

Grundlagenuntersuchungen für die Aushärtung von Pulverlacken mit Hilfe von NIR[®] - Strahlung

Dem Department Chemie
in der Fakultät für Naturwissenschaften
der Universität Paderborn

zur Erlangung des akademischen Grades

Dr. rer. nat.

vorgelegte Dissertation

von

Dipl.-Chem.
Jörg Reiter

Angefertigt im Fachgebiet
Chemie und Technologie der Beschichtungsstoffe
der Universität Paderborn

1. Gutachter Prof. Dr. A. Goldschmidt
2. Gutachter Prof. Dr. H.-J. Warnecke

eingereicht am 28.Oktober 2003

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeiten als wissenschaftlicher Mitarbeiter der Universität Paderborn, Fachbereich 13 - Fachgebiet Chemie und Technologie der Beschichtungsstoffe - in der Zeit von Juli 2000 bis April 2003 bei der Firma DuPont Pulverlack Deutschland GmbH & Co.KG Werk Landshut.

Herrn Prof. Dr. Artur Goldschmidt gilt mein besonderer Dank für die vielen fachlichen Anregungen während der Durchführung der Forschungsarbeiten und für seine kritische Durchsicht der Dissertation.

Herrn Prof. Dr. Hans-Joachim Warnecke danke ich für die konstruktiven Hinweise und Anregungen sowie für die spontane Übernahme des Koreferates.

Bei den Mitgliedern des Fachgebietes Chemie und Technologie der Beschichtungsstoffe Herrn Dipl.-Ing. Martin Samusch und Frau Martina Müller bedanke ich mich für die langjährige Unterstützung.

Für die fachliche und finanzielle Unterstützung bedanke ich mich bei der Firma DuPont Pulverlack Deutschland GmbH & Co. KG, insbesondere bei Herrn Dr. Rekowski.

Bei Herrn Dipl.-Chem.-Ing. Frank Zimmermann (Fa. DuPont) bedanke ich mich für seine engagierte, freundliche, hilfsbereite und selbstlose Unterstützung sowie seinen fachlichen und konstruktiven Ratschlägen während der Durchführung der Arbeiten.

Den Mitarbeitern des technischen Labors, Firma DuPont Pulverlack Deutschland GmbH & Co.KG Werk Landshut, namentlich Herrn Dipl.-Chem.-Ing. Frank Niggemann, Herrn Dipl.-Chem. Evgeny Davydov, Herrn Egon Stiegler (Lacktechniker), Herrn Dipl.-Chem.-Ing. Mike Schneider, Frau Roswitha Schraml (Lacktechnikerin), Herrn Detlef Leclair (Anwendungstechniker) und Frau Beatrice Dudek (Sekretärin) danke ich für ihre freundliche und hilfsbereite Unterstützung, den vielen praktischen Hinweisen und für die nette Atmosphäre während der langjährigen Arbeiten.

Bei Herrn Dr. Kettler (Fa. DuPont Performance Coatings GmbH & Co.KG, Wuppertal) bedanke ich mich für seine hilfsbereite und fachliche Unterstützung während der Forschungsarbeiten und für die zahlreichen spektroskopischen Untersuchungen an Pulverlackproben.

Für die kostenlose Bereitstellung von Mustermaterialien bedanke ich mich bei Herrn Dr. Huber, Herrn Stahlecker und Herrn Höhl (alle Fa. Merck KGaA Darmstadt), Herrn Dipl.-Chem.-Ing. Thomas von Oppenkowski (Kronos International Inc.), Herrn Franco Bozzetti (Ferro GmbH), Herrn Dipl.-Ing. Heiko Juckel (BYK-Chemie GmbH) und Herrn Dr. Jens-Uwe Vogt (Sachtleben Chemie GmbH).

Den Mitarbeitern der Fa. Adphos, insbesondere dem Forschungs- und Entwicklungsleiter Herrn Wirth, den Forschungs- und Entwicklungsingenieuren Herrn Gabel und Herrn Grill danke ich für die Kooperation auf dem Gebiet der NIR[®]- Technologie und der unbürokratischen Bereitstellung von Zubehör und Gerätschaften.

Besonders bedanke ich mich bei Herrn Risse, dem Leiter der mechanischen Werkstatt, und seinen Mitarbeitern. Durch ihre fachliche Kompetenz und ihr Engagement konnte die Techniksanlage modifiziert werden.

Besonderer Dank geht auch an Herrn Dipl.-Ing (FH) Toni Gugg-Helminger und seinen Mitarbeitern (Fa. Gigahertz-Optik). Durch ihre fachliche Kompetenz konnten wichtige Forschungsergebnisse erzielt werden.

Bei Herrn Konrad Horn (Fa. Konrad Horn Optik Messungen) bedanke ich mich für die unzähligen spektroskopischen Messungen und seine stets freundliche und hilfsbereite Unterstützung.

Bei Herrn Dr. René Mattern bedanke ich mich besonders herzlich für die freundschaftliche und zugleich fruchtbare Zusammenarbeit.

Meiner Familie und meiner Freundin danke ich für die vielfältigen Hilfestellungen und die mentale Unterstützung während der langjährigen Forschungsarbeiten.

Die vorliegende Dissertation widme ich meinen Eltern für ihr stetes Vertrauen in mein Handeln.

Symbolverzeichnis

Filmbildung

a	Konstante	[-]
A_0	Anfangsüberhöhung	[μm]
A_t	Überhöhung zum Zeitpunkt t	[μm]
h	Höhe	[mm]
K	Konstante	[-]
M_w	Gewichtsmittel	[g mol^{-1}]
$M_{w,c}$	kritisches Gewichtsmittel	[g mol^{-1}]
S	Spreadingkoeffizient	[mN m^{-1}]
t	Zeit	[s]
T	Temperatur	[K]
T_g	Glasübergangstemperatur	[K]
γ_L	Oberflächenspannung der Polymerschmelze	[mN m^{-1}]
γ_S	Oberflächenspannung des Substrates	[mN m^{-1}]
γ_{SL}	Grenzflächenspannung zwischen Substrat und Polymerschmelze	[mN m^{-1}]
η	Viskosität	[Pa s]
η_S	Schmelzviskosität	[Pa s]
λ	Abstand der Oberflächenstörung	[μm]
σ	Oberflächenspannung	[mN m^{-1}]

NIR®-Technologie

A	Amplitude	[μm]
A_B	Absorption des Bindemittels	[%]
A_{St}	Oberfläche des Strahlers	[m^2]
c_0	Lichtgeschwindigkeit im Vakuum	[m s^{-1}]
c_n	Lichtgeschwindigkeit im Medium	[m s^{-1}]
c_1	Erste Plancksche Strahlungskonstante	[W m^2]
c_2	Zweite Plancksche Strahlungskonstante	[m K]
c_3	Dritte Plancksche Strahlungskonstante	[m K]
d	Wendeldurchmesser	[mm]
E	Bestrahlungsstärke	[W m^{-2}]
E	Strahlungsenergie	[J]
E	elektrische Feldstärke	[V m^{-1}]
E_λ	spektrale Bestrahlungsstärke	[$\text{W m}^{-2} \text{nm}^{-1}$]
E_y	Vektor der elektrischen Feldstärke in y-Richtung	[-]
h	Plancksches Wirkungsquantum	[J s]
H	magnetische Feldstärke	[A m^{-1}]
H_z	Vektor der magnetischen Feldstärke	[-]
I	Strahlstärke	[J sr]
I_i	induzierte Stromstärke	[A]
k	Konstante	[-]
k	Boltzmann Konstante	[J K^{-1}]
L	Strahldichte	[$\text{W m}^{-2} \text{sr}^{-1}$]
L_λ	spektrale Strahldichte	[$\text{W m}^{-3} \text{sr}^{-1}$]
M	spezifische Ausstrahlung	[W m^{-2}]

M_λ	spektrale spezifische Ausstrahlung	[W m ⁻³]
n	Brechungsindex	[-]
p	Druck	[bar]
Q	Strahlungsenergie	[J]
R	Radius	[m]
t	Zeit	[s]
T_{St}	Strahlertemperatur	[K]
U_a	angelegte Spannung	[V]
x	Ortskoordinate	[mm]
x_{ED}	Abstand Emitterwendel-Diffusor	[mm]
y	Ortskoordinate	[mm]
z	Ortskoordinate	[mm]
α	Absorptionsgrad	[-]
ε	Emissionsgrad	[-]
ϕ	Energiestrom, Strahlungsfluß, Strahlungsleistung	[W]
η	Wirkungsgrad	[%]
φ	Azimutwinkel	[rad]
λ	Wellenlänge	[m]
$\bar{\nu}$	Frequenz	[s ⁻¹]
ν	Wellenzahl	[m ⁻¹]
σ	Stefan Boltzmann Konstante	[W m ⁻² K ⁻⁴]
υ	Polarwinkel	[rad]
ω	Raumwinkel	[sr]

Hochgesetzte Zeichen:

'

gerichtete Größen

Indices:

max	maximaler Energie zugeordnet
g	bezogen auf Grauen Körper
s	bezogen auf Schwarzen Körper
λ	wellenlängenabhängig
n	in Richtung der Flächennormalen
k	sphärisch
P	projiziert
A	bezogen auf Fläche

Spektroskopie

A_B	Absorption Beschichtungsstoff	[%]
A_S	Absorption Substrat	[%]
$d_{50,3}$	medianer Volumendurchmesser	[µm]
R_B	Reflexion Beschichtungsstoff	[%]
R_S	Reflexion Substrat	[%]
s	Schichtdicke	[µm]
T_B	Transmission Beschichtungsstoff	[%]
λ	Wellenlänge	[µm]

Energiebilanz

I	Stromstärke	[A]
Q	Wärmestrom	[J s ⁻¹]
U	Spannung	[V]

Modellentwicklung

$A_{\text{Pulver,gesamt}}$	Gesamtabsorption nach Multireflexion	[%]
A_{P1}	Absorption Freier Film	[%]
n	Anzahl Reflexionen	[-]
A_{S}	Absorption Substrat	[%]
A_{S}	Fläche Substrat	[m ²]
E_{λ}	spektrale Bestrahlungsstärke	[W m ⁻² nm ⁻¹]
$\Delta_{\text{R}}H$	Reaktionsenthalpie (exotherm)	[J g ⁻¹]
P_{λ}	absorbierte spektrale Strahlungsenergie	[W m ⁻² nm ⁻¹]
R_{P1}	Reflexion Freier Film	[%]
T_{P1}	Transmission Freier Film	[%]
η	Umsatz (Vernetzungsgrad)	[%]

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Problem- und Aufgabenstellung	3
3. Herstellung von Pulverlacken	4
4. Filmbildung von reaktiven Pulverlacken	6
4.1. Sintern	6
4.2. Schmelzen	7
4.3. Benetzen	7
4.4. Verlaufen	7
4.5. Vernetzen	9
5. Wärmeübertragungsverfahren für die Vernetzung von Pulverlacken	10
5.1. Wärmeübertragung durch Konvektion	10
5.2. Wärmeübertragung durch Infrarotstrahlung	12
5.2.1. Langwellige IR-Strahler	13
5.2.2. Mittelwellige IR-Strahler	14
5.2.3. Kurzwellige IR-Strahler	14
6. Nahe-Infra-Rot- Technologie (NIR [®])	20
6.1. Schematische Darstellung der Energiegrößen	23
6.2. Theoretische Grundlagen der Temperaturstrahlung	24
6.2.1. Temperaturstrahlung	24
6.2.2. Ausbreitungsgeschwindigkeit elektromagnetischer Strahlung	25
6.2.3. Beschreibung des Elektromagnetisches Spektrum	26
6.2.4. Definition eines Schwarzen Körpers	27
6.2.5. Definition der Strahldichte eines Schwarzen Körpers	28
6.2.6. Winkelunabhängigkeit der Strahldichte des Schwarzen Körpers	29
6.2.7. Definition der spezifischen Ausstrahlung eines Schwarzen Körpers: Lambertsches Kosinus-Gesetz	30
6.2.8. Hemisphärische spektrale spezifische Ausstrahlung eines Schwarzen Körpers	31
6.2.9. Spektralverteilung der spezifischen Ausstrahlung: Plancksches Gesetz	33
6.2.10. Strahlungsgesetz von Stefan und Boltzmann	35
6.2.11. Hemisphärischer spektraler Emissionsgrad	35
6.2.12. Spektrale spezifische Ausstrahlung eines Grauen Strahlers	37
6.2.13. Strahlungsleistung/Strahlungsenergie	37

6.2.14. Strahlstärke	37
6.2.15. Bestrahlungsstärke	38
6.3. Erzeugung des NIR [®] -Strahlungsfeldes	39
6.3.1. Emitter-Typen	40
6.3.2. Thermische Beanspruchung der Wolframhalogenlampen	41
6.4. Untersuchung des NIR [®] -Strahlungsfeldes	42
6.4.1. Meßaufbau für die NIR [®] -Strahlungsfelduntersuchungen	42
6.4.2. Strahlungsaufnehmer (Cosinusdiffusor)	43
6.4.3. Meß- und Auswertungsverfahren für die Strahlungsfelduntersuchungen	44
6.4.4. Durchführung der Strahlungsfeldvermessungen	46
6.4.4.1. Einfluß des Einschaltverhaltens auf die spektrale Bestrahlungsstärke	47
6.4.4.2. Vermessung der x-y-Ebene	48
6.4.4.3. Einfluß verschiedener Filter (Schutzscheiben) auf die Bestrahlungsstärke	50
6.4.4.4. Einfluß der Filterwirkung beim Einbrennen von Pulverlacken	55
6.4.4.5. Einfluß des Emittertyps auf die Bestrahlungsstärke	57
6.4.4.6. Berechnung der flächenbezogenen Bestrahlungsstärke	58
6.4.4.7. Berechnung des flächenbezogenen Wirkungsgrades	58
6.4.4.8. Einfluß des Abstandes auf die flächenbezogene Bestrahlungsstärke	59
7. Spektroskopische Untersuchungen an Beschichtungsstoffen und Substraten	61
7.1. Spektroskopisches Meßsystem	61
7.1.1. Vorteil des Doppelstrahlspektrometers mit Integrationskugel	64
7.2. Probenpräparation von Festsubstanzen (Thermoplaste/Duromere)	64
7.3. Spektroskopische Untersuchungen an unterschiedlichen Bindemitteln	65
7.3.1. Spezifische Kenndaten der eingesetzten Epoxidharze	66
7.3.2. Transmissions-, Reflexions- und Absorptionsspektren von Epoxidharzen	66
7.3.3. Spezifische Kenndaten der eingesetzten (sauren) Polyesterharze	69
7.3.4. Reflexions- und Absorptionsspektren von sauren Polyesterharzen	69
7.3.5. Reflexions-, Transmissions- und Absorptionsspektren von Härtern	72
7.4. Spektroskopische Untersuchungen anhand eines Pulverklarlackes	75
7.5. Beeinflussung des Absorptionsverhaltens eines Epoxidklarlackes	76
7.5.1. Einfluß von Füllstoffen auf das Absorptionsverhalten	77
7.5.2. Einfluß der mittleren Korngröße von Füllstoffen auf das Absorptionsverhalten	82
7.5.3. Einfluß von Pigmenten auf das Absorptionsverhalten	84
7.6. Spektroskopische Untersuchungen an Substraten	89

8. Energiebilanz eines NIR [®] -Einbrennofens (offenes System)	93
9. Modellentwicklung zur Vorhersage der Einbrennzeit von Pulverlacken	97
10. Zusammenfassung	111
11. Ausblick	113
12. Anhang	114
12.1. Geräteübersicht	114
12.2. Spektren	116
13. Literatur	119

1. Einleitung

Der gesetzgeberische Einfluß auf den Umweltschutz und die daraus resultierenden Auflagen zur Emissionsbegrenzung stellen weltweit die treibenden Kräfte für die Entwicklung umweltgerechter Lackiertechniken dar. Hierbei gilt es neue Konzepte zu erforschen, weiterzuentwickeln und technologisch umzusetzen, um so über die Emissionsbelastungen in Luft, Wasser und Boden hinaus das Gefährdungspotenzial der eingesetzten bzw. frei werdenden Rohstoffe, den Verbrauch von Rohstoffen und den Energiebedarf zu minimieren. Im Rahmen einer ganzheitlichen Bilanzierung kommen derzeit zur Lösung dieser Problematik High Solids-, Wasser- und Pulverlacke sowie strahlenhärtende Beschichtungsstoffe zum Einsatz.

Das Pulverlackieren ist ein noch recht junges Lackierverfahren. Es hat Mitte der 60er Jahre des vorigen Jahrhunderts erste Anwendungen gefunden. Nach anfänglich zögerlichen Wachstumsraten bis 1980 hat die Pulverlacktechnologie bis Anfang der 90er Jahre überdurchschnittliche Zuwachsraten verzeichnen können. Neue Marktstudien prognostizieren für diese umweltgerechte Beschichtungstechnik die im Rahmen der allgemein zu erwartenden üblichen Steigerungsraten [1] (vgl. Abbildung 1-1).

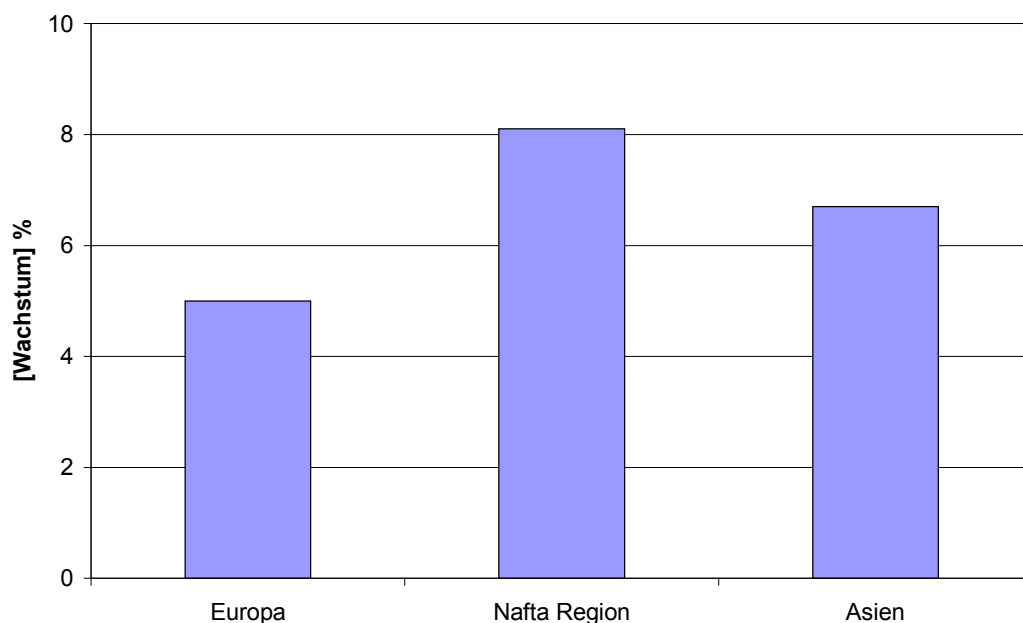


Bild 1-1 **Entwicklungstendenzen der regionalen Pulverlackproduktion (Prognose von 1998 bis 2008) [Quelle [1] : (Goldschmidt/ Streitberger, BASF-Handbuch Lackiertechnik 2002)**

Diese Entwicklungstendenzen mit Zuwächsen von + 5 % für Europa, + 8 % für die Nafta Region und +7 % für Asien sind auf der einen Seite vielversprechend, zugleich aber auch verwunderlich.

Aufgrund der ökologischen und ökonomischen Attraktivität der Pulverlacktechnologie

- Lösemittelfreiheit,
- kein Abwasser,
- Rückgewinnung und Wiederverwendung des Oversprays,
- günstige Investitions- und Betriebskosten,

müßten die Zuwachsraten derzeit bedeutend höher ausfallen.

Diese verhaltene Akzeptanz gegenüber der Pulverlacktechnik ist begründet in relativ

- hohen Schichtdicken,
- Schichtdickenschwankungen,
- hohen Einbrenntemperaturen,
- langen Einbrennzeiten,
- schlechten Verlaufseigenschaften,
- niedrigem Erstauftragswirkungsgrad und
- noch zu optimierender Applikationstechnik.

So erklärt sich, daß der Pulverlackverbrauch im Jahre 2001 weltweit lediglich 682.000 t (Europa: 297.000 t, Asien: 180.000 t, Nordamerika: 150.000 t, Südamerika: 35.000 t und Afrika: 20.000 t) [2] betrug.

Die bisherigen Erfolge basieren auf dem kontinuierlichen Verbesserungsprozeß der Pulverlacktechnologie durch die interdisziplinäre Zusammenarbeit von Rohstoffherstellern, Pulverlackproduzenten, Verarbeitern und Anlagenbauern.

Durch ein zusätzliches Zusammenwirken mit Forschungsinstituten und Hochschulen sowie der Durchführung einer zielorientierten, leistungsfähigen Grundlagenforschung kann die Basis für zunehmende Wachstumsraten dieser ökologischen Lackiertechnik geschaffen werden.

Hierdurch können neue Einsatzfelder für die Pulverlacke erschlossen, bzw. durch die Intensivierung und Koordinierung der Forschungsaktivitäten in bereits bestehenden Absatzmärkten gesteigert werden (z.B. Automobilbranche, Automobilzuliefer-, Holz- sowie Kunststoff- und Coil-Coating-Industrie).

2. Problem- und Aufgabenstellung

Obwohl die Pulverlacktechnologie zu einer der umweltfreundlichsten Lackierverfahren zählt, hat sie weltweit, wie erwähnt, noch nicht den erwarteten Marktanteil erreicht. Dieses ist auf die bereits zuvor aufgeführten Gründe zurückzuführen (vgl. Kapitel 1), die in vielen Fällen zur Ablehnung in den dafür prädestinierten aber auch neu erschlossenen Anwendungsgebieten führen. Die stetige Optimierung und Weiterentwicklung sowohl im Bereich der Beschichtungsstoffe als auch in den Bereichen der Applikations- und Härtungstechnologien stellt die Basis für die Behebung der zur Ablehnung führenden Ursachen dar.

Ein großes Problem der Pulverlackiertechnik wird in der Kombination aus zu hohen Einbrenntemperaturen und zu langen Einbrennzeiten bei der chemischen Vernetzung thermisch härtender Pulverlacke gesehen. Trotz der ökonomischen und ökologischen Vorteile muß dies bei thermisch sensiblen Werkstoffen zwangsläufig zur Ablehnung der Pulverlackiertechnik führen.

