuda, C.: Gloss of Coatings Applied by Electrostatic Rotary Bell Spraying. *Journal of Coatings Technology* 62 (1990), S. 19–25.
- [91] Schabel, W. u. Scharfer, P.: *Short course coating and drying of thin films*. Karlsruhe, KIT (2016).
- [92] Ondratschek, D., Schneider, M. u. Vogelsang, H.: *Forschungsbericht Forcierung des Wasserlackeinsatzes durch neue Trocknungsverfahren*. Stuttgart: Fraunhofer IPA 2001.
- [93] Willenbacher, N.: *Norbert Willenbacher: Rheology of coating fluids. 8th Short Course on Coating and Drying of Thin Films*. KIT Karlsruhe 2016.
- [94] Oswald, W.: *Persönliche Mitteilung*. Rheologielabor KIT, Karlsruhe 2016.
- [95] Ober, T. J.: Microfluidic Extensional Rheometry using a Hyperbolic Contraction Geometry. *Rheologica Acta* 52 (2013) 6, S. 529–546.
- [96] Ye, Q.: *Strömungssimulationen mit ANSYS Fluent, bisher unveröffentlicht*. Fraunhofer IPA: Stuttgart 2017.
- [97] Bieleman, J.: *Lackadditive*. Weinheim: Wiley-VCH 1998.
- [98] Szyszkowski, B. v.: Experimentelle Studien über kapillare Eigenschaften der wässrigen Lösungen von Fettsäuren. *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 64 (1908), S. 385.
- [99] Tego Chemie Service GmbH: *Tego Journal*. Essen: Tego Chemie Service GmbH 2007.
- [100] NanoFocus AG: *Auf die Optik kommt es an*. Sonderdruck. *Mo* 67 (2013) 10, S. 1–2.
- [101] Frindi, M. S.: *Untersuchungen zur Verbesserung der Appearance von Automobil-Lackierungen, Forschungsbericht*. Stuttgart: Fraunhofer IPA 2005.
- [102] Koleske, J. V. (Hrsg.): *Paint and coating testing manual*. Philadelphia: American Society for Testing and Materials 1995.