Deshalb wird in dieser Dissertation im Hinblick auf eine Lösung des Problems die NIR[®]-Technologie vorgestellt und untersucht. Diese ist ein neues Wärmeübertragungsverfahren durch Strahlung, bei dem durch eine hohe Leistungsdichte und Eindringtiefe der angebotenen Strahlung extrem kurze Aushärtungszeiten der Beschichtungsstoffe bei minimierter Substraterwärmung erzielt werden können. Ermöglicht wird dies durch die Kombination von Hochleistungs-Infrarot-Strahlungsquellen und fokussierenden Reflektorsystemen. Aufgrund der extrem hohen Aufheizraten der Pulverlackbeschichtung und der damit verbundenen Durchwanderung tiefer liegender Viskositätsminima während der Filmbildungsphase ist ein guter Verlauf auch bei niedrigen Schichtdicken zu erwarten [11]. Dieser wirtschaftliche Faktor ist neben den umwelttechnischen Aspekten oftmals der ausschlaggebende Faktor für den Einsatz oder die Ablehnung einer Technologie.

Des weiteren gilt es, die Einflußnahme der verschiedenen Verfahrensparameter in Bezug auf die erreichbare Beschichtungsqualität zu charakterisieren, den Einfluß verschiedener Stoffe und Stoffparameter für die Reduzierung der Einbrennzeit zu untersuchen und Prognosen für einen späteren industriellen Einsatz zu geben.

Es gilt deshalb, die Mechanismen der Energieübertragung durch NIR zu erforschen und die Ergebnisse für die praktische Nutzung aufzubereiten.

3. Herstellung von Pulverlacken

Wegen der im Vergleich zu flüssigen Beschichtungsstoffen grundsätzlich anderen Methodik der Herstellung von Pulverlacken, soll zum besseren Verständnis der nachfolgenden Aussagen die Beschreibung des großtechnischen Herstellungsprozesses von Pulverlacken an den Anfang gestellt werden. Dieser kann durch die folgenden Verfahrensschritte (1)-(10) erläutert werden:

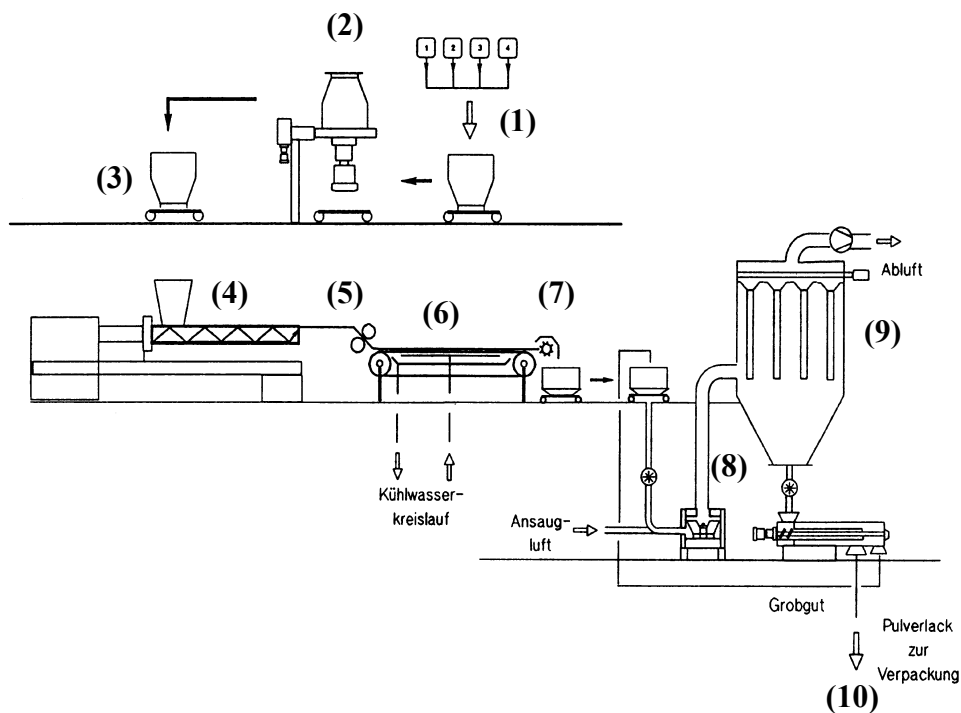


Bild 3-1 Konventioneller Pulverlackherstellungsprozeß

Die Rohstoffe (Harz, Härter, Pigmente, Füllstoffe und Additive) werden entsprechend der Rezeptur eingewogen (1). Nach vollständiger Einwaage aller festen Rezepturbestandteile (Reihenfolge: Füllstoffe, Additive, Pigmente, Harz und Härter) erfolgt die mechanische Vormischung in einem Mischer (2). Zum Einsatz kommen Taumelmischer, Pflugscharmischer oder Überkopfmischer, die mit den unterschiedlichsten Mischwerkzeugen ausgestattet werden können. Nach einer Mischzeit von bis zu 15 Minuten sind die Rezeptbestandteile zu einem homogenen Premix vermischt worden (3). Dieser Premix wird anschließend in einem Extruder (oszillierender Einschneckenextruder, Planetenwalzenextruder oder Doppelschneckenextruder) bei Temperaturen zwischen 80 ° und 130 °C aufgeschmolzen und homogenisiert bzw.

dispergiert (4). Das nach kurzer Verweilzeit im Extruder (30-60 Sekunden) gewonnene hochviskose Extrudat wird sofort nach Verlassen des Extruders durch zwei gekühlte Quetschwalzen (5) zu einem breiten, aber nur wenige Millimeter dicken Materialteppich ausgewalzt. Durch den Transport auf einem ebenfalls gekühlten Förderband (6) beschleunigt sich der Abkühlprozeß zusätzlich und eine Vorreaktion der reaktiven Polymerschmelze wird damit nahezu ausgeschlossen. Der auf Temperaturen $< 35\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlte Materialteppich wird mit einem Brecher (7) zu groben Chips vorgebrochen. Um das so gefertigte, noch grobstückige Material zu einem verarbeitungsfähigen Pulverlack zu konfektionieren, müssen sich Fein- und Feinstmahlungen anschließen. In der Mühle (8) werden die groben Chips zu einem Pulver vermahlen. Da das erhaltene Pulver noch nicht die gewünschte Korngrößenverteilung aufweist, muß es im Sieb (9) klassifiziert werden. Während das Grobkorn noch einmal vermahlen wird, muß das Feinkorn aus dem Prozeß entfernt werden. Am Ende des Herstellungsprozesses wird das Pulver mit der gewünschten Kornverteilung verpackt (10). Diese Prozeßfolge gilt nach wie vor als „Stand der Technik“.

4. Filmbildung von reaktiven Pulverlacken

In dem Kapitel 3 wurde darauf hingewiesen, daß Pulverlacke bedingt durch ihren Herstellungsprozeß keine einheitliche Korngröße besitzen. Die Charakterisierung erfolgt deshalb neben der Korngröße auch über ihre Korngrößenverteilung. Diese ist vom verwendeten Mühlen- bzw. Rotortyp und Sichtertyp sowie den eingestellten Betriebsparametern abhängig. Die Applikation des Pulvers auf das zu beschichtende Substrat erfolgt durch handelsübliche elektrostatische Sprühverfahren (Ionisationsaufladung oder Reibungsaufladung). Für alle Applikationsmethoden gilt, daß die Pulverlacksschicht aus einer Vielzahl von Einzelpartikeln gebildet wird (stochastischer Belegungsprozeß). Bei der mikroskopischen Betrachtung wird eine deutliche Wellenstruktur erkennbar. Das optische Erscheinungsbild der ausgehärteten Pulverbeschichtung wird dabei hauptsächlich von der Gleichmäßigkeit der Pulverschicht und dem anschließenden Filmbildungsprozeß bestimmt.

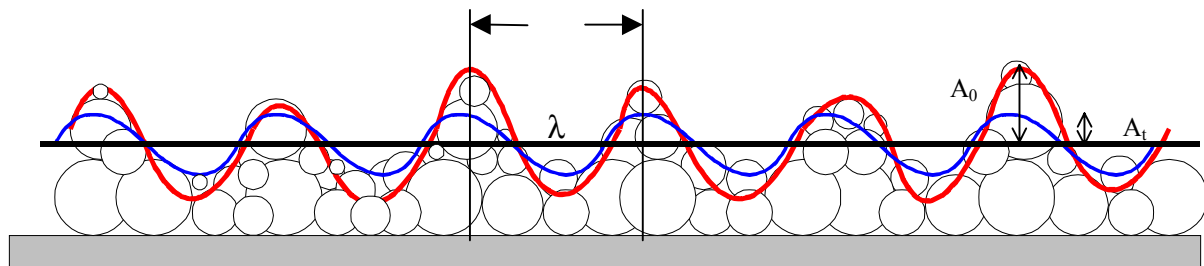


Bild 4-1 Wellenstruktur bei der Pulverabscheidung auf dem Substrat

Der Filmbildungsprozeß reaktiver Pulverlacke ist ein äußerst komplexer Vorgang, der zur Vereinfachung bei der Beschreibung in seine Einzelschritte Sintern, Schmelzen, Benetzen, Verlaufen und Vernetzen unterteilt werden kann [3]. Diese Prozessschritte laufen während der Filmbildungsphase synchron ab, werden aber hier für das bessere Verständnis zunächst getrennt voneinander behandelt.

4.1 Sintern

Nach der Applikation gelangt das beschichtete Objekt über Transportsysteme in den Konvektions- oder IR-Einbrennofen. Durch die thermische Belastung des Pulvers wird die erste Phase der Filmbildung eingeleitet - die Pulverpartikeln wachsen zusammen (sintern). Die treibende Kraft dieses Vorganges ist in der Absenkung der Freien Energie zu sehen, da die Gesamtoberfläche durch die Vereinigung der einzelnen Pulverpartikeln verringert wird (energetisch günstigerer Zustand).

4.2 Schmelzen

Bei weiterer Temperaturerhöhung werden die Polymerteilchen in eine Polymerschmelze überführt. Die Viskosität ist dabei nach G.C. Berry [4] unmittelbar vom Gewichtsmittel M_w des Harzes abhängig [5].

$$\eta_s = K M_w^a \quad \text{mit} \quad \begin{aligned} 1 < a < 2,5 \wedge M_w < M_{w,c} \\ a = 3,5 \wedge M_w > M_{w,c} \end{aligned} \quad (\text{Gl. 4-1})$$

Beim Überschreiten des kritischen Molekulargewichtes $M_{w,c}$ kann sich ein molekulares Verschlaufungsnetzwerk ausbilden, welches zu einem starken Viskositätsanstieg führt.

Die Temperaturabhängigkeit der Viskosität kann mit den bekannten Beziehungen von Arrhenius, Frenkel und Eyring [6], gültig für $T > T_g + 100 \text{ K}$ bzw. der Gleichung von Williams, Landel, Ferry (WLF-Gleichung) [7] beschrieben werden.

4.3 Benetzen

Parallel zum Schmelzprozeß setzt der Benetzungsvorgang der Pulverschmelze auf dem Substrat ein. Dieser verläuft spontan, wenn der Spreitungskoeffizient S einen positiven Wert aufweist.

$$S = \gamma_s - (\gamma_L + \gamma_{SL}) > 0 \quad (\text{Gl. 4-2})$$

mit γ_s Oberflächenspannung Substrat
 γ_L Oberflächenspannung Polymerschmelze
 γ_{SL} Grenzflächenspannung Substrat-Polymerschmelze

Dies ist bei der Beschichtung von metallischen Oberflächen ($\gamma_s = 100\text{-}2000 \text{ mN m}^{-1}$) im Vergleich zu Polymerschmelzen ($\gamma_L = 20\text{-}40 \text{ mN m}^{-1}$) gegeben. Bei der Beschichtung von Kunststoffoberflächen wie z.B. Polypropylen, Polyethylen oder Polyamid mit niedrigen Oberflächenspannungen ($\gamma_s < 30 \text{ mN m}^{-1}$) oder bei der Integration eines Pulverüberzuges in eine Mehrschichtlackierung können jedoch beträchtliche Benetzungsschwierigkeiten auftreten.

4.4 Verlaufen

Nach der Pulverapplikation wird auf dem Substrat eine wellenförmige Oberfläche erhalten (vgl. Abb. 4-1). Partikelgröße und Korngrößenverteilung bestimmen die Welligkeit zwischen Berg und Tal. Der Abstand zwischen den Oberflächenüberhöhungen (Abstand zweier Wellenberge) wird als Wellenlänge λ bezeichnet. A_0 ist die Anfangsüberhöhung (Differenz zwi-

schen den Wellenbergen und der mittleren Schichtdicke), die direkt nach der Applikation erhalten wird. Durch die Prozesse Sintern, Schmelzen, Benetzen und dem anschließenden Verlaufen findet eine Nivellierung der Oberfläche statt. Nach der Verlaufszeit t wird eine geringere Anfangsüberhöhung $A_{(t)}$ vorgefunden. Eine mathematische Beschreibung dieses Prozesses erfolgte durch S.E. Orchard [8], T.C. Patton [9], und J.R. Rhodes [10].

$$\ln \frac{A_{(t)}}{A_0} = -\frac{16 \pi^4 h^3 \sigma}{3 \lambda^4 \eta} t \quad (\text{Gl. 4-3})$$

Dieser Ansatz gilt strenggenommen nur für thermoplastische Polymere bei isothermer Prozeßführung. Bei der Behandlung von thermoreaktiven Pulverlacken ist zu beachten, daß weder die Viskosität noch die Oberflächenspannung zeitlich konstante Parameter darstellen, da sie von der Temperatur und der zeitlichen thermischen Beanspruchung abhängen. Neben den stofflichen Parametern (Oberflächenspannung und Viskosität) besitzen besonders die verfahrenstechnischen Größen, wie die mittlere Schichtdicke h und der Abstand zwischen den Oberflächenüberhöhungen λ , einen großen Einfluß auf den Verlauf, da sie mit der dritten bzw. vierten Potenz in die Gleichung eingehen (vgl. Gleichung 4-3).

Bei der Charakterisierung des Fließverhaltens von Pulverlacken helfen Viskositäts-Zeit-Kurven (Rheogramm vgl. Abbildung 4-2), wenn aus ihren Meßwerten sogenannte Fluiditätsintegrale berechnet werden. Dabei spielen die Zeitintervalle (t_1 und t_2), in denen eine vereinbarte Viskositätsgrenze unterschritten wird, eine entscheidende Rolle. Mit Hilfe von Computer-Programmen können, nach experimenteller Bestimmung von materialspezifischen Kenndaten, die Fluiditätsintegrale und damit die Verlaufseigenschaften für beliebige Aufheizraten mit großer Genauigkeit berechnet werden [1,11].

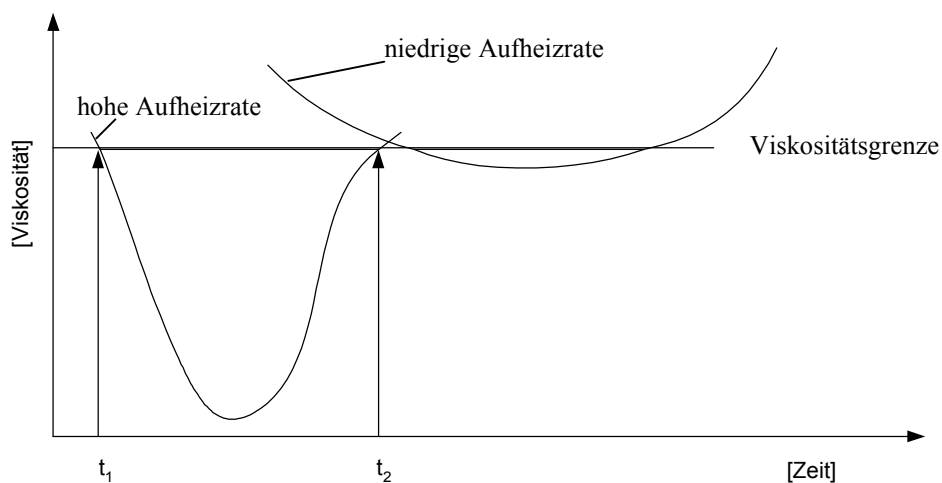


Bild 4-2 Rheogramm: Festlegung der Viskositätsgrenze für die Berechnung der Fluiditätsintegrale

4.5 Vernetzen

Der Verlaufsprozeß hängt in beträchtlicher Weise von dem gewählten Temperaturprofil bzw. der Heizrate und der Reaktivität des eingesetzten Bindemittels ab. Die ersten chemischen Reaktionen laufen schon bei Temperaturen unterhalb des Schmelzpunktes ab. Da nach Arrhenius die Geschwindigkeitskonstante bei Temperaturerhöhung exponentiell ansteigt, wird die chemische Vernetzung bei höheren Temperaturen erheblich beschleunigt. Durch Viskositätserhöhung wird der Verlaufsvorgang beendet. Das Ergebnis der chemischen Reaktion ist die Ausbildung eines duromeren Netzwerkes.

In diesem Kapitel wurde gezeigt, daß der Filmbildungsprozeß ein komplexer Vorgang ist. Zum besseren Verständnis wurden die Einzelprozesse: Sintern, Schmelzen, Benetzen, Verlaufen und Vernetzen getrennt voneinander vorgestellt. Die Grenzen der einzelnen Prozesse sind fließend und laufen synchron ab [11]. Bei der Ausbildung einer chemisch vernetzten homogenen Polymerschicht aus der pulvrigen Feststoffphase werden also eine Reihe physikalischer als auch chemischer Prozesse unter zweifachem Wechsel des Aggregatzustandes durchlaufen, die durch Zufuhr von Wärme initiiert bzw. beschleunigt werden. Im nachfolgenden Kapitel wird auf die verschiedenen Verfahren der Wärmeübertragung näher eingegangen und deren Einfluß auf den Vernetzungsprozeß, der eindeutig im Zentrum der Filmbildung steht, aufgezeigt.

5. Wärmeübertragungsverfahren für die Vernetzung von Pulverlacken

Die Vernetzung von Pulverlackbeschichtungen, basierend auf den Polymerklassen der Epoxide, Polyester, Epoxid-Polyester-Gemische, Polyurethane und Acrylate erfolgt im Bereich der industriellen Verarbeitung in der Regel in Durchlauf- oder Kammeröfen. Das beschichtete Werkstück wird dabei durch Energieübertragung über Konvektion und / oder Infrarotstrahlung aufgeheizt und unter nahezu isothermen Bedingungen ausgehärtet. In den nachfolgenden Kapiteln werden diese Wärmeübertragungsverfahren [1], die den größten Anwendungsbereich bieten, getrennt voneinander beschrieben und die Vor- bzw. Nachteile aufgezeigt. Neben diesen beiden Arten der Energieübertragung seien der Vollständigkeit halber das Induktions- und das Konduktionsverfahren erwähnt. Diese Verfahren sind zum Teil aber nur auf spezielle Lacksysteme anwendbar oder sind produktionstechnisch auf engere Anwendungsfelder begrenzt und werden daher an dieser Stelle nicht weiter behandelt.

5.1 Wärmeübertragung durch Konvektion

In Konvektionsöfen wird ein zirkulierender Heißluftstrom (Anströmgeschwindigkeit: 2-15 m s⁻¹; Umlufttemperatur: 150-250 °C) an die kalte Oberfläche des beschichteten Werkstückes geführt. Infolge der Temperaturdifferenz wird Wärmeenergie vom Überträgermedium (Luft) auf das kältere Lackierobjekt übertragen. Das Überträgergas kühlt sich während der Energieübertragung ab und muß für einen dauerhaften Wärmeaustausch immer wieder aufgeheizt werden. Die Beheizung der Umluft kann direkt oder indirekt über unterschiedliche Medien erfolgen. In der Praxis gebräuchlich sind Erdgas, Erdöl und elektrischer Strom. Die Auswahl der Beheizungsart richtet sich dabei nach den wirtschaftlichen oder betriebspezifischen Gesichtspunkten und vornehmlich nach der geforderten Beschichtungsqualität. Die auf die Lackschicht durch erzwungene Konvektion übertragene Energie führt zu einer Erwärmung der oberflächennahen Pulverlackschichten. Dann erst erfolgt die Durchwärmung der gesamten Pulverlackschicht über Wärmeleitung bis hin zur Substratgrenzschicht. Die Erwärmung der Lackschicht führt zu einem Temperaturgefälle relativ zu den für einen Wärmeübergang nicht direkt zugänglichen Stellen des Substrates. Hierdurch entsteht ein Wärmefluß im Lackierobjekt selbst, der proportional zum Temperaturgradienten im Objekt ist. Ist die Wärmeleitfähigkeit, wie bei allen metallischen Untergründen (30-450 W K⁻¹ m⁻¹), hoch, fließt die Wärmeenergie von der Übertragungsstelle relativ schnell in die kälteren Bereiche des Substrates ab. Erst nach vollständiger Durchwärmung des Substrates erreicht auch die an der Grenzschicht befindliche Lackschicht die notwendige Vernetzungstemperatur. Die Vernetzung des Pulverlackes beginnt somit an der Oberfläche der Lackschicht und setzt sich zeitlich verzögert bis

zur Substratgrenzschicht fort. In der Abbildung 5-1 ist das Prinzip der konvektiven Härtung schematisch dargestellt.

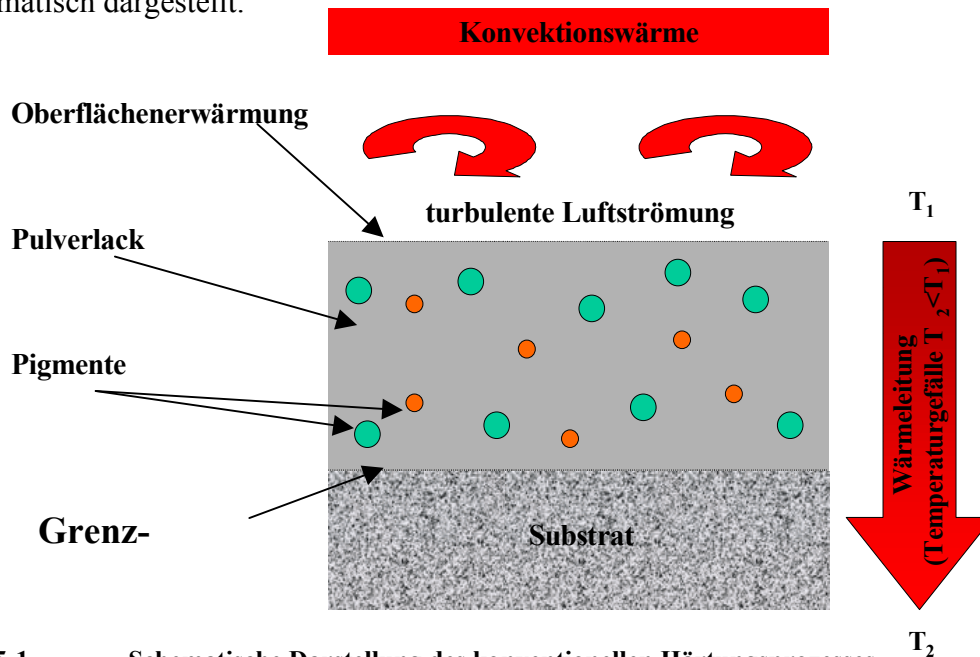


Bild 5-1 Schematische Darstellung des konventionellen Härtungsprozesses

Die Verweilzeit des beschichteten Objektes im Ofen wird durch die Aufheizzeit und die Haltezeit bestimmt. Während die Aufheizzeit von der Dicke des Substrates und der Gestaltung der Aufheizzone abhängt, wird die erforderliche Haltezeit von der Einbrenntemperatur und der Reaktivität des verwendeten Pulverlacksystems (Verarbeitungsbreite der Beschichtungsstoffe) bestimmt. In der Abbildung 5-2 ist der zeitliche Temperaturverlauf eines dünnwandigen und dickwandigen Objektes beim Durchlauf durch einen Konvektionsofen dargestellt.

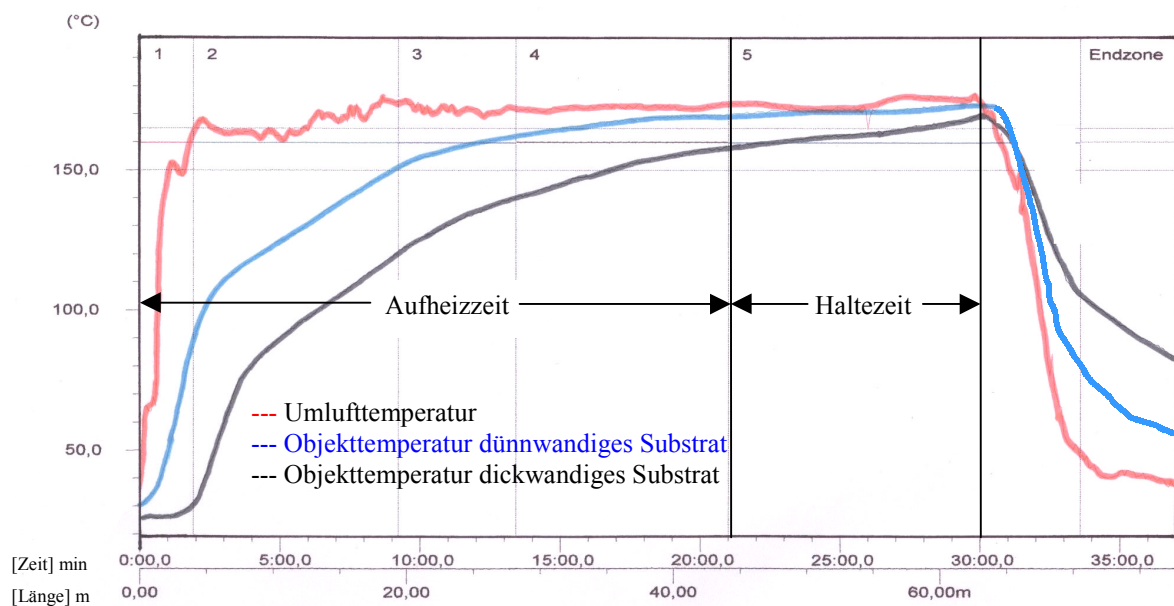


Bild 5-2 Objekt- und Umlufttemperatur beim Durchlauf im Konvektionsofen
Quelle: DuPont Pulverlack Deutschland GmbH & Co. KG

Die Objekttemperatur steigt im Eingangsbereich des Konvektionsofens zunächst nur sehr langsam an (Energieverluste an den Schleusen), im Ofeninneren jedoch zügig (großes Temperaturgefälle). Durch die stetige Objekterwärmung verringert sich die Temperaturdifferenz zwischen Objekt und Umluft, so daß die Aufheizgeschwindigkeit wieder abnimmt. Generell fallen die Aufheizraten von dickwandigen Substraten im Vergleich zu dünnwandigen Substraten deutlich niedriger aus. In Abhängigkeit von der Bauform, der Temperaturführung und der Substratdicke werden Aufheizraten zwischen 10 und maximal 40 K min⁻¹ erreicht. Nach der Aufheizzeit hat das Objekt die gewünschte Einbrenntemperatur erreicht. Die Haltezeit verläuft nun unter nahezu isothermen Bedingungen. Im Anschluß an den Härtingsprozeß erfolgt die Abkühlphase auf Raumtemperatur.

Der Vorteil der Konvektionsöfen – und damit die Erklärung für deren weite Verbreitung – liegt in ihrer universellen Verwendbarkeit. Alle wärmehärtenden Pulverlacke, unabhängig von der Schichtdicke und der Pigmentierung, können im Konvektionsofen auf allen wärmeunempfindlichen Grundmaterialien und bedingt auf thermisch sensiblen Substraten (Kunststoffe) ausgehärtet werden. Für ein Pulverlacksystem, das sich in der Art bzw. Höhe der Pigmentierung unterscheidet, gelten nahezu die gleichen Einbrennbedingungen, d. h. der Farbtonwechsel hat keine Auswirkung auf die verfahrenstechnischen Betriebsparameter. Die Werkstückgeometrie spielt bei dem Härtingsprozeß nur eine untergeordnete Rolle, da die Wärmeenergie durch Wärmeleitung sämtliche Werkstückpartien erreichen kann. Bedingt durch die gezielte Temperaturführung ist außerdem die Gefahr des Überbrennens, d. h. eine Schädigung des Lackfilms durch Überhitzung bestimmter Werkstückbereiche, minimal.

Die Nachteile der Konvektionsöfen sind hauptsächlich in den niedrigen Aufheizraten der Beschichtung zu sehen und den dadurch resultierenden langen Einbrennzeiten von 15 – 35 Minuten. Bei entsprechend hohem Teiledurchsatz führt dies zu einer entsprechenden Verlängerung der Anlage und damit einem extrem hohen Platzbedarf. Der zudem relativ hohe Energieverbrauch (Anfahren auf Betriebstemperatur, Durchwärmung des gesamten Lackierobjektes auf Vernetzungstemperatur) wird durch Isolations- und Öffnungsverluste sowie durch Wärmeaustag durch das Werkstück und der Transportsysteme zusätzlich gesteigert.

5.2 Wärmeübertragung durch Infrarotstrahlung

Der umständliche Weg des indirekten Wärmetransports durch Wärmeübergang gasförmiger Medien kann auch direkt mit elektromagnetischen Wellen in Form von IR-Strahlen geeigneter Wellenlängen erfolgen. Die Wahl der geeigneten IR-Strahlung zur Härtung von Pulverlacken richtet sich dabei in erster Linie nach den stoffspezifischen Eigenschaften der Beschichtungs-

stoffe bezüglich ihres Absorptions-, Transmissions- und Reflexionsverhaltens. Im Falle besonderer Applikationen wird die Wahl der geeigneten IR-Strahlung aber auch über die stoffspezifischen Eigenschaften des Substrates bezüglich des Absorptions- und Reflexionsverhaltens vorgenommen (vgl. Kapitel 5.2.1). Im technischen Anwendungsbereich hat sich für die IR-Strahlungshärtung ein Wellenlängenbereich zwischen 1,2 und 5 μm bewährt. Grundsätzlich wird, je nach Lage des Emissionsmaximums der Strahlungsquelle, zwischen lang-, mittel- und kurzwelligen Strahlern unterschieden. In der Tabelle 5-1 ist die Einteilung technischer Strahler nach ihrer Oberflächentemperatur bzw. der Wellenlänge maximaler Energie wiedergegeben. In der rechten Spalte sind zudem die erforderlichen Strahler-Aufheizzeiten, die bis zum Erreichen der maximalen Oberflächentemperatur benötigt werden, aufgeführt. Da sich der Härtingsprozeß der technischen Strahler zum Teil deutlich voneinander unterscheidet, werden die Strahler bezüglich ihrer Strahlerart getrennt voneinander abgehandelt.

Tabelle 5-1 Einteilung technischer Strahler nach der Oberflächentemperatur bzw. der Wellenlängen maximaler Energie

Strahlerart	Oberflächentemperatur [°C]	Wellenlänge max. Energie [nm]	Strahler-Aufheizzeit [s]
Langwellig	300 bis 600	5000 bis 3300	120
Mittelwellig	700 bis 1000	3000 bis 2300	30
Kurzwellig	1100 bis 2200	2000 bis 1200	1

5.2.1 Langwellige IR-Strahler:

Strahler mit einem Wellenlängenmaximum zwischen 3,3 μm und 5 μm werden als Dunkelstrahler bezeichnet, da sie unterhalb von 700 °C keine sichtbaren Strahlungsanteile emittieren. In diesem Wellenlängenbereich absorbieren aber fast alle Beschichtungsstoffe praktisch keine Energie, so daß im Falle von strahlungsundurchlässigen stark absorbierenden metallischen Untergründen (durch Vorbehandlung) der in der Lackschicht nicht umgesetzte Energieanteil entsprechend den stoffspezifischen Eigenschaften des Substrats in Wärme umgesetzt wird. Damit ergibt sich die Möglichkeit Beschichtungen auch von der Unterseite her auszuhärten. Trotz des geringen Energieangebots (bis 20 kW m⁻²) und der langen Einbrennzeiten werden Dunkelstrahler zur Härtung von dicken Lackschichten (200 μm) eingesetzt, da sich hierdurch Entgasungs- (z.B. bei Polykondensationsreaktionen) und Haftungsdefekte vermeiden lassen. In der Abbildung 5-3 ist das Härtingsprinzip schematisch dargestellt.

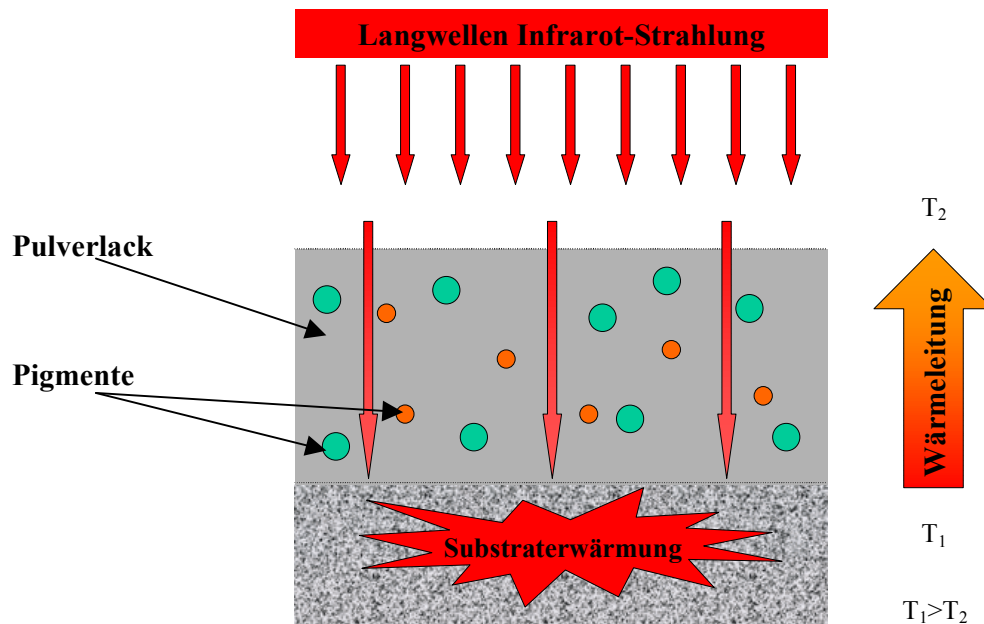


Bild 5-3 Schematische Darstellung des Härtingsprozesses von Langwellen-Infrarot-Strahlern

5.2.2 Mittelwellige IR-Strahler

Wird die Temperatur der Strahler auf 700 – 1000 °C angehoben, werden Wellenlängen maximaler Energie von 2,5 μm – 3 μm erreicht (siehe Verschiebungsgesetz von Wien Kapitel 6.2.9). Der Vorteil des höheren Energieangebots (siehe Strahlungsgesetz von Stefan und Boltzmann Kapitel 6.2.10) -es werden flächenbezogene Leistungen von bis zu 50 kW m^{-2} erreicht- wird durch die sehr hohen stoffspezifischen Absorptionen funktioneller Gruppen (Grundschrwingungen: CH-, OH- oder NH-Gruppen) im Filmbildner ergänzt. Strahler dieses Mittelwellenbereichs besitzen wegen ihrer höheren Strahlertemperatur nun auch geringe Emissionsanteile im sichtbaren Bereich, so daß auch farbtionspezifische Absorptionen auftreten. Es handelt sich bei diesen Strahlertypen um Hellstrahler. Auf die Darlegung des Härtingsprinzips und die Beschreibung der Vor- bzw. Nachteile wird an dieser Stelle bewußt verzichtet und auf das nächste Kapitel – **Kurzwellige IR-Strahler** – verwiesen.

5.2.3 Kurzwellige IR-Strahler

Werden die Strahler bei Temperaturen von 1100 – 2200 °C betrieben, so wird das Ausstrahlungsspektrum in den kurzwelligen IR-Bereich mit Wellenlängen maximaler Energie von 2 – 1,2 μm verschoben. Der Vorteil des erheblich höheren Angebots an Strahlungsenergie (flä-

chenbezogene Leistung von mehr als 100 kW m^{-2}) wird auch hier durch die stoffspezifischen Absorptionen der funktionellen Gruppen im Filmbildner komplettiert (wesentlich niedriger als im Wellenlängenbereich $2,5 \mu\text{m} - 3 \mu\text{m}$).

In der Abbildung 5-4 sind die Absorptionsbanden der funktionellen Gruppen (Kombinationsschwingungen im Wellenlängenbereich von $1,95 - 2,5 \mu\text{m}$; erste, zweite und dritte Obertöne im Wellenlängenbereich von $0,7 - 2,05 \mu\text{m}$) für den Wellenlängenbereich von $0,7 - 2,5 \mu\text{m}$ (langwelliger VIS- und kurzwelliger IR-Bereich) wiedergegeben.

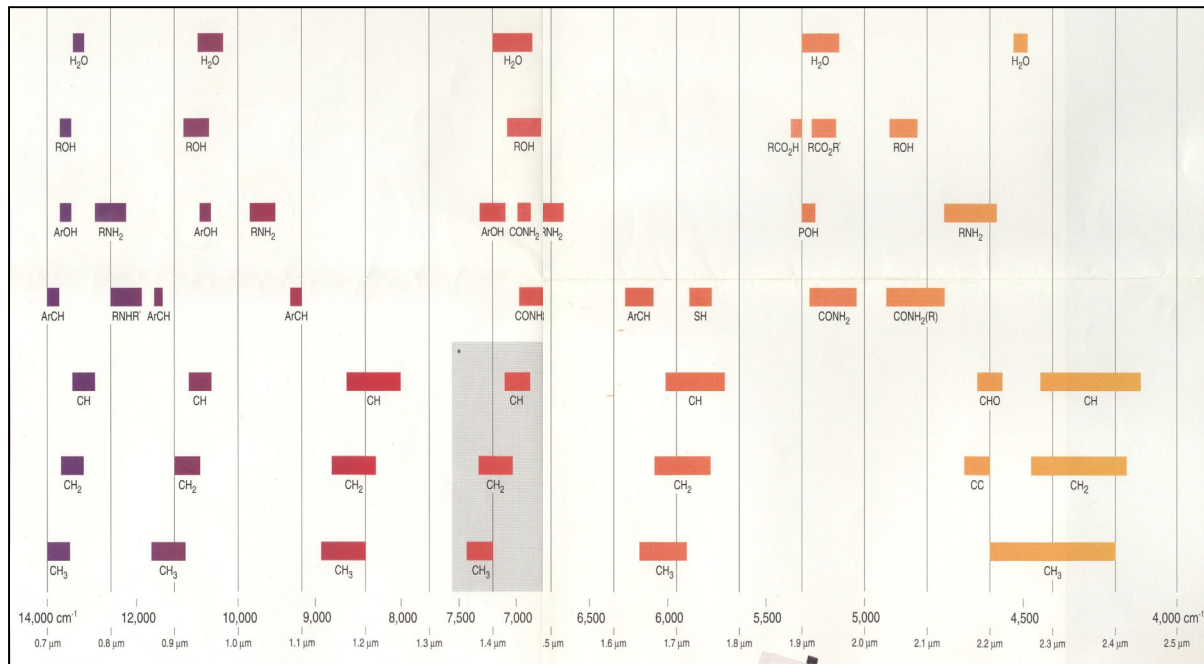


Bild 5-4 Wellenlängenbereiche der Absorptionsbanden funktioneller Gruppen

Strahler dieses Wellenbereichs besitzen wegen der höheren Temperatur nun auch beträchtliche Emissionsanteile im sichtbaren Bereich. Es handelt sich also auch hier um Hellstrahler.

Trifft Strahlung des kurzwelligen und / oder mittelwelligen IR-Bereichs auf die Lackierung auf, so wird diese Strahlungsenergie durch Absorption an der Oberfläche oder innerhalb der Beschichtung in Wärmeenergie umgewandelt (Schichtdickenabhängigkeit!). Der Strahlungsanteil, der den Lackfilm ungehindert passieren kann, geht dabei nicht verloren, sondern wird bei strahlungsundurchlässigen Substraten an der Oberfläche durch Absorption in Wärme umgewandelt oder aber dort reflektiert. Ein Teil der reflektierten Strahlung wird wiederum im Film absorbiert und zusätzlich in Wärme umgewandelt (Multireflexion). In der Konsequenz führt dies zu einem sehr schnellen Aufheizen des Lackmaterials (Schmelzen der Pulverlackpartikeln). Ähnlich dem konvektiven Härtingsprinzip führt das Aufheizen des Lackes zu einem Temperaturgefälle hinsichtlich der nicht direkt zugänglichen Stellen des Werkstücks.

Hierdurch wird ein Wärmeﬂuß im Lackierobjekt eingeleitet. Bei metallischen Untergründen ﬂießt die Wärmeenergie wegen der hohen Wärmeleitfähigkeiten sehr schnell in die kalten Bereiche des Substrates ab. In der Abbildung 5-5 ist das Härtingsprinzip schematisch dargestellt. Wegen der sehr hohen Aufheizraten (abhängig von der Art und Höhe der Pigmentierung sowie von der Dicke des Substrates), die nun zwischen 80 und 120 K min⁻¹ liegen, ist der Härtingsprozeß bereits nach 90 – 900 Sekunden abgeschlossen, ohne eine vollständige Durchwärmung im Falle von massiven dickwandigen Substraten zu bewirken (vgl. Abbildung 5-6). Die Aushärtung des Pulverlackes erfolgt auf jeden Fall von der Oberfläche zum Substrat hin.

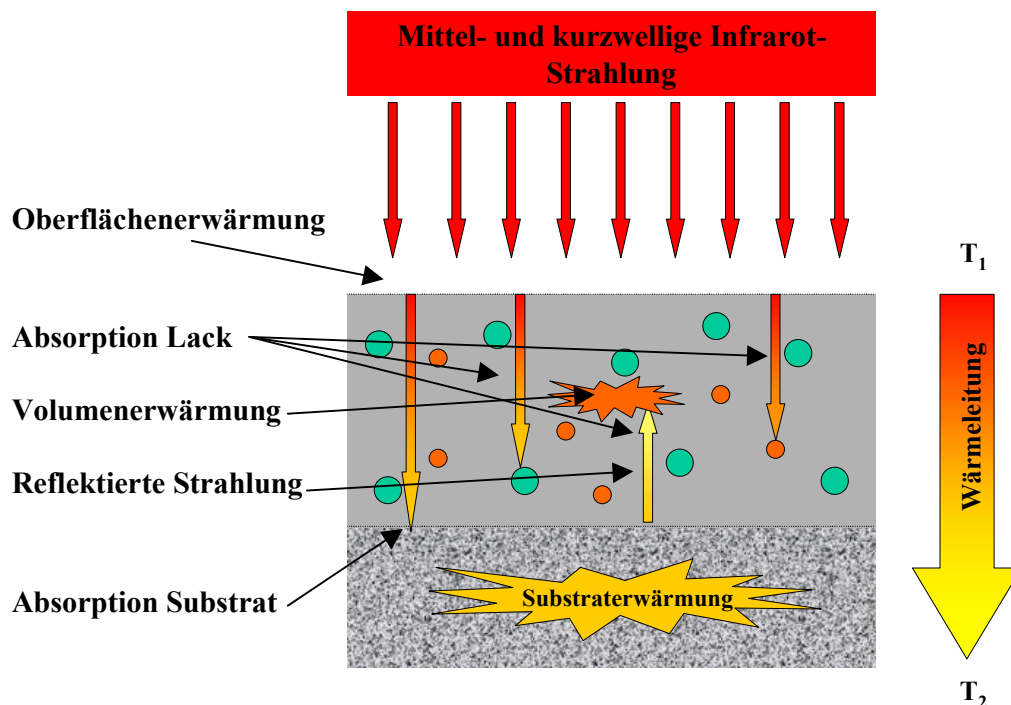


Bild 5-5 Schematische Darstellung des Härtingsprozesses von Mittel- und Kurzwellen-Infrarot-Strahlern

Der entscheidende Vorteil bei der Härtung von Beschichtungsstoffen durch mittel- bzw. kurzwellige IR-Strahlung – und damit die Erklärung für die ebenfalls weite Verbreitung auch in Kombination mit Konvektionsöfen – ist in den hohen Aufheizraten der Lackierung zu sehen. Diese führen zur Verkürzung der Einbrennzeiten (⇒ Platzersparnis durch kürzere Ofenlängen) und damit durch die nicht vollständige Durchwärmung bei dickwandigen Substraten (⇒ geringerer Energieaufwand) zu weniger hohen thermischen Belastungen des Werkstückes (vgl. Abbildung 5-6).

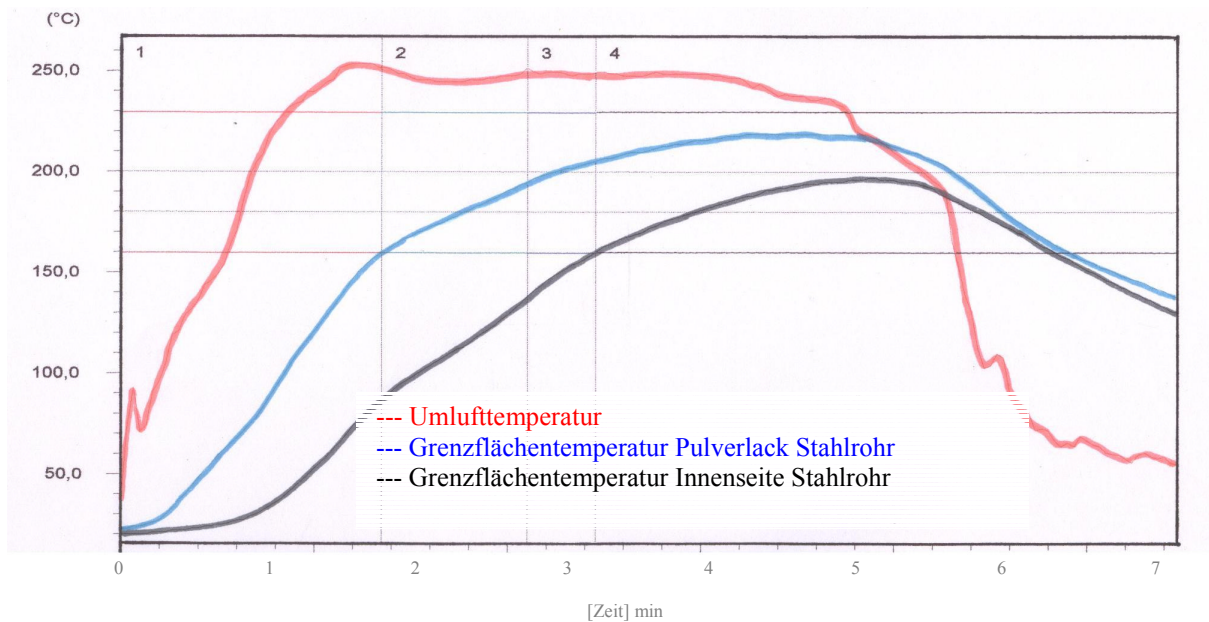


Bild 5-6 Objekt- und Umlufttemperatur beim Durchlauf in einem Kombinationsofen (Konvektions-IR-Strahlungssofen)

Da die Wärme also bei kurzer Beanspruchung nicht tief in den Untergrund eindringen kann (im Falle von dickwandigen Substraten) ist zudem mit einer schnellen Rückkühlung während der Abkühlphase zu rechnen. Aber auch bezüglich der Beschichtungsqualität sind entsprechende Vorteile zu sehen, die sich bedingt durch die schnelle Viskositätsabsenkung und der Durchwanderung tiefer liegender Viskositätsminima, in besseren Verlaufseigenschaften widerspiegelt [11]. Die zudem universelle Verwendbarkeit – hinsichtlich der Anwendung auf alle wärmehärtenden Pulverlacksysteme und fast alle Werkstoffe (bedingt Kunststoffe und Holz) – macht diese Technik zu einem der attraktivsten Einbrennverfahren in der verarbeitenden Industrie. Durch die extrem kurze Betriebsbereitschaft bis zum Erreichen der maximalen Strahlertemperatur wird ein zügiges Anfahren der Öfen gewährleistet (vgl. Tabelle 5-1). Schnelle und gute Steuerbarkeit der Oberflächentemperatur durch berührungslos arbeitenden Pyrometer ermöglichen gezielte Eingriffe in die Prozeßführung.

Dennoch stehen dieser Vielzahl von Vorteilen auch einige Nachteile entgegen. Während das Schmelzen und Härten von direkt bestrahlten Beschichtungen ohne Schwierigkeiten verläuft, kann es zu Problemen bei Hinterschneidungen und nicht direkt zugänglichen Innenräumen kommen. Hier kann die Härtung des Lackes nur über Wärmeleitung erfolgen, wobei dann aber die Gefahr von örtlichen Überhitzungen direkt bestrahlter Flächen besteht, was sich besonders bei geometrisch komplizierten Werkstücken mit dünn- und dickwandigen Bereichen als kritisch erweisen kann. Zudem gelten für ein Pulverlacksystem, das sich in der Art und der

Menge der Farbpigmente unterscheiden kann, nicht mehr die gleichen Einbrennbedingungen, da besonders im kurzwelligen IR-Bereich und natürlich auch im visuellen Bereich starke Unterschiede bei den stoffspezifischen Eigenschaften bezüglich des Absorptionsverhaltens auftreten (vgl. Abbildung 5-7).

Folglich müssen zur Gewährleistung einer gleichmäßigen Vernetzung von Lackierungen je nach Farbton unterschiedliche Energieintensitäten angeboten werden. Eine programmgesteuerte Energieübertragung durch berührungslose Temperaturmessung (Pyrometer) ist daher notwendig, um die gesamte Farbtonpalette mit gleichen Gebrauchseigenschaften auszustatten.

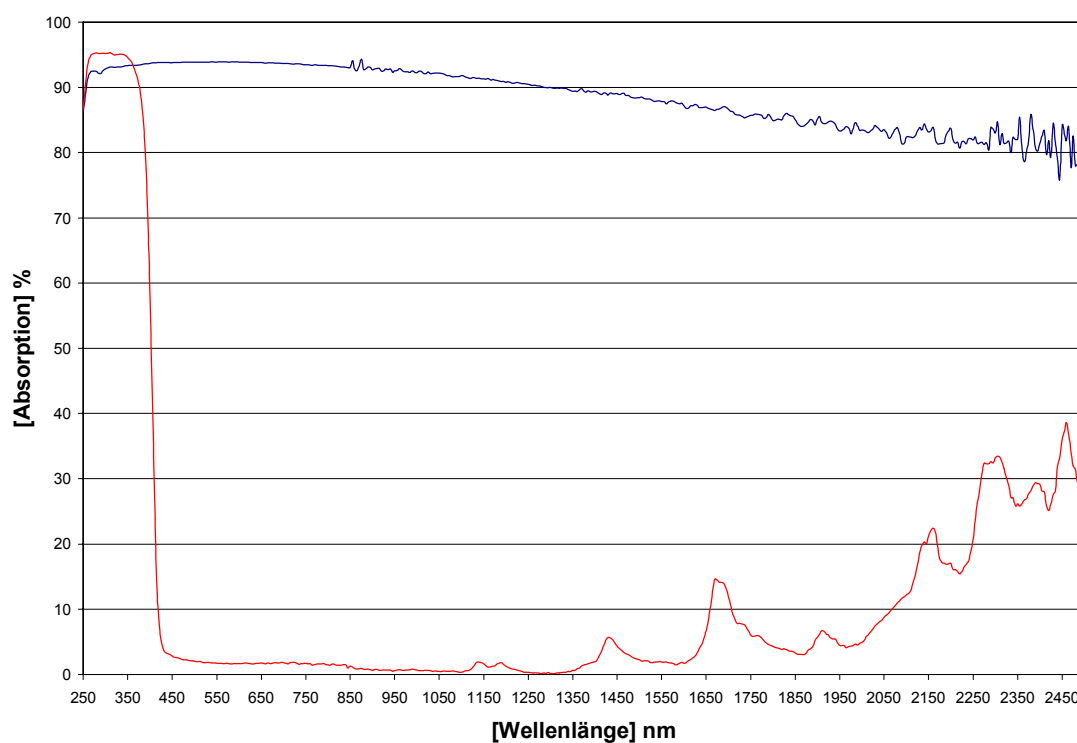


Bild 5-7 Spektrales Absorptionsverhalten eines TiO₂ (rote Kurve) und Ruß (blaue Kurve) pigmentierten Pulverlackes

In diesem Abschnitt wurden die beiden üblichen Verfahren zur Härtung von thermisch reaktiven Pulverlacken vorgestellt. Das Härtungsprinzip durch Wärmeübertragung über Konvektion oder IR-Strahlung wurde aufgezeigt und die Vor- bzw. Nachteile dieser Einbrennverfahren herausgestellt.

Trotz der gegenüber anderen Lacksystemen großen ökologischen und ökonomischen Vorteile sind die thermisch härtenden Pulverlacke noch nicht in alle Bereiche der industriellen Lak-

kiertechnik vorgedrungen. Das ausschlaggebende Kriterium für das eingeschränkte Anwendungsgebiet ist in den Einbrennbedingungen von derzeit durchschnittlich 15 Minuten bei Objekttemperaturen von 140 – 200 °C zu sehen. Gerade diese Kombination aus zu langer und zu hoher thermischer Belastung verschließt der Pulverlacktechnologie ihren Einsatz für thermisch sensible Substrate wie Kunststoffe und Holz oder den Einsatz im Bereich der Hochgeschwindigkeitshärtung (Coil-Coating).

Im nachfolgenden Kapitel wird daher ein Einbrennverfahren vorgestellt, mit dem es möglich ist, Pulverlacke in Sekundenschnelle zu schmelzen und zu härten.

6. Nahe-Infra-Rot-Technologie (NIR®)

In dem vorangegangenen Kapitel wurde gezeigt, daß der Vernetzungsprozeß von thermisch reaktiven Pulverlackbeschichtungen durch die direkte Wärmeübertragung mit mittel- bzw. kurzwelliger IR-Strahlung im Vergleich zur Übertragung von Wärme durch Konvektion in effizienter Weise beschleunigt werden kann. Die Vernetzungsgeschwindigkeit hängt bei der Strahlungshärtung neben den stoffspezifischen Kenndaten der Beschichtungsstoffe (Reaktivität, Absorption A_B) und der Substrate (Absorption A_S , Reflexion R_S) in besonderer Weise von den Betriebsparametern der Strahlungsquelle (Strahlertemperatur T_{St} , Strahlerfläche A_{St}) ab (vgl. Abbildung 6-1).

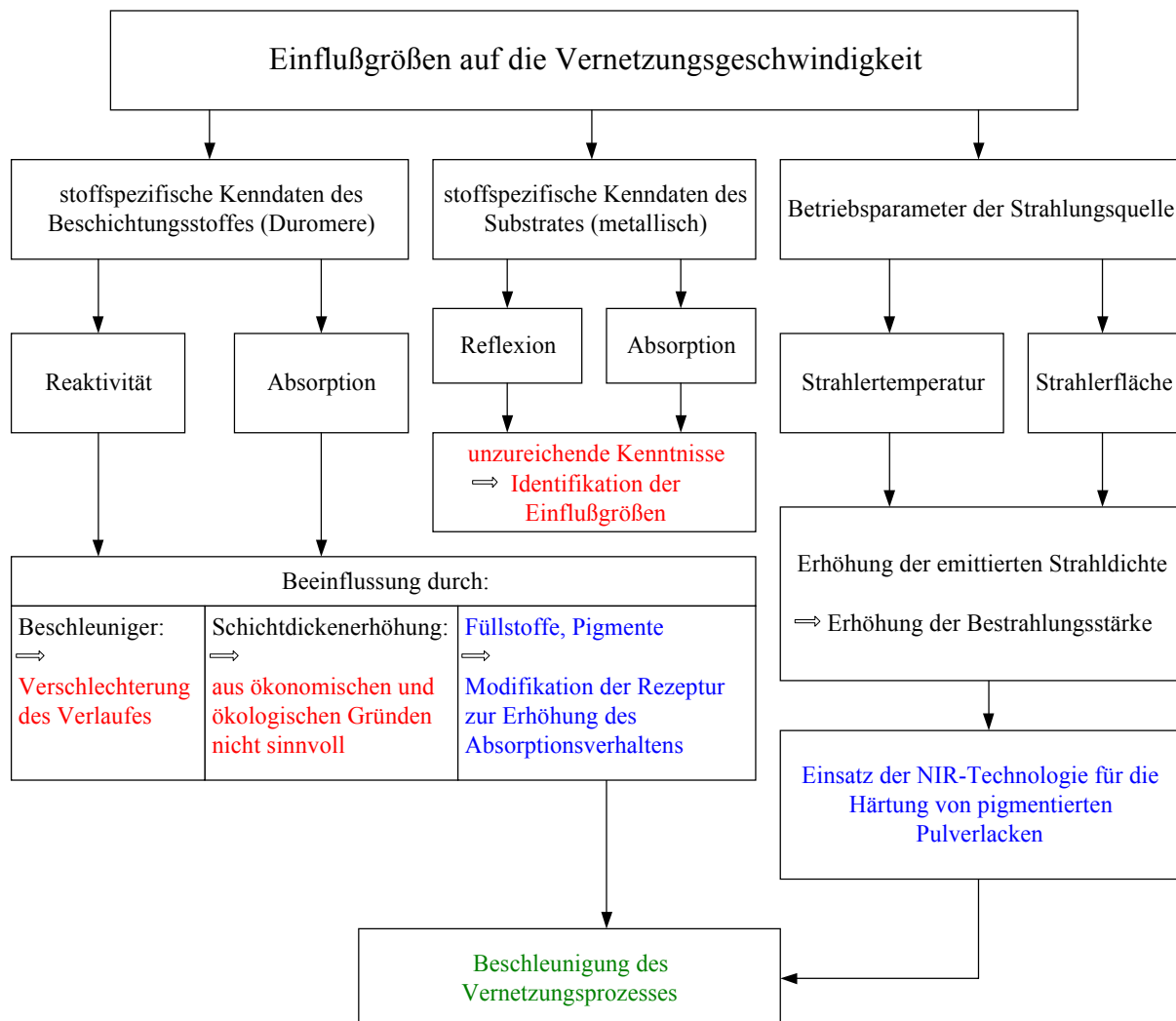


Bild 6-1 Einflußgrößen auf die Vernetzungsgeschwindigkeit von duromeren Pulverlackbeschichtungen

Die Erhöhung der Reaktivität der Pulverlacksysteme durch den Zusatz von Beschleunigern bzw. Katalysatoren (z.B. Alkyl- und/oder Arylphosphoniumhalogeniden, Diazabicyclooctan, Dibutylzinnlaurat oder Borfluorid) führt zu einer Herabsetzung der Vernetzungstemperatur (Einsparung von Prozeßenergie). Diese Absenkung hat zur Folge, daß unter Beibehaltung der ursprünglichen Einbrenntemperatur der Vernetzungsprozeß in effizienter Weise beschleunigt wird. Aus energetischer Sicht ist dies sicherlich ein anzustrebendes Ziel, doch führt der beschleunigende Effekt in der Regel zur Verschlechterung der Beschichtungsqualität (Verlauf, mechanisch-technologische Eigenschaften). Aus diesem Grund sollte von einer erheblichen Erhöhung der Reaktivität des Lacksystems Abstand genommen werden.

Von einer Schichtdickenerhöhung, die zur Steigerung der Absorption innerhalb der Pulverlacksschicht führt, muß aus ökonomischen und ökologischen Gründen abgeraten werden. Das Ziel muß viel eher in einer Schichtdickenreduzierung liegen, um die Vorteile der Pulverlacktechnologie (Ökonomie und Ökologie) gegenüber den flüssigen Lacksystemen nutzen zu können.

Durch die Modifizierung der Pulverlackrezeptur (z.B. durch den Einsatz oder der Kombination von absorbierenden und streuenden Materialien wie Füllstoffen und Pigmenten) kann das Absorptionsverhalten gezielt beeinflußt werden. Dabei führt jede Steigerung der Absorption im Pulverlack zu einer effektiveren Umsetzung der von der Strahlungsquelle emittierten Energie, so daß in Folge höherer Aufheizraten der Vernetzungsprozeß beschleunigt werden kann. Die Modifizierung der Pulverlackrezeptur hinsichtlich des Absorptionsverhaltens sollte dabei in jedem Falle dem Ausstrahlungsspektrum der Strahlungsquelle angepaßt werden.

Infolge der nicht quantitativen Absorption der Strahlungsenergie innerhalb der Pulverlacksschicht (Ausnahmen stellen schwarze mit Ruß pigmentierte Systeme dar) können Strahlungsanteile (wellenlängenabhängig) den Lackfilm ungehindert durchdringen (Transmission). Diese Strahlungsanteile werden entsprechend den stoffspezifischen Eigenschaften des Substrates (im Falle von strahlungsundurchlässigen metallischen Untergründen) durch Absorption an der Grenzschicht in Wärme umgewandelt oder durch Reflexion in den Pulverlack zurückgeworfen (erneute Absorption im Lack entsprechend der stoffspezifischen Eigenschaften des Pulverlackes). Wegen der unzureichenden Kenntnisse in Bezug auf das Absorptions- und Reflexionsverhalten der verschiedenen Substrate (z.B. Aluminium, Stahl und Gußeisen) und deren unterschiedlichste Vorbehandlung (Chromatierung, Phosphatierung und Verzinkung) können bis heute keine exakten Voraussagen hinsichtlich des Einflusses auf die Vernetzungsge-

schwindigkeit getroffen werden. Die Einflußgrößen sind daher durch konsequente Untersuchungen zu charakterisieren (wie in dieser Arbeit gezeigt wird).

Ein neben der Modifizierung der Pulverlackrezeptur ebenso großes Potential zur Beschleunigung des Vernetzungsprozesses wird in der Entwicklung einer Anlagentechnik gesehen, mit der extrem hohe Strahlungsdichten für den Härtingsprozeß zur Verfügung gestellt werden können. Aufgrund physikalischer Gesetzmäßigkeiten (Plancksches Strahlungsgesetz) kann dies durch die Erhöhung der Strahlertemperatur erreicht und zudem durch die Vergrößerung der Strahleroberfläche (technisch begrenzt) verstärkt werden.

Eine Lösungsmöglichkeit bietet die Nahe-Infra-Rot®-Technologie (NIR®-Technologie), mit der es gelingt, extrem hohe Leistungsdichten zu erreichen [12,13].

Bei der NIR®-Technologie werden als eigentliche Strahlungsquellen Hochleistungshalogenlampen eingesetzt, die mit Wendeloberflächentemperaturen von rund 3000 K (2730 °C) arbeiten. Durch die hohen Oberflächentemperaturen, der technisch maximalen Auslegung der Strahleroberfläche und dem Einsatz von speziellen Reflektorsystemen können Bestrahlungsstärken von bis zu 325 kW m^{-2} [14] erzeugt werden. Zudem wird der Hauptfokus des Ausstrahlungsspektrums in den NIR®-Bereich verschoben (Wiensches Verschiebungsgesetz). Mit Wellenlängen von 0,8 – 1,2 μm ist diese Strahlung (Temperaturstrahlung) extrem kurzwellig und damit äußerst energiereich.

Aufgrund der hohen Strahlungsdichten und der effektiven Tiefenwirkung (bis zum Untergrund) wird erwartet, daß durch die NIR®-Technologie eine homogene Aufheizung der Beschichtung auf die Aushärtungstemperatur in wenigen Sekunden erreicht werden kann. Die kurzen Zeiten der Energieübertragung sollten es demnach erlauben Beschichtungen auch auf thermisch sensiblen Substraten wie Holz oder Kunststoff auszuhärten.

Die bislang genannten Vorteile gaben daher den Anstoß, die NIR®-Technologie in Bezug auf den Vernetzungsprozeß von Pulverlacken zu erforschen. Die Energiegrößen, die hierbei eine entscheidende Rolle spielen und die Aufmerksamkeit den Untersuchungen zukommen, werden im nächsten Abschnitt vorgestellt.

6.1 Schematische Darstellung des Energieflusses

In der Abbildung 6-2 sind die zu untersuchenden Energiegrößen schematisch dargestellt. Sie können dabei in die drei nachfolgenden Hauptsegmente unterteilt werden:

1. Leistungsspezifische Kenndaten der Strahlungsquelle
2. Stoffspezifische Kenndaten des Pulverlackes
3. Stoffspezifische Kenndaten des Substrates

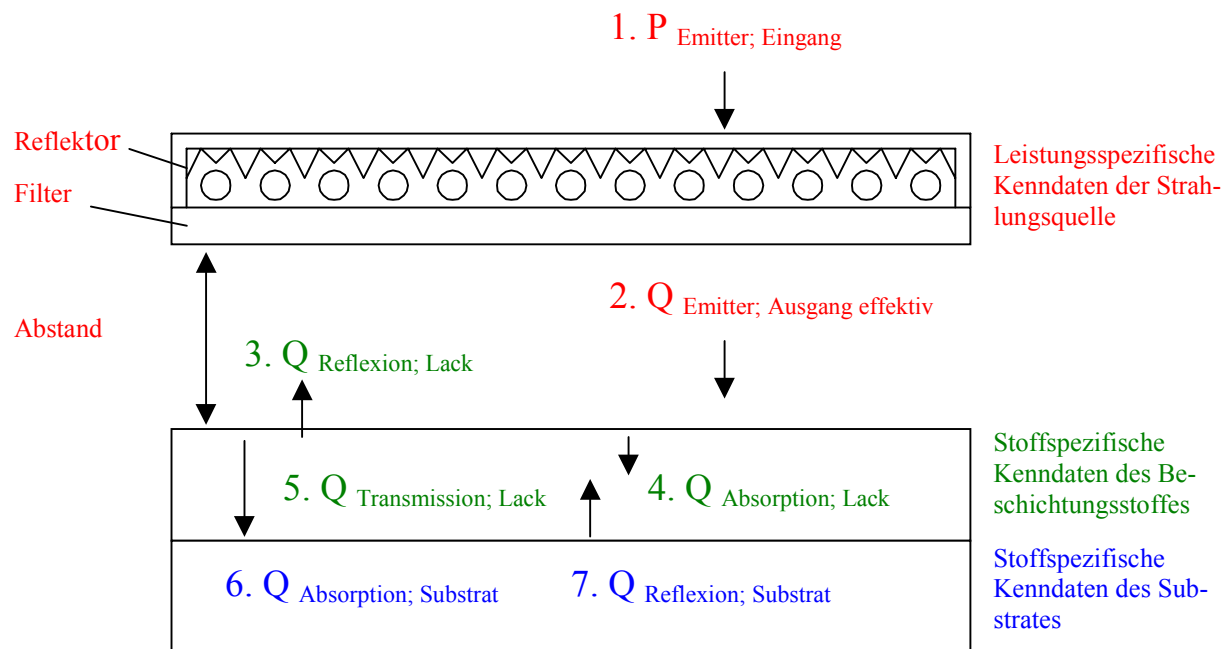


Bild 6-2 Schematische Darstellung der Energiegrößen

In den nachfolgenden Kapiteln werden die theoretischen Grundlagen der Temperaturstrahlung dargelegt. Des weiteren werden geeignete Meßverfahren vorgestellt, um die aufgezeigten spezifischen Kenndaten (vgl. Abbildung 6-2) meßtechnisch zu bestimmen. Im Anschluß daran wird ein Modell entwickelt, mit dem eine Vorhersage der Vernetzungszeit eines unterschiedlich pigmentierten Pulverlacksystems (Epoxidsystem) ermöglicht wird.

6.2 Theoretische Grundlagen der Temperaturstrahlung

Die charakteristischen Kenngrößen zur Beschreibung der Temperaturstrahlung begründen sich in den Grundlagen der Optik, der Wärmelehre und der Quantenmechanik. Das Gebiet der Temperaturstrahlung stellt dabei ein Teilgebiet des Wärme- bzw. Energietransportes dar. In diesem Abschnitt werden neben den grundlegenden Definitionen der Temperaturstrahlung die für die NIR®-Technologie prozeß-relevanten physikalischen Gesetzmäßigkeiten vorgestellt¹. Auf eine vollständige mathematisch-physikalische Ableitung der verwendeten Gesetze wird bewußt verzichtet und an dieser Stelle auf die weiterführende Fachliteratur verwiesen [15-54].

6.2.1 Temperaturstrahlung

Unter dem Begriff der Temperaturstrahlung werden elektromagnetische Strahlen im Wellenlängenbereich von 0,25 µm bis 1000 µm verstanden. Die Temperaturstrahlung umfaßt also den langwelligen ultravioletten Bereich ($\lambda = 0,25 \cdot 10^{-6} \text{ m} - 0,39 \cdot 10^{-6} \text{ m}$), den Bereich des sichtbaren Lichtes ($\lambda = 0,39 \cdot 10^{-6} \text{ m} - 0,78 \cdot 10^{-6} \text{ m}$) und den infraroten Bereich ($\lambda = 0,78 \cdot 10^{-6} \text{ m} - 1 \cdot 10^{-3} \text{ m}$). Der Infrarot-Bereich wird dabei noch in das nahe Infrarot (NIR), vom sichtbaren Bereich bis etwa $\lambda = 2,5 \cdot 10^{-6} \text{ m}$, in das mittlere Infrarot (MIR) mit Wellenlängen $\lambda = 2,5 \cdot 10^{-6} \text{ m} - 3,0 \cdot 10^{-6} \text{ m}$, und das ferne Infrarot (FIR) mit Wellenlängen von $3,0 \cdot 10^{-6} \text{ m} - 1 \cdot 10^{-3} \text{ m}$ unterteilt (vgl. Abbildung 6-4). Elektromagnetische Strahlung wird von jedem Körper, dessen Temperatur oberhalb des absoluten Nullpunktes liegt, d. h. $> -273,15 \text{ °C}$, ausgestrahlt. Die ausgestrahlte Energie und ihre Verteilung auf die Wellenlängenbereiche ist dabei allein abhängig von der Temperatur, dem Emissionsgrad (Emissionskoeffizienten) und der Oberfläche des strahlenden Körpers. Jeder Stoff besitzt also seine eigene Emissionscharakteristik. Diese ist bei der NIR®-Technologie (Hauptausstrahlungsfokus liegt im Bereich zwischen 0,8 und 1,2 µm) für den Härtingsprozeß von Pulverlacken verantwortlich.

Elektromagnetische Strahlung beinhaltet nicht nur das, was im allgemeinen als Licht bezeichnet wird, sondern auch Strahlung mit längerer und kürzerer Wellenlänge (siehe Kapitel 6.2.3). Wie bereits aus dem Namen hervorgeht, enthält diese Art der Strahlung sowohl einen elektrischen als auch einen magnetischen Anteil. Am einfachsten können diese Verhältnisse anhand einer linear polarisierten Lichtwelle verdeutlicht werden, wie sie in Abbildung 6-3 schematisch dargestellt ist [55].

¹ Die physikalischen Gesetze der Temperaturstrahlung sind die Grundlage für die Experimente in Kapitel 6.4

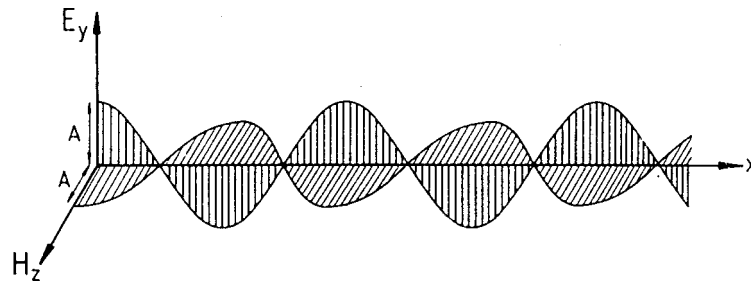


Bild 6-3 Elektromagnetische Lichtwelle (linear polarisiert)

In diesem Fall breitet sich die Strahlung entlang der x-Koordinate aus. Der elektrische Anteil der Strahlung ist ein oszillierendes elektrisches Feld mit der Feldstärke \mathbf{E} ; der magnetische Anteil ist ein oszillierendes magnetisches Feld mit der Feldstärke \mathbf{H} . Diese beiden Felder stehen, wie in der Abbildung gezeigt, senkrecht aufeinander. Zeigen die Vektoren \mathbf{E} und \mathbf{H} in y- bzw. z-Richtung, gilt für die Komponenten E_y und H_z

$$E_y = A \sin(2\pi\nu t - kx) \quad (\text{Gl. 6-1})$$

$$H_z = A \sin(2\pi\nu t - kx), \quad (\text{Gl. 6-2})$$

wobei A die Amplitude ist. Beide Felder oszillieren also sinusförmig mit der Frequenz $2\pi\nu$. Weil die Konstante k für die Komponenten E_y und H_z identisch ist, oszillieren die beiden Felder in Phase.

Konventionsgemäß ist die Polarisationssebene der Strahlung die Ebene, die die Richtung des elektrischen Feldes und die Ausbreitungsrichtung enthält. Für das in Bild 6-3 gezeigte Beispiel ist also die xy-Ebene die Polarisationssebene. Der Grund für diese Wahl ist, daß die Wechselwirkung zwischen elektromagnetischer Strahlung und Materie (bei der NIR®-Technologie tritt die Strahlung in Wechselwirkung mit dem Pulverlack) meistens über die elektrische Komponente erfolgt.

6.2.2 Ausbreitungsgeschwindigkeit elektromagnetischer Strahlung

Im Vakuum pflanzt sich jede elektromagnetische Strahlung mit derselben Geschwindigkeit fort, nämlich mit der Lichtgeschwindigkeit c_0 . Die Strahlung wird weiterhin durch ihre Wellenlänge λ charakterisiert, die sowohl für die Ausbreitung im Vakuum, in Luft oder einem anderen Medium angegeben wird. Die Angaben von Frequenz ν bzw. Wellenzahl $\tilde{\nu}$ beziehen

sich dagegen konventionsgemäß auf die Fortpflanzung der elektromagnetischen Strahlung im Vakuum. Es gilt die folgende Beziehung:

$$\lambda_{\text{Vakuum}} = \frac{c_0}{\nu} = \frac{1}{\tilde{\nu}} \quad \text{mit } c_0 = 2,99793 \cdot 10^8 \text{ m/s} \quad (\text{Gl. 6-3})$$

In einem mit Materie erfüllten Raum ist der Wert der Lichtgeschwindigkeit dagegen kleiner und läßt sich nach

$$c_n = \frac{c_0}{n} \quad (\text{Gl. 6-4})$$

errechnen, wobei c_n die Lichtgeschwindigkeit in dem betreffenden Medium und n der Brechungsindex des Mediums bei der jeweiligen Wellenlänge ist. Im Falle der NIR®-Technologie wird Strahlung in einen mit Luft erfüllten Raum abgegeben, so daß sich die Fortpflanzungsgeschwindigkeit mit $n = 1,00027$ zu $c_{\text{Luft}} = 2,99712 \cdot 10^8 \text{ m/s}$ errechnet.

6.2.3 Beschreibung des Elektromagnetischen Spektrums

Die Gesamtheit aller Wellen, die sich in ihren Frequenzen ($\nu = c_0/\lambda$) bzw. Wellenlängen unterscheiden, wird als das elektromagnetische Spektrum bezeichnet. Der untere Bereich in der Abbildung 6-4 veranschaulicht die Bandbreite des elektromagnetischen Spektrums mit den verschiedenen Spektralbereichen und Strahlungsarten angefangen von der Gamma-Strahlung bis hin zu den Radiowellen.

Energie E und Frequenz ν der Strahlung stehen in folgender Beziehung zueinander:

$$E = h \cdot \nu = h \cdot \frac{c}{\lambda} \text{ [Joule]} \quad (\text{Gl. 6-5})$$

Die Größe $h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Joule} \cdot \text{s}$ ist das Plancksche Wirkungsquantum. Strahlungsfrequenz und Energie sind demnach direkt proportional zueinander. Die Anordnung der Strahlungsarten im elektromagnetischen Spektrum entspricht somit auch deren Energie: Die kurzwelligen bzw. hochfrequenten γ -Strahlen sind sehr energiereich, die langwelligen Radiowellen dagegen energiearm (vgl. Abbildung 6-4).

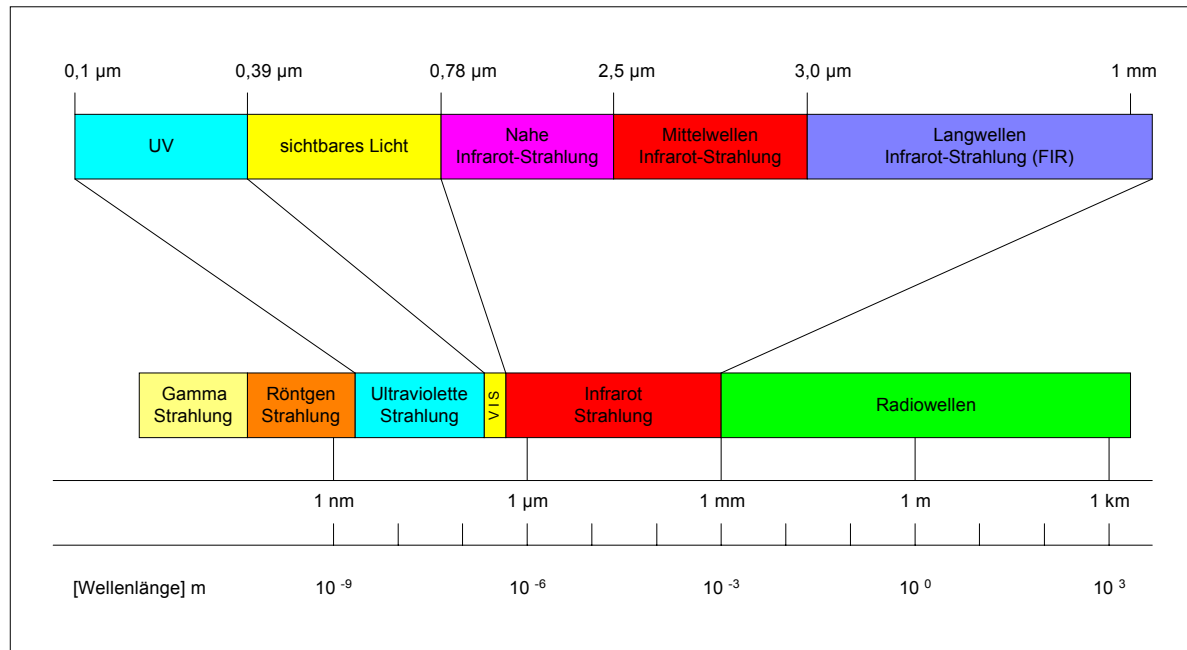


Bild 6-4 Elektromagnetisches Spektrum

6.2.4 Definition eines Schwarzen Körpers

Als Schwarzer Körper wird ein Körper definiert, der die gesamte auf ihn einfallende Strahlung im Innern vollständig absorbiert - es wird keine Strahlung reflektiert oder hindurchgelassen. Das gilt für Strahlung aller Wellenlängen und Einfallswinkel. Der Schwarze Körper ist also für alle einfallende Strahlung ein idealer Absorber. Da der Schwarze Körper definitionsgemäß die maximal mögliche Strahlung aus seiner Umgebung bei jeder Wellenlänge und aus jeder Richtung absorbiert, folgt daraus, daß er auch den maximal möglichen Betrag an Gesamtstrahlung emittieren muß.

Dieses als Kirchhoffscher Satz bekannte Gesetz gibt die Beziehung zwischen den Emissions- und Absorptionseigenschaften eines Körpers wieder. Für alle Körper gilt, daß der Emissionsgrad $\varepsilon(\lambda, T_A)$ gleich dem Absorptionsgrad $\alpha(\lambda, T_A)$ ist.

$$\varepsilon(\lambda, T_A) = \alpha(\lambda, T_A) \quad (\text{Gl. 6-6})$$

Der Schwarze Körper wird auch als idealer Schwarzer Strahler bezeichnet und ist damit ein Vergleichsstandard, mit dem die Bestimmung der Absorptions- und Emissionsgrade aller anderen Stoffe (vgl. Kapitel 6.2.11) erfolgt.

6.2.5 Definition der Strahldichte eines Schwarzen Körpers

Es soll ein Flächenelement dA betrachtet werden, das von einer Halbkugel mit dem Radius R mit einer Oberfläche von $2\pi R^2$ umgeben ist, die sich über einen Raumwinkel von 2π Steradian (sr) über einem Punkt in der Mitte der Basis erstreckt (Bild 6-5). Bei einer Halbkugel mit dem Einheitsradius entspricht der von der Basismitte ausgehende Raumwinkel direkt der Fläche auf der Einheitshalbkugel. Die Richtung wird durch die Winkel ϑ und φ bestimmt, wobei der Winkel ϑ von der Flächennormalen der Basis zur Fläche auf der Einheitshalbkugel gemessen wird.

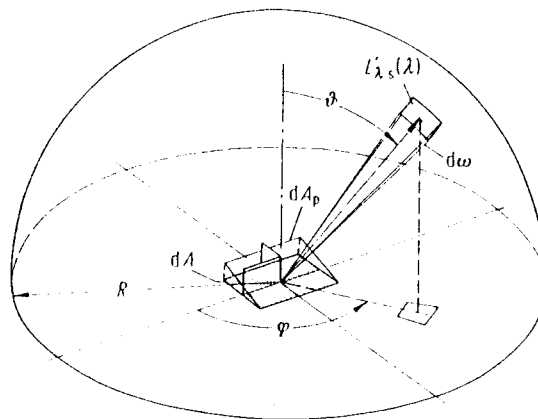


Bild 6-5 Spektrale Strahldichte einer schwarzen Fläche

Die in jede beliebige Richtung emittierte Strahlung wird in Ausdrücken der Strahldichte beschrieben. Man unterscheidet die spektrale Strahldichte, die sich auf Strahlung in einem Bereich $d\lambda$ um die Wellenlänge λ bezieht, während die Gesamtstrahldichte oder nur Strahldichte die Strahlung aller Wellenlängen berücksichtigt. Die spektrale Strahldichte eines Schwarzen Körpers wird mit $L'_{\lambda s}(\lambda)$ bezeichnet. Die Indices bedeuten, daß sich die Größe auf eine bestimmte Wellenlänge und auf einen Schwarzen Körper bezieht. Die spektrale Strahldichte beschreibt nur Strahlung in einer Richtung, ist also stets eine gerichtete Größe, was durch das hochgestellte Zeichen ' zum Ausdruck gebracht wird. Die emittierte spektrale Strahldichte ist definiert als die in einem schmalen Wellenlängenbereich pro Zeiteinheit und von dem auf die Fläche senkrecht zur ϑ, φ -Richtung projizierten Flächenelement in den Raumwinkel abgegebene Strahlungsenergie. Wie im Kapitel 6.2.6 gezeigt wird, ist die so definierte Strahldichte des Schwarzen Körpers nicht von der Strahlungsrichtung abhängig. Daher wird die Größe für die Strahldichte des Schwarzen Körpers nicht durch Einsetzen verschiedener Winkel (ϑ, φ) geändert. Analog zur spektralen Strahldichte $L'_{\lambda s}(\lambda)$ wird die Strahldichte mit L'_s bezeichnet.

Die spektrale Strahldichte und die Strahldichte sind durch das folgende Integral über alle Wellenlängen verbunden:

$$L'_s = \int_{\lambda=0}^{\infty} L'_{\lambda s}(\lambda) d\lambda \quad (\text{Gl. 6-7})$$

6.2.6 Winkelunabhängigkeit der Strahldichte des Schwarzen Körpers

Die Unabhängigkeit der Strahldichte des Schwarzen Körpers von der Abstrahlungsrichtung läßt sich aus Abbildung 6-6a ableiten. Ein schwarz emittierendes Flächenelement dA befindet sich im Zentrum einer umhüllenden, konzentrischen, isothermen Hohlkugel vom Radius R . Die Umhüllung und das Flächenelement sind im thermischen Gleichgewicht, so daß die gesamte Strahlung im Inneren des umschlossenen Raumes isotrop ist. Betrachtet man Strahlung im Wellenlängenbereich $d\lambda$ um λ , die vom Element dA_k der umhüllenden Fläche in Richtung des sich im Zentrum befindenden Flächenelements emittiert wird (Abbildung 6-6b), so ist die in diese Richtung emittierte Strahlung pro Raumwinkel und Zeit gegeben mit $L'_{\lambda s, n}(\lambda) dA_k d\lambda$. Man benutzt die normale spektrale Strahldichte eines Schwarzen Körpers, da die Energie senkrecht zum Flächenelement dA_k der schwarzen Wand der umhüllenden, konzentrischen Hohlkugel emittiert wird. Der Energiebetrag pro Zeiteinheit, der auf dA übertragen wird, hängt vom Raumwinkel ab, unter dem dA von dA_k aus erscheint. Dieser Raumwinkel entspricht der projizierten Fläche dA senkrecht zur Richtung (ϑ, φ) , dividiert durch R^2 .

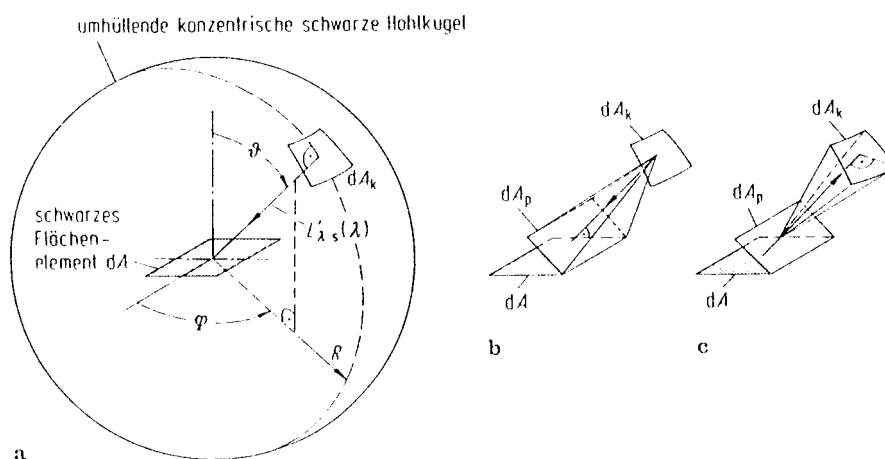


Bild 6-6 Energieaustausch zwischen einem Flächenelement der umhüllenden, konzentrischen Hohlkugel und einem Element innerhalb der Umhüllung. a) schwarzes Element dA innerhalb der schwarzen, umhüllenden, konzentrischen Hohlkugel; b) Energieübergang von dA_k nach dA_p ; c) Energieübergang von dA_p nach dA_k

Die projizierte Fläche dA ist

$$dA_p = dA \cos \vartheta \quad (\text{Gl. 6-8})$$

Dann ist die von dA absorbierte Energie

$$d^3 \phi'_{\lambda s}(\lambda, \vartheta, \varphi) = L'_{\lambda s, n}(\lambda) dA_k d\lambda \frac{dA \cos \vartheta}{R^2}. \quad (\text{Gl. 6-9})$$

Die von dA in Richtung (ϑ, φ) emittierte und auf dA einfallende Energie (Bild 6-6c) muß gleich der von dA_k absorbierten sein, oder aber das Gleichgewicht wäre gestört. Daher ist

$$L'_{\lambda s}(\lambda, \vartheta, \varphi) dA_p \frac{dA_k}{R^2} d\lambda = d^3 \phi'_{\lambda s}(\lambda, \vartheta, \varphi) = L'_{\lambda s, n}(\lambda) dA_k \frac{dA \cos \vartheta}{R^2} d\lambda. \quad (\text{Gl. 6-10})$$

Bei Gültigkeit von (Gl. 6-8) folgt

$$L'_{\lambda s}(\lambda, \vartheta, \varphi) = L'_{\lambda s, n}(\lambda) \neq f(\vartheta, \varphi). \quad (\text{Gl. 6-11})$$

Diese Gleichung zeigt, daß die Strahldichte eines Schwarzen Körpers, wie sie hier mittels der projizierten Fläche definiert wird, von der Emissionsrichtung unabhängig ist. Weder der Index n noch die Richtungsangabe (ϑ, φ) werden zur vollständigen Beschreibung der schwarzen Strahlung benötigt. Da der Schwarze Körper immer ein idealer Absorber und Emitter ist, sind diese Eigenschaften des Schwarzen Körpers von seiner Umgebung unabhängig. Daher sind diese Ergebnisse von beiden getroffenen Annahmen unabhängig: 1) Es existiert eine umhüllende konzentrische Hohlkugel. 2) Es herrscht thermodynamisches Gleichgewicht zwischen strahlender Fläche und dieser Umhüllung.

6.2.7 Definition der spezifischen Ausstrahlung eines Schwarzen Körpers;

Lambertsches Kosinus-Gesetz

Die Strahldichte ist über die Flächenprojektion definiert worden. In gleicher Weise kann eine Größe definiert werden, die ein Maß für die Energie ist, die in eine gegebene Richtung pro Flächeneinheit (nicht-projiziert) emittiert wird. Sie wird als $M'_{\lambda s}(\lambda, \vartheta, \varphi)$ definiert und ist diejenige Energie, die von einer schwarzen Fläche pro Zeit- und Flächeneinheit innerhalb

eines kleinen Wellenlängenbereiches $d\lambda$ um die Wellenlänge λ in den Raumwinkel 1, der konzentrisch um den Winkel (ϑ, φ) liegt, emittiert wird. Die im Wellenlängenbereich $d\lambda$ um λ emittierte Energie pro Zeiteinheit beträgt in jeder Richtung $d^3\phi'_{\lambda s}(\lambda, \vartheta, \varphi)$; sie läßt sich auf zwei Arten ausdrücken:

$$d^3\phi'_{\lambda s}(\lambda, \vartheta, \varphi) = M'_{\lambda s}(\lambda, \vartheta, \varphi) dA d\omega d\lambda = L'_{\lambda s}(\lambda) dA \cos \vartheta d\omega d\lambda. \quad (\text{Gl. 6-12})$$

Daraus folgt die Beziehung

$$M'_{\lambda s}(\lambda, \vartheta, \varphi) = L'_{\lambda s}(\lambda) \cos \vartheta = M'_{\lambda s}(\lambda, \vartheta). \quad (\text{Gl. 6-13})$$

Man sieht aus dem Ausdruck $L'_{\lambda s}(\lambda) \cos \vartheta$ in Gleichung 6-13, daß $M'_{\lambda s}(\lambda, \vartheta, \varphi)$ nicht von φ abhängt und als $M'_{\lambda s}(\lambda, \vartheta)$ geschrieben werden kann. Die Größe $M'_{\lambda s}(\lambda, \vartheta)$ wird die gerichtete spektrale spezifische Ausstrahlung für eine schwarze Oberfläche genannt. Im Falle nicht-schwarzer Oberflächen ist für $M'_{\lambda s}$ eine Abhängigkeit vom Winkel φ vorhanden. Die Gleichung 6-13 ist das Lambertsche Kosinus-Gesetz. Oberflächen, die eine gerichtete spezifische Ausstrahlung haben, und für die diese Beziehung gilt, nennt man diffuse oder Lambertsche Oberflächen. Ein Schwarzer Körper, der sich immer wie eine diffuse Oberfläche verhält, dient als Vergleichsstandard für die gerichteten Größen realer Oberflächen (z.B. die Oberfläche eines Wolframhalogenstrahlers, der bei der NIR®-Technologie eingesetzt wird), die im allgemeinen nicht dem Kosinus-Gesetz genügen.

6.2.8 Hemisphärische spektrale spezifische Ausstrahlung eines Schwarzen Körpers

Zur Berechnung der gesamten Strahlungsenergie, die eine Oberfläche gegebener Temperatur abstrahlt, wird die spektrale spezifische Ausstrahlung, integriert über alle Raumwinkel der umgebenen hemisphärischen Umhüllung, die sich über der betrachteten schwarzen Oberfläche befindet, benötigt. Diese Größe wird hemisphärische spektrale spezifische Ausstrahlung einer schwarzen Oberfläche $M_{\lambda s}(\lambda)$ genannt. Es ist die Energie, die eine schwarze Oberfläche pro Zeit- und Flächeneinheit im Wellenlängenbereich $d\lambda$ um λ abgibt. Bild 6-7 zeigt das Flächenelement dA in der Mitte einer konzentrischen Einheitskugel. Durch Definition ist ein beliebiger Raumwinkel über dA gleich dem herausgegriffenen Flächenbereich auf der Einheitskugel.

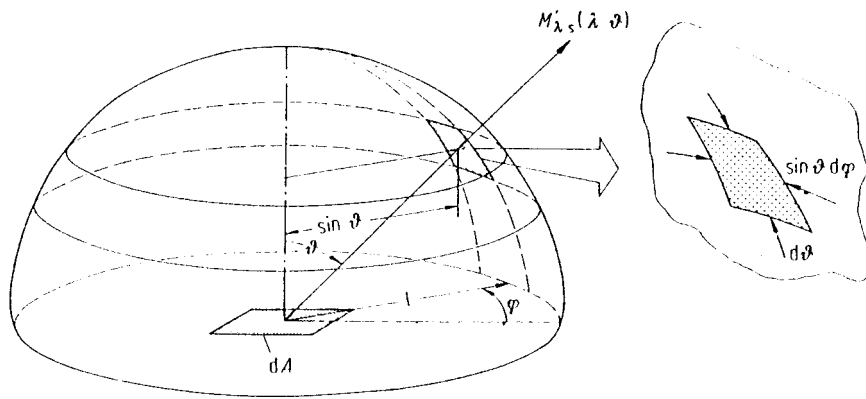


Bild 6-7 Einheitskugel zur Ableitung der Beziehung zwischen der Strahldichte des Schwarzen Körpers und dessen hemisphärischer spezifischer Ausstrahlung

Ein Flächenelement dieser Einheitskugel ist gegeben durch

$$d\omega = \sin \vartheta d\vartheta d\varphi . \quad (\text{Gl. 6-14})$$

Die spektrale spezifische Ausstrahlung von dA pro Zeit- und Flächeneinheit, die auf die Kugeloberfläche gelangt, ist dann

$$M'_{\lambda s}(\lambda, \vartheta) \sin \vartheta d\vartheta d\varphi . \quad (\text{Gl. 6-15})$$

Bei Gültigkeit von (Gl. 6-13) ergibt sich

$$M'_{\lambda s}(\lambda, \vartheta) d\omega = L'_{\lambda s}(\lambda) \cos \vartheta \sin \vartheta d\vartheta d\varphi . \quad (\text{Gl. 6-16})$$

Die spektrale spezifische Ausstrahlung des Schwarzen Körpers über den Halbraum wird durch Integration über alle Raumwinkel aus (Gl. 6-16) erhalten

$$M_{\lambda s}(\lambda) = L'_{\lambda s}(\lambda) \int_{\varphi=0}^{2\pi} \int_{\vartheta=0}^{\pi/2} \cos \vartheta \sin \vartheta d\vartheta d\varphi , \quad (\text{Gl. 6-17})$$

oder

$$M_{\lambda s}(\lambda) = 2\pi L'_{\lambda s}(\lambda) \int_0^1 \sin \vartheta d(\sin \vartheta) = \pi L'_{\lambda s}(\lambda) , \quad (\text{Gl. 6-18})$$

wobei bei der hemisphärischen Größe M jetzt das hochgestellte Zeichen $'$, das die gerichtete Größen kennzeichnet, verschwindet. Ebenfalls aus (Gl. 6-13) erhält man für die Abstrahlung senkrecht zur Oberfläche ($\vartheta = 0$; $\cos \vartheta = 1$):

$$M'_{\lambda s, n}(\lambda) = L'_{\lambda s}(\lambda) \quad (\text{Gl. 6-19})$$

und aus (Gl. 6-18)

$$M'_{\lambda s, n}(\lambda) = \pi M'_{\lambda s, n}(\lambda) . \quad (\text{Gl. 6-20})$$

Aus geometrischen Überlegungen findet man oft das folgende Verhältnis: Die hemisphärische spektrale spezifische Ausstrahlung des Schwarzen Körpers ist das π -fache der Strahldichte oder das π -fache der gerichteten spezifischen Ausstrahlung senkrecht zur Oberfläche.

6.2.9 Spektralverteilung der spezifischen Ausstrahlung: Plancksches Gesetz

Wichtige Eigenschaften des Schwarzen Körpers sind in den vorherigen Kapiteln beschrieben worden: Der Schwarze Körper wurde sowohl als ein idealer Absorber und idealer Strahler definiert, seine Strahldichte und seine spezifische Ausstrahlung in Vakuum sind ausschließlich Funktionen der Temperatur des Schwarzen Körpers; die emittierte Energie des Schwarzen Körpers folgt dem Lambertschen Kosinus-Gesetz. Diese Eigenschaften können durch thermodynamische Gesetze bewiesen werden. Eine fundamentale Eigenschaft des Schwarzen Körpers ist durch die Formel, die die Größe der emittierenden Strahldichte bei jeder Wellenlänge wiedergibt, also die emittierte, spektrale Strahldichteverteilung zu beschreiben. Diese Beziehung kann nicht allein aus thermodynamischen Gesetzen abgeleitet werden. Die Suche nach dieser Formel führte M. Planck zu Untersuchungen und Hypothesen, die schließlich die Grundlage der Quantentheorie bildeten. Planck konnte zeigen, und experimentell wurde dies bestätigt, daß die Spektralverteilung der spezifischen Ausstrahlung im Vakuum für einen Schwarzen Körper eine Funktion der Temperatur und der Wellenlänge ist und durch die folgende Formel beschrieben werden kann [19]:

$$M_{\lambda s}(\lambda) = \pi L'_{\lambda s}(\lambda) = \frac{2\pi c_1}{\lambda^5 (e^{c_2/(\lambda T)} - 1)} . \quad (\text{Gl. 6-21})$$

Diese Gleichung ist das Plancksche Gesetz für die spektrale spezifische Ausstrahlung. Für die Strahlung in einem Medium, in dem die Lichtgeschwindigkeit nicht c_0 ist, muß die Gleichung mit einem Faktor, der die Brechzahl enthält, multipliziert werden. Bei den meisten techni-

schen Problemen soll die spezifische Ausstrahlung in Luft oder in anderen Gasen mit der Brechzahl, die nahe bei 1 liegt, bestimmt werden, so daß (Gl. 6-21) anwendbar ist. Die Formeln für die Konstanten c_1 und c_2 sind nachfolgend aufgeführt als:

$$c_1 = hc_0^2 \quad (\text{Gl. 6-22})$$

$$c_2 = \frac{hc_0}{k} \quad (\text{Gl. 6-23})$$

wobei h die Planck-Konstante und k die Boltzmann-Konstante ist ($h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ Js und $k = 1,381 \cdot 10^{-23}$ J/K). Zum besseren Verständnis des Planckschen Gesetzes ist in Bild 6-8 die spektrale spezifische Ausstrahlung als Funktion der Wellenlänge für verschiedene Temperaturen wiedergegeben.

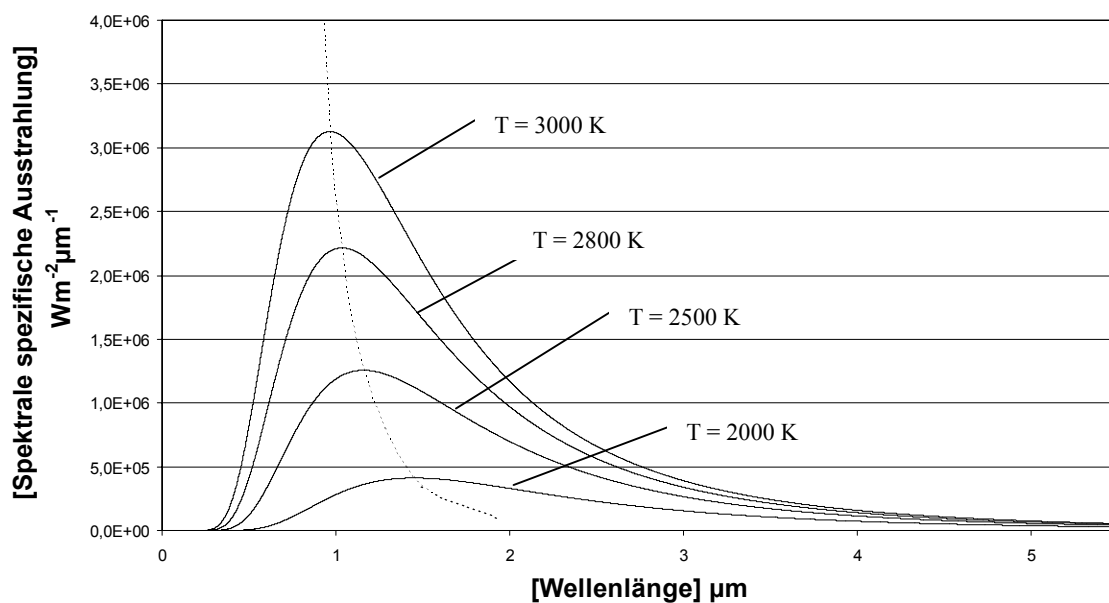


Bild 6-8 **Spektrale spezifische Ausstrahlung als Funktion der Wellenlänge für verschiedene Temperaturen**

Auffallend ist die Zunahme der emittierenden Energie bei allen Wellenlängen mit steigender Temperatur (siehe Kapitel 6.2.10).

Eine andere charakteristische Eigenschaft des Planckschen Gesetzes ist die Verschiebung des Maximums der spektralen spezifischen Ausstrahlung mit steigender Temperatur in Richtung kürzerer Wellenlängen. Bild 6-8 zeigt weiter, daß im kürzeren Wellenlängenbereich des

Spektrums die emittierte Energie schneller mit der Temperatur zunimmt als die emittierte Energie bei langen Wellenlängen.

Es wurde bereits darauf hingewiesen, daß mit zunehmender Temperatur nicht nur das Energieangebot zunimmt, sondern sich gleichzeitig das Maximum der Strahlungskurve (Gl. 6-24) zu kürzeren Wellenlängen verschiebt. Dieser Tatbestand wurde von Wien erstmalig quantitativ beschrieben [25,26].

$$\lambda_{\max} T = c_3 \quad (\text{Gl. 6-24})$$

Die Konstante c_3 hat den Wert 2897,8 $\mu\text{m K}$. Diese Gleichung zeigt, daß das Maximum der spezifischen Ausstrahlung bzw. der Strahldichte sich mit zunehmender Temperatur zu kürzeren Wellenlängen verlagert, also umgekehrt proportional zu T ist.

6.2.10 Strahlungsgesetz von Stefan und Boltzmann

Bisher wurde stets die Energie pro Wellenlängenintervall behandelt, die ein Schwarzer Körper bei einer Wellenlänge in Vakuum abstrahlt. Zur Bestimmung der Gesamtstrahldichte M_s (abgestrahlte Energie über alle Wellenlängen) wird das Plancksche Gesetz über alle Wellenlängen in den Grenzen 0 und ∞ integriert.

$$M_s(T) = \int_0^{\infty} \frac{2\pi c_1}{\lambda^5 (e^{c_2/(\lambda T)} - 1)} d\lambda \quad (\text{Gl. 6-25})$$

Die Lösung des Integrals führt zu der Gleichung:

$$M_s(T) = \sigma T^4 \quad (\text{Gl. 6-26})$$

Diese Beziehung ist das Stefan-Boltzmannsche Gesetz, wobei σ die Stefan-Boltzmann-Konstante ist ($\sigma = 5,6703 \cdot 10^{-8} \text{ W m}^{-2}\text{K}^{-4}$). Die abgestrahlte Energie des Schwarzen Körpers ist also proportional zur 4. Potenz der absoluten Temperatur.

6.2.11 Hemisphärischer spektraler Emissionsgrad

Für reale Strahler, sogenannte Graue Strahler ist der Emissionsgrad $\varepsilon(\lambda, T_A)$ als Verhältnis der Emissionsfähigkeit der realen Oberfläche zu der eines Schwarzen Körpers bei gleicher Temperatur, Fläche und Wellenlänge definiert (Gleichung 6-27) [56].

$$\varepsilon(\lambda, T_A) = \frac{M_\lambda(\lambda, T_A)}{M_{\lambda_s}(\lambda, T_A)} = \frac{1}{\pi} \int \varepsilon'_\lambda(\lambda, \vartheta, \varphi, T_A) \cos \vartheta d\omega \quad (\text{Gl. 6-27})$$

Der als hemisphärischer spektraler Emissionsgrad definierte Quotient kann Werte zwischen

$$0 < \varepsilon \leq 1 \quad (\text{Gl. 6-28})$$

annehmen. Für die bei der NIR®-Technologie verwendeten Wolframwendeln (reale Oberfläche) sind die hemisphärischen spektralen Emissionsgrade $\varepsilon(\lambda, T_A)$ in Abhängigkeit der Wellenlänge für verschiedene Oberflächentemperaturen in dem folgenden Diagramm dargestellt.

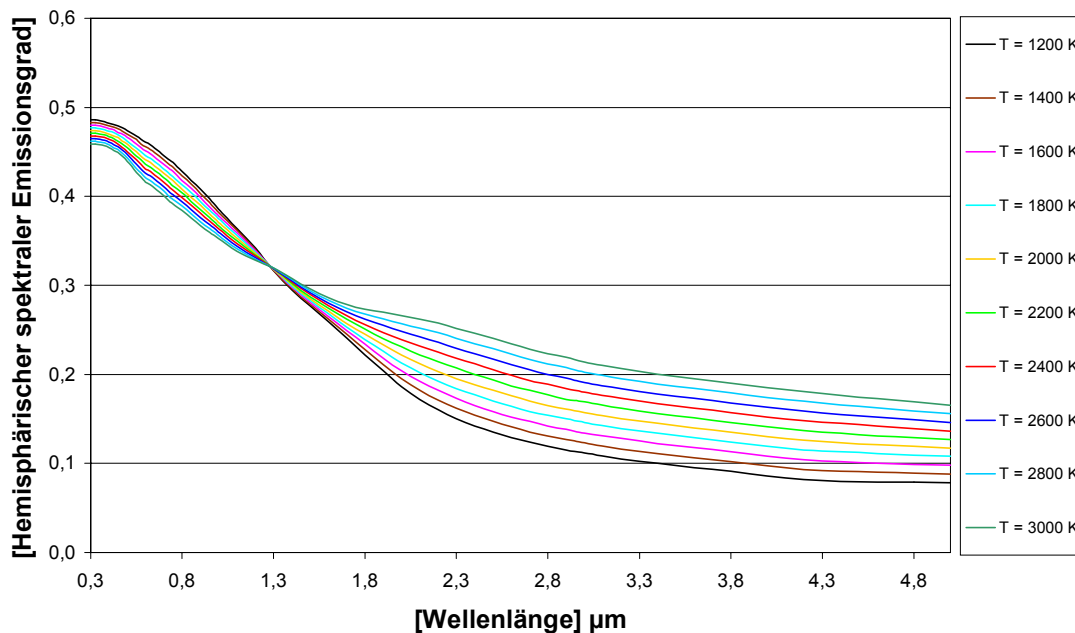


Bild 6-9 Hemisphärischer spektraler Emissionsgrad von Wolfram für verschiedene Oberflächentemperaturen

In dem Diagramm ist ein gemeinsamer Schnittpunkt aller Kurven bei 1,3 μm zu erkennen, bei dem der hemisphärische spektrale Emissionsgrad einen Wert von $\varepsilon = 0,325$ annimmt. Bei dieser Wellenlänge hat die Oberflächentemperatur demnach keinen Einfluß auf die Emissivität von Wolfram. Oberhalb bzw. unterhalb von 1,3 μm werden höhere bzw. niedrigere Werte als 0,325 für den Emissionsgrad erhalten. In diesen Bereichen besteht eine Abhängigkeit des Emissionsgrades von der Oberflächentemperatur. Während unterhalb von 1,3 μm die Werte mit Erhöhung der Oberflächentemperatur sinken, steigen sie oberhalb von 1,3 μm an.

6.2.12 Spektrale spezifische Ausstrahlung eines Grauen Strahlers

Die spektrale spezifische Ausstrahlung eines Grauen Strahlers ergibt sich aus dem Produkt des Emissionsgrades $\varepsilon(\lambda, T_A)$ des betrachteten Körpers und der spektralen spezifischen Ausstrahlung des Schwarzen Körpers.

$$M_{\lambda g}(\lambda, T) = \varepsilon(\lambda, T) \cdot \frac{2\pi c_1}{\lambda^5 (e^{c_2/(\lambda T)} - 1)} \quad (\text{Gl. 6-29})$$

Die Gesamtstrahldichte eines Grauen Strahlers ergibt sich durch Integration der spezifischen Ausstrahlung eines Grauen Strahlers in den Grenzen 0 und ∞ zu:

$$M_g(T) = \varepsilon(\lambda, T) \cdot \int_0^\infty \frac{2\pi c_1}{\lambda^5 (e^{c_2/(\lambda T)} - 1)} \cdot \quad (\text{Gl. 6-30})$$

6.2.13 Strahlungsleistung/Strahlungsenergie

Die gesamte, während einer Zeiteinheit als Strahlung auftretende, Energie wird als Strahlungsleistung ϕ bezeichnet und in Watt gemessen. In der angewandten Meßtechnik wird mit der Strahlungsleistung die gesamte von einer Lampe abgegebene Strahlung definiert. Für den Lampenhersteller ist die Strahlungsleistung in Verbindung mit der zu ihrer Erzeugung aufgebrauchten elektrischen Leistung ein wichtiger Wirkungsgradparameter.

Das Produkt aus der Strahlungsleistung ϕ und der Zeit t , während der sie auftritt, ist die Strahlungsenergie Q und wird in Js angegeben.

$$Q = \phi \cdot t \quad (\text{Gl. 6-31})$$

6.2.14 Strahlstärke

In der Regel ist die Ausstrahlung von Strahlungsquellen nicht in allen Richtungen gleich. Daher wird die Strahlstärke I zur Definition der Ausstrahlung in eine bestimmte Richtung verwendet. Dabei ist I der Quotient aus der in diese Richtung emittierten Strahlungsleistung $d\phi$ und dem Raumwinkel $d\varpi$, innerhalb dem diese Strahlungsleistung abgegeben wird.

$$I = \frac{d\phi}{d\varpi} \quad (\text{Gl. 6-32})$$

Die Einheit ist W/sr. Mit der Strahlstärke wird somit die geometrische Abstrahlcharakteristik von Lampen definiert. Sie ist eine wichtige Kenngröße für das Design von Strahlern.

6.2.15 Bestrahlungsstärke

Für das Verständnis des Energieaustausches bei der Härtung von Pulverlacken ist neben der Kenntnis der spezifischen Eigenschaften der Strahlungsquelle auch das Wissen über die Bestrahlungsstärke am Ort des Objektes wichtig.

Eine in ein Strahlungsfeld gebrachte Fläche A , deren Normale um einen Winkel φ gegen die Strahlungsrichtung geneigt ist, erhält eine Bestrahlungsstärke E

$$E = D \cdot \cos \varphi \quad (\text{Gl. 6-33})$$

und auf ihre Gesamtfläche A einen Strahlungsfluß ϕ

$$\phi = E \cdot A = D \cdot A \cdot \cos \varphi, \quad (\text{Gl. 6-34})$$

wobei D die Strahlungsflußdichte des Strahler ist. Die Bestrahlungsstärke E gibt somit an, welche Strahlungsmenge die Oberfläche eines bestrahlten Körpers in einem Strahlungsfeld gegebener Stärke erhält. Wirken in einem Strahlungsfeld mehrere räumlich verteilte Strahlungsquellen (im NIR®-Modul sind 24 Strahler integriert) zusammen, so addieren sich auf bestrahlten Flächen innerhalb des Feldes die Bestrahlungsstärken und Strahlungsflüsse nach Maßgabe der Neigungswinkel φ der Flächennormale zu den einzelnen Einstrahlungsrichtungen. Die Einheit der Bestrahlungsstärke ist W/m^2 .

Als spektrale Bestrahlungsstärke $E_\lambda(\lambda)$ bezeichnet man den Quotienten $dE/d\lambda$

$$dE_\lambda(\lambda) = \frac{dE}{d\lambda}, \quad (\text{Gl. 6-35})$$

also die anteilige Bestrahlungsstärke dE derjenigen Teilstrahlung, deren Wellenlänge im schmalen Wellenlängenintervall von $\lambda - d\lambda/2$ bis $\lambda + d\lambda/2$ liegen. Den Funktionsverlauf nennt man spektrale Bestrahlungsstärke des in Rede stehenden bestrahlten Körpers. Die spektrale Bestrahlungsstärke zeichnet demnach die spektrale Intensitätsverteilung eines gewählten spektralen Fensters auf. Die Einheit in der $E_\lambda(\lambda)$ angegeben wird ist $\text{W/m}^2\text{nm}$. Die Bestrahlungsstärke ist somit eine wichtige Strahlungsgröße zur Beschreibung der Strahlungskonzentration auf einem Körper.

6.3 Erzeugung des NIR®-Strahlungsfeldes

Der Aufbau einer Anlage zur Erzeugung des Nah-Infra-Rot-Strahlungsfeldes (NIR®) ist in dem Bild 6-10 schematisch dargestellt. Das NIR®-Modul wird mit einer Netzspannung von 400 Volt AC / 50 Hz betrieben (AC = Wechselspannung). An einem externen Steuergerät (1) kann, je nach Applikation, eine Leistungsvorgabe zwischen $0 \leq x \leq 100 \%$ für die Emittierbänke EB1-EB6 (2) manuell vorgegeben werden. Durch diese prozentuale Leistungsvorgabe wird die Netzspannung von 400 Volt AC über die Thyristoren T1-T6 (3) auf eine Wechselspannung von $0 \leq x \leq 400$ Volt für jeden Wolframhalogenstrahler geregelt.

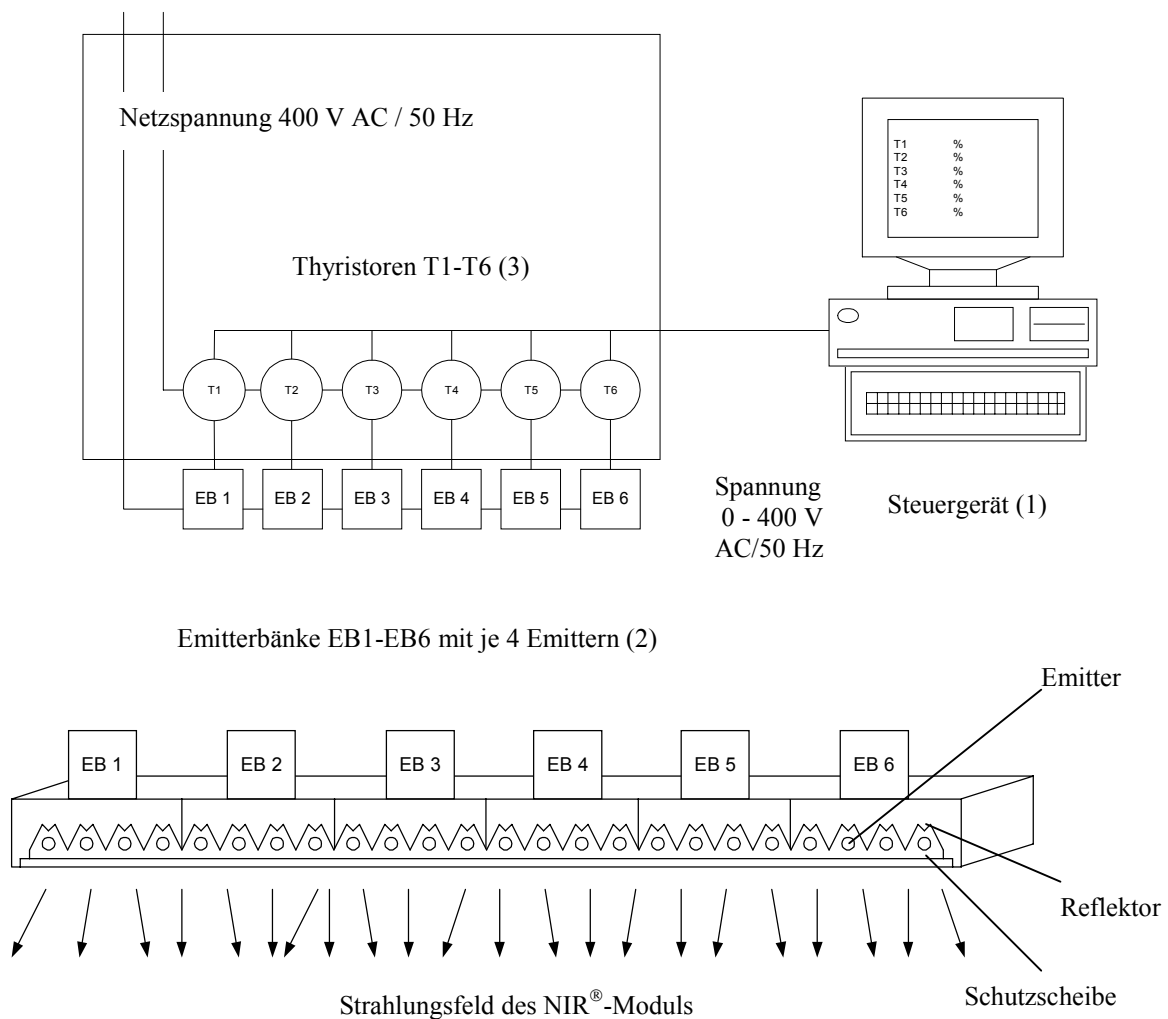


Bild 6-10 Schematischer Anlagenaufbau zur Erzeugung des NIR®-Strahlungsfeldes

Die elektrische Anschlußspannung führt zu einem elektrischen Stromfluß innerhalb der Emittierwendel. Die erzwungene Bewegung der freien Ladungsträger (Elektronen) im Innern

der Wendel (Atomgitter) hat zur Folge, daß sie sowohl gegen andere Elektronen als auch gegen Metallionen stoßen, und in ihrem Fluß gestört werden. Dieser Effekt wird als elektrischer Widerstand bezeichnet. Die durch Stoß und Reibung übertragene Energie führt zu einer Erwärmung der Emittierwendel. Bei einer Anschlußspannung von 400 Volt werden an den Emittierwendeln Temperaturen von 2753 °C (3026 K) gemessen. Die elektrisch zugeführte Energie wird somit in thermische Energie umgewandelt und von der Emittierwendel als elektromagnetische Strahlung anteilmäßig in Form eines kontinuierlichen Emissionsspektrums diffus in den Raum abgestrahlt (Abbildung 6-11).

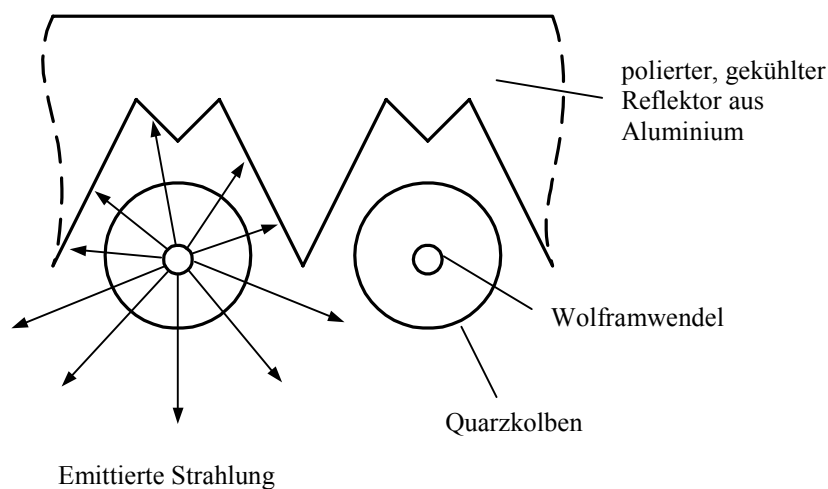


Bild 6-11 Diffus in den Raum abgestrahlte elektromagnetische Wellen

Die elektromagnetische Strahlung, die in Richtung des Reflektors emittiert wird, trifft dabei auf die polierte Oberfläche des gekühlten Aluminiumreflektors. Ein Teil dieser Strahlung wird an der Reflektoroberfläche absorbiert, während der überwiegende Strahlungsanteil reflektiert wird und somit dem Strahlungsfeld zur Verfügung steht.

6.3.1 Emittertypen

Für die Erzeugung des Strahlungsfeldes werden Wolframhalogenquarzlampen der Fa. Radium Lampenwerk eingesetzt. Der Aufbau einer solchen Wolframhalogenlampe ist in der Abbildung 6-12 dargestellt. Der Wolframwendel (Schmelzpunkt von Wolfram: 3683 K) ist von einem Quarzglaskolben umgeben, der neben dem Inertgas Argon, Krypton oder Xenon geringe Mengen an Jod oder Brom enthält. Ein hoher Fülldruck des möglichst schweren Gases

vermindert die Verdampfungsgeschwindigkeit des Wolframs, während geringe Mengen an Halogenen einer vorzeitigen Kolbenschwärzung entgegen wirken (vgl. Kapitel 6.3.2).

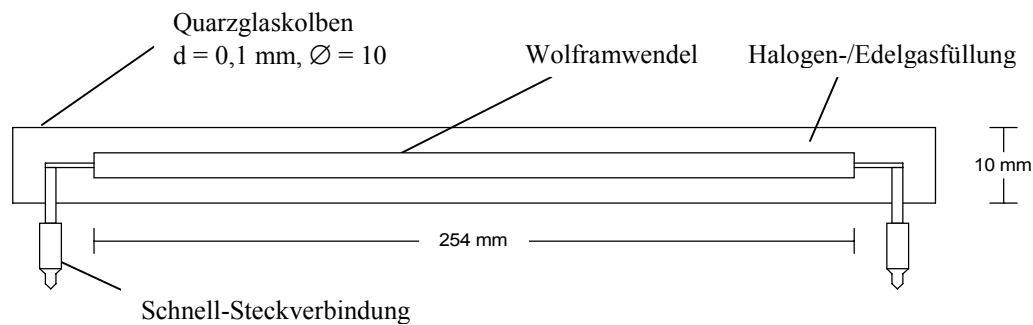


Bild 6-12 Aufbau und Abmessung einer Wolframhalogenlampe

Für die Bestückung des für die folgenden Untersuchungen eingesetzten NIR®-Moduls stehen drei Emittertypen zur Verfügung, deren Kenndaten in der Tabelle 6-1 aufgeführt sind.

Tabelle 6-1 Technische Daten unterschiedlicher Emitter-Typen

Emitter-Typ [Bezeichnung]	Länge der Wendel [mm]	Querschnitt der Wendel [mm]	Anschlußleistung bei 240 V [W]	Oberfläche [m ²]
Normal-Burn (NB)	254	0,8	500	$6,38 \cdot 10^{-4}$
High-Burn (HB)	254	1,6	1000	$1,28 \cdot 10^{-3}$
Super-Burn (SB)	254	3,2	2000	$2,55 \cdot 10^{-3}$

6.3.2 Thermische Beanspruchung der Wolframhalogenlampen

Das beim Lampenbetrieb ($T \approx 3000 \text{ K}$) von der Wendel abdampfende Wolfram gelangt durch Diffusion oder Konvektion in Temperaturgebiete ($< 1400 \text{ K}$) nahe der Glaskolbenwand, wo sich infolge chemischer Reaktion stabile Halogenverbindungen (Wolframjodid oder Wolframbromid) bilden. Mit der thermischen Strömung gelangen diese gasförmigen Verbindungen wieder in die Nähe der bis zu 3000 K heißen Wendel und zerfallen dort. Das abdampfende Wolfram wird somit in einem Kreislaufprozeß fortwährend auf die Wendel zurücktransportiert, allerdings scheidet es sich nicht an der Herkunftsstelle wieder ab. Der Kreislaufprozeß funktioniert nur dann, wenn sich das Wolframhalogenid nicht am kühleren Glaskolben nie-

derschlagen kann. Dies wird verhindert, indem der Glaskolben extrem klein gehalten wird, wodurch er sich durch seine Nähe zum heißen Glühwendel schnell auf eine ausreichend hohe Temperatur aufheizen kann. Die Halogene verhindern somit nicht das Verdampfen des Wolframs sondern nur die Schwärzung des Glaskolbens. Die Lebensdauer von 2000 – 3000 h endet mit dem Durchbrennen der Wendel an entstehenden „hot spots“. Darunter werden diejenigen Stellen am Wolframwendel verstanden, die mit der Zeit geringfügig dünner und damit heißer als die restliche Wendel sind. Irgendwann ist an einer dieser Stellen die Schmelztemperatur erreicht, und die Glühwendel brennt durch.

6.4 Untersuchung des NIR®-Strahlungsfeldes

Eine wichtige Voraussetzung für den Einbrennprozeß von Pulverlacken mittels Temperaturstrahlung liegt in der Kenntnis über die realen spektralen Bestrahlungsstärken, die unter einem bestimmten Abstand auf den Pulverlack bzw. dem darunter befindlichen Substrat einwirken. Anhand der im theoretischen Teil erläuterten Gesetzmäßigkeiten aus der Wärmelehre und der Optik können erste Abschätzungen vorgenommen werden. Bedingt durch das Auftreten von Absorptions- und Reflexionserscheinungen, die sich zwangsläufig durch den Aufbau des NIR®-Moduls und den Betriebsparametern ergeben, wird eine Vermessung des Strahlungsfeldes unerlässlich. Die nachfolgenden Strahlungsfelduntersuchungen wurden mit High-Burn-Emittern durchgeführt, die bei einer Anschlußspannung von 400 Volt betrieben wurden.

6.4.1 Meßaufbau für die NIR®-Strahlungsfelduntersuchungen

In der Abbildung 6-13 ist der Meßaufbau für die Strahlungsfelduntersuchungen schematisch dargestellt.

Der Abstand (X_{ED}) zwischen Emitterwendel und dem Strahlungsaufnehmer (Cosinusdiffusor) kann präzise über die am NIR®-Modul befindliche Hubvorrichtung eingestellt werden (nicht abgebildet). Unter Zuhilfenahme einer Lineareinheit ist der Strahlungsaufnehmer exakt in der x-y-Ebene (parallel zum NIR®-Modul) des Strahlungsfeldes zu justieren. Die durch den Strahlungsaufnehmer transmittierte Strahlung wird über Lichtwellenleiter nach spektraler Zerlegung in einem Einfach- bzw. Doppelmonochromator von einem Detektor als elektrisches Signal erfaßt. Diese elektrischen Signale werden mit Hilfe einer Meßwertkarte im ersten Rechner digitalisiert und anschließend mit einem zweiten Rechner ausgewertet.

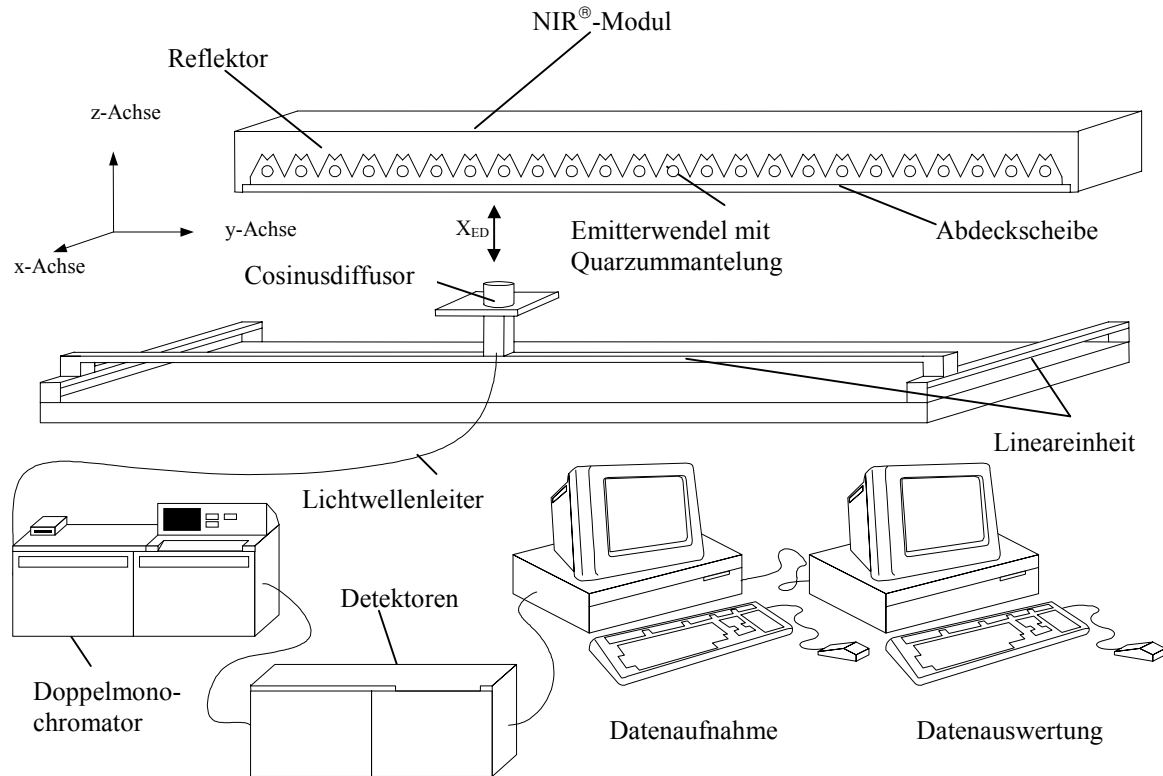


Bild 6-13 Meßaufbau für die Untersuchung des Strahlungsfeldes

6.4.2 Strahlungsaufnehmer (Cosinusdiffusor)

Jede Strahlung erfordert ihre eigene Meßgeometrie für die Strahlungsaufnahme. Gemäß DIN 5032, Teil 6 und CIE No.53 ist als Meßgeometrie zur Bewertung der Bestrahlungsstärke E ein dem Cosinus angepaßtes Blickfeld des Meßsystems vorgegeben. Nur so kann den Gesetzmäßigkeiten für den diffusen Strahlungseinfall einer oder mehrere Strahlungsquellen entsprochen werden (NIR®-Modul; 24 Emitter sind auf einer Fläche von 480 mm x 300 mm untergebracht).

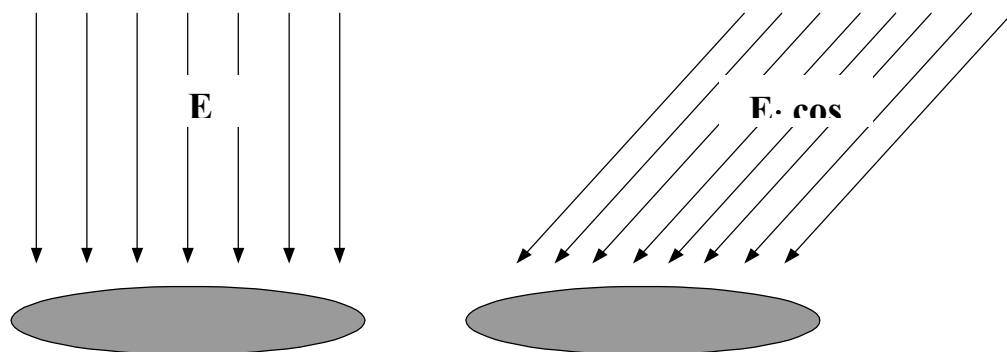


Bild 6-14 Meßgeometrie zur Bewertung der Bestrahlungsstärke

Für die Vermessung des NIR®-Strahlungsfeldes wurde aufgrund der exzellenten transmittierenden Eigenschaften und der geringen Abmessung (Oberfläche $\approx 1 \text{ cm}^2$) der Strahlungsaufnehmer RADIN (Fa. Gigahertz-Optik) ausgewählt.

Bei diesem Strahlungsaufnehmer handelt es sich um einen Cosinusdiffusor, der für die Erfassung diffus einfallender Strahlung für den Wellenlängenbereich von 250 nm – 2500 nm entwickelt worden ist.

6.4.3 Meß- und Auswertungsverfahren für die Strahlungsfelduntersuchungen

Durch den Vergleich mit einem Werk-Zertifikat des Herstellers kalibrierten Transferstandards (Halogenquarzlampe), von dem die spektrale Bestrahlungsstärke $E_\lambda(\lambda)$ für den Wellenlängenbereich von 250 nm – 2500 nm bekannt ist (vgl. Abbildung 6-15), wurde die spektrale Bestrahlungsstärke des NIR®-Moduls bestimmt.

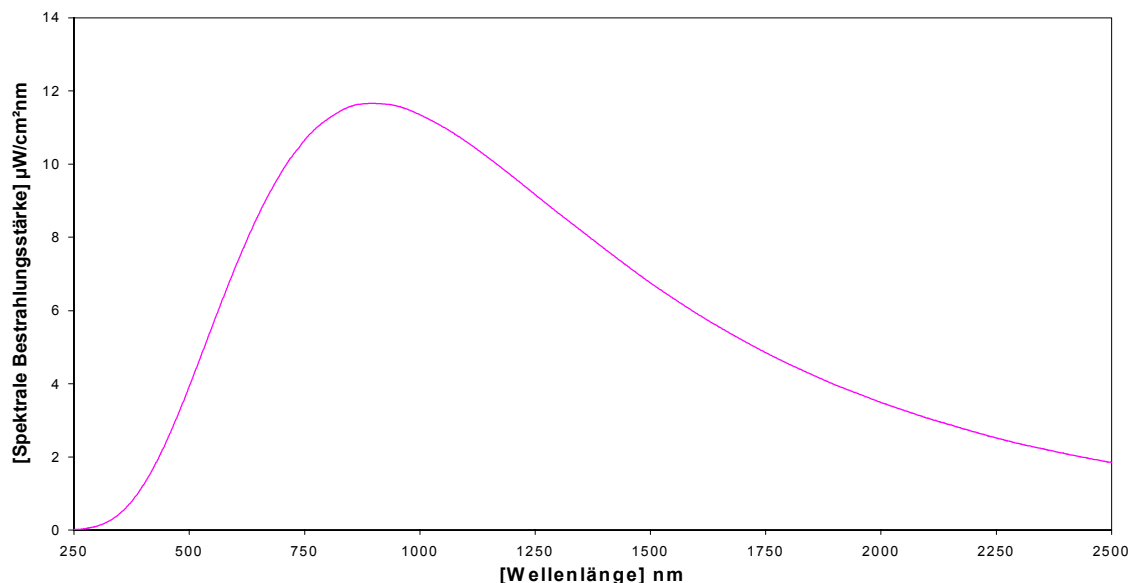


Bild 6-15 **Spektrale Bestrahlungsstärke des kalibrierten Transferstandards CL6-34202**

Bei dem Vergleich wurde ein Cosinusdiffusor senkrecht zu seiner Oberfläche (1 cm^2) nacheinander vom NIR®-Modul und von dem Transferstandard bestrahlt. Die vom Cosinusdiffusor diffus transmittierte Strahlung wurde über Lichtwellenleiter nach spektraler Zerlegung durch einen Doppelmonochromator (Gitter) mit einem Photomultiplier für den Wellenlängenbereich von 250 nm – 800 nm und nach spektraler Zerlegung durch einen Einfachmonochromator

(Gitter) mit einer Siliziumzelle für den Wellenlängenbereich von 600 nm – 1200 nm, mit einer Indium-Gallium-Arsenid-Zelle (InGaAs) im Wellenlängenbereich von 800 nm – 1800 nm und mit einer gekühlten Bleisulfidzelle für den Wellenlängenbereich von 1500 nm – 2500 nm als Meßsignal erfaßt (Meßwerterfassung erfolgte eine Sekunde nach Inbetriebnahme des Moduls; vgl. Kapitel 6.4.4.1). Durch den Vergleich der Meßsignale des NIR®-Moduls und die des Transferstandards konnte die spektrale Bestrahlungsstärke für das NIR®-Modul für jeden Meßpunkt bestimmt werden. Anschließend wurden die Wellenlängenbereiche überlappend angepaßt. Zur Vermessung kamen nur die für die Empfindlichkeit des Detektors relevanten Wellenlängenstützpunkte im Bereich von 250 nm – 2500 nm in Frage (vgl. Tabelle 6-2).

Tabelle 6-2 Wellenlängenstützpunkte für die unterschiedlichen Wellenlängenbereiche

Wellenlängenbereich in [nm]	Wellenlängenstützpunkte
250-260	alle 10 nm
260-1000	alle 20 nm
1000-1800	alle 50 nm
1800-2500	alle 100 nm

Die Meßwerte wurden anschließend mittels Interpolation in Wellenlängenintervalle von 5 nm interpoliert. Das Ergebnis dieser Auswertung ist beispielhaft für einen Meßpunkt in der Abbildung 6-16 dargestellt.

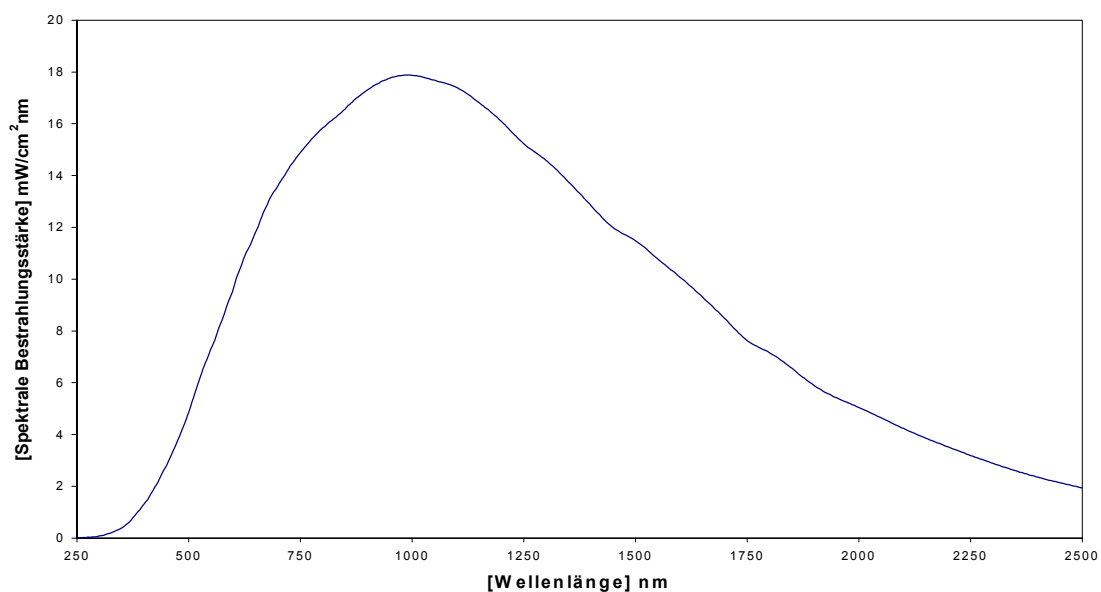


Bild 6-16 Spektrale Bestrahlungsstärke des NIR®-Moduls im Zentrum des Strahlungsfeldes

6.4.4 Durchführung der Strahlungsfeldvermessungen

Wegen des symmetrischen Aufbaus des NIR®-Moduls wurde bewußt auf eine Vermessung des gesamten Strahlungsfeldes (Fläche senkrecht zur Ausstrahlungsrichtung des NIR®-Moduls) verzichtet und die Bestimmung der spektralen Bestrahlungsstärke lediglich für einen Quadranten in der x-y-Ebene (vgl. Kapitel 6.4.4.2) unter Variation des Abstandes zwischen Emittierwendel und Cosinusdiffusor durchgeführt. In ergänzenden Vermessungen wurde dann der Einfluß verschiedener Filter (Schutzscheiben) auf die (spektrale) Bestrahlungsstärke (vgl. Kapitel 6.4.4.3) untersucht. Hierbei wurden ausschließlich High-Burn-Emitter (HB) eingesetzt. In den Tabellen 6-3 und 6-4 sind die variablen bzw. festen Versuchsparameter aufgelistet.

Tabelle 6-3 Versuchsp Parameter der Strahlungsfeldvermessung

1. Untersuchungen	2. Emittiertyp	3. Position des Cosinusdiffusors		4. Abstand	5. Filter
		x [mm]	y [mm]	z [mm]	
x-y-Ebene	HB	[0...240] $\Delta x = 30$	[0...150] $\Delta y = 15$	50	ohne
					Quarzscheibe
					Robaxscheibe
					Borofloatscheibe
x-y-Ebene	HB	[0...240] $\Delta x = 30$	[0...150] $\Delta y = 15$	100	ohne
					Quarzscheibe
					Robaxscheibe
					Borofloatscheibe
x-y-Ebene	HB	[0...240] $\Delta x = 30$	[0...150] $\Delta y = 15$	150	ohne
					Quarzscheibe
					Robaxscheibe
					Borofloatscheibe

Tabelle 6-4 Feste Parameter bei der Strahlungsfeldvermessung

Anzahl Emittier	24
Prozentuale Leistungsvorgabe	100 %
Elektrische Anschlußspannung	400 Volt
Wendeltemperatur	3026 K (2753 °C)
Umgebungsdruck / Gas	1 bar / Luft
Umgebungstemperatur	25 °C

6.4.4.1 Einfluß des Einschaltverhaltens auf die spektrale Bestrahlungsstärke

Von Seiten des Anlagenherstellers werden extrem kurze Ansprechzeiten für die Emittter bis zum Erreichen der maximalen und konstanten Wendeltemperatur (kontinuierliches Ausstrahlungsspektrum) angegeben. Zur Überprüfung dieser Aussage wurde der Einfluß des Einschaltverhaltens auf die spektrale Bestrahlungsstärke für das NIR®-Modul indirekt durch eine zeitliche Signalwerterfassung (Signal verhält sich proportional zur Bestrahlungsstärke) untersucht. Die Signale wurden dazu in Abständen von 0,2 s über ein Zeitintervall von ca. 10 s (entspricht im Normalfall der Einbrennzeit von Pulverlacken mit NIR-Strahlung) bei einer Wellenlänge von 500 nm aufgenommen. Das Ergebnis dieser Untersuchung ist in Abbildung 6-17 graphisch dargestellt.

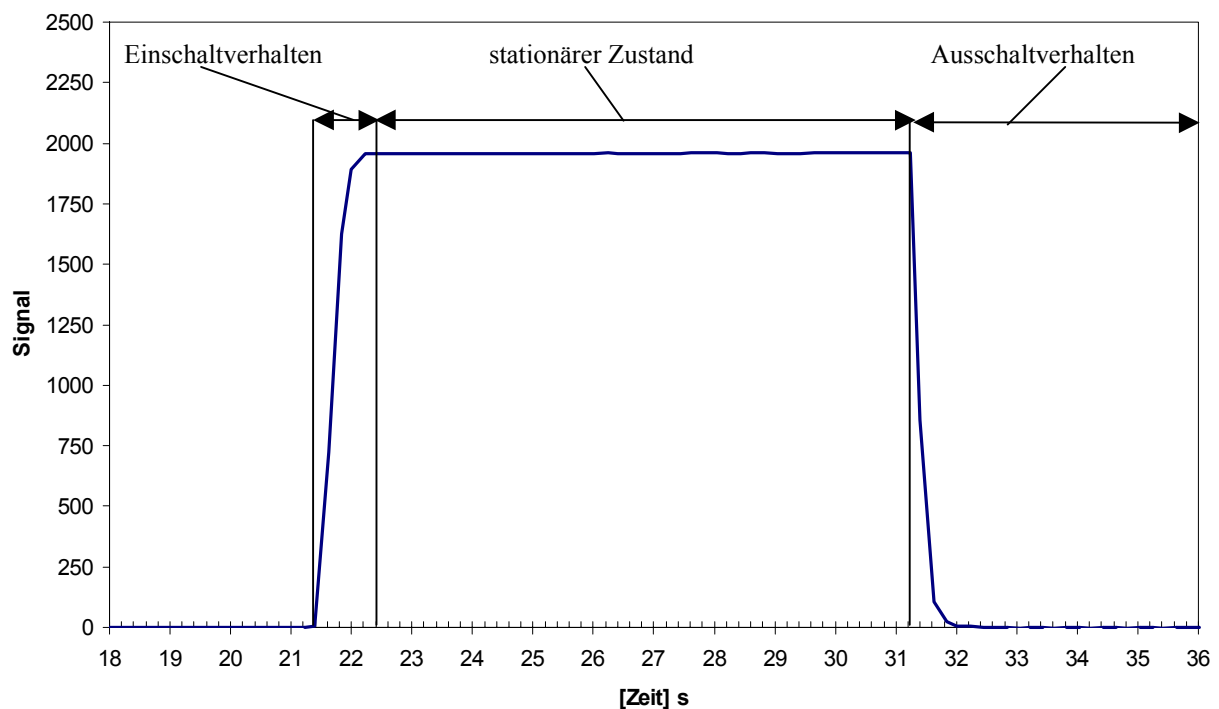


Bild 6-17 Einfluß des Einschaltverhaltens auf die spektrale Bestrahlungsstärke

Der Kurvenverlauf zeigt, daß ab dem Einschaltzeitpunkt (bei 21,4 s) bis zum Erreichen des maximalen Signalwertes (bei 22,4 s) ungefähr 1 s vergeht. Die nach der ersten Sekunde bis zum Ausschaltpunkt (bei 31,2 s) aufgenommenen Signalwerte verändern sich dabei nur unwesentlich (prozentuale Abweichung liegt bei 1,3%). Damit wird also bereits nach der ersten Sekunde ein stationärer Zustand erreicht, der bei Betrachtung aller Wellenlängen zu einem kontinuierlichen Ausstrahlungsspektrum führt.

6.4.4.2 Vermessung der x-y-Ebene

In den Abbildungen 6-20 bis 6-22 sind die Ergebnisse der Strahlungsfeldvermessung in der x-y-Ebene ohne Filtereinsatz für die Abstände 50, 100 und 150 mm dargestellt. Die Meßbedingungen sind in Tabelle 6-4 aufgeführt. Zur Auswertung wurden die in einem 30/15 mm Raster (x/y) aufgenommenen spektralen Bestrahlungsstärken (Bild 6-18) auf ein 10/10 mm Raster interpoliert (Bild 6-19). Die anschließende Integration über den Wellenlängenbereich von 250 nm – 2500 nm führte zu den absoluten Bestrahlungsstärken [$\text{W} \cdot \text{cm}^{-2}$]. Durch die Spiegelung an den Symmetrieachsen wurden die Bestrahlungsstärken für das gesamte Strahlungsfeld für eine Fläche von 490 mm x 310 mm erzeugt.

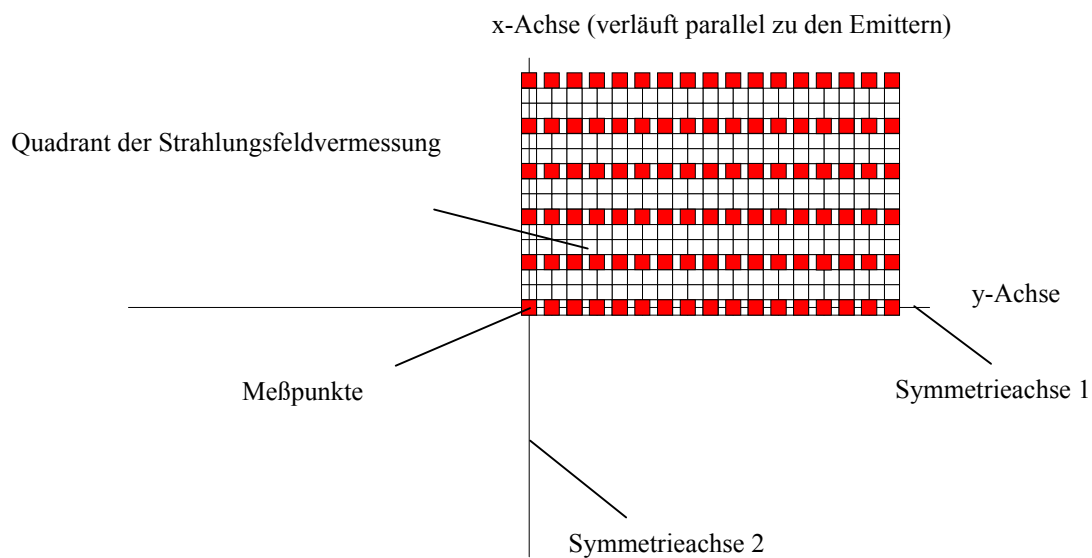


Bild 6-18 **Quadrant der Strahlungsfeldvermessung mit Meßpunkten**

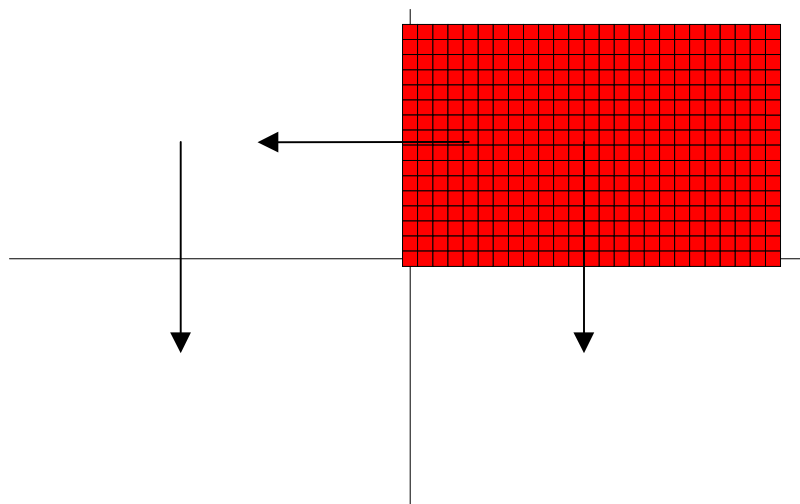


Bild 6-19 **Interpolation der Meßpunkte / Spiegelung der Meßpunkte an den Symmetrieachsen**

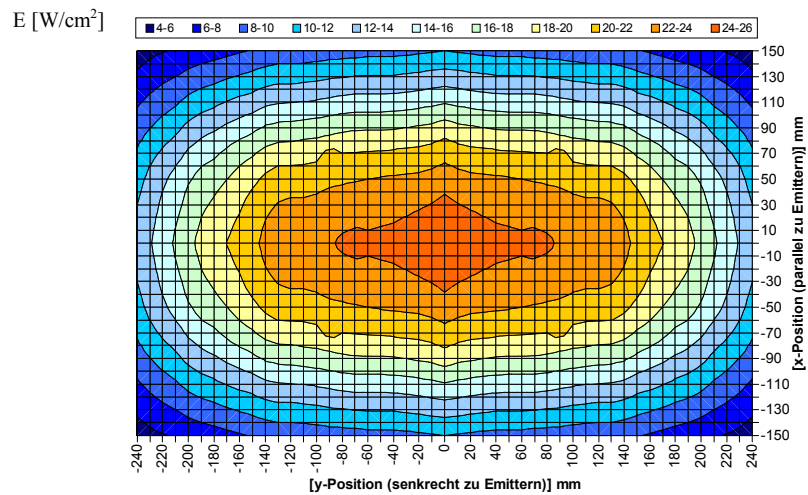


Bild 6-20 Bestrahlungsstärkeverteilung in der x-y-Ebene, Abstand 50 mm; ohne Scheibe

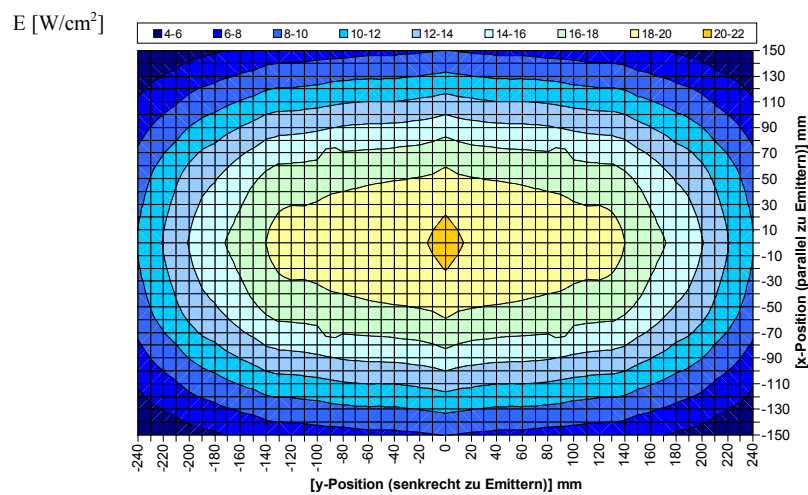


Bild 6-21 Bestrahlungsstärkeverteilung in der x-y-Ebene, Abstand 100 mm; ohne Scheibe

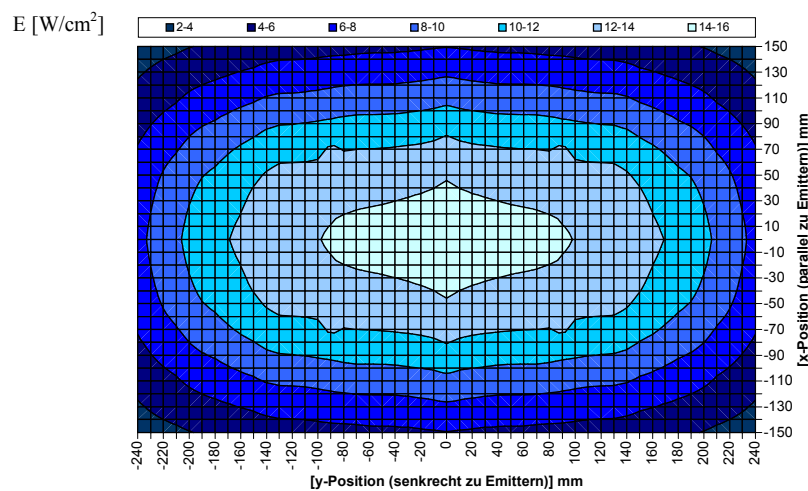


Bild 6-22 Bestrahlungsstärkeverteilung in der x-y-Ebene, Abstand 150 mm; ohne Scheibe

Für die Abstände 50, 100 und 150 mm werden inhomogene Strahlungsfelder (bezogen auf die Gesamtfläche) beobachtet. Die höchsten Werte für die Bestrahlungsstärke befinden sich im Zentrum des Strahlungsfeldes und nehmen zum Rand hin ellipsenförmig ab. Die Inhomogenität des Strahlungsfeldes wird durch eine Abstandserhöhung verringert. Diese führt aber zu einer Erniedrigung der Bestrahlungsstärkeverteilung. Die Bestrahlungsstärke nimmt ausgehend vom Mittelpunkt in x-Richtung (parallel zu den Emittlern) stärker ab als in y-Richtung (senkrecht zu den Emittlern). Für das Einbrennen von Pulverlacken im Durchlaufverfahren ist wegen der ellipsenförmigen Abnahme der Bestrahlungsstärke die x-Richtung als Vorzugsrichtung zu wählen. Für flächige Substrate sollte der Abstand erhöht werden, um eine gleichmäßigere Bestrahlung auf der Oberfläche zu erhalten. Beim stationären Einbrennprozeß sollte das Substrat in Längsrichtung zur y-Achse angeordnet sein, um auch in diesem Fall eine gleichmäßige Bestrahlung über der Fläche zu erhalten.

6.4.4.3 Einfluß verschiedener Filter (Schutzscheiben) auf die Bestrahlungsstärke

Um die Emittler während des Einbrennprozesses von Pulverlacken vor Verschmutzung zu schützen (Erhöhung der Lebensdauer, Verzögerung des Alterungsprozesses → Aufrechterhaltung des kontinuierlichen Ausstrahlungsspektrums), kann das NIR®-Modul wahlweise mit unterschiedlichen Schutzscheiben (Filter) betrieben werden. Übliche Materialien sind Borofloat-, Borofloat-IR-, Robax-, Robax-IR- und Quarzglas. Der Einfluß auf die (spektrale) Bestrahlungsstärke wurde im Wellenlängenbereich von 250 nm – 2500 nm durch Strahlungsfelduntersuchungen in der x-y-Ebene bei Abständen von 50, 100 und 150 mm anhand einer Quarzglas-, Robax- und Borofloatscheibe untersucht. Die Meßbedingungen unter denen das Strahlungsfeld vermessen wurde sind in den Tabellen 6-3 und 6-4 aufgelistet. Die Erzeugung der Bestrahlungsstärkeverteilung wurde analog zur Vorgehensweise in Kapitel 6.4.4.2 durchgeführt. In den Abbildungen 6-23 bis 6-31 sind die Ergebnisse der Strahlungsfeldvermessung dargestellt.

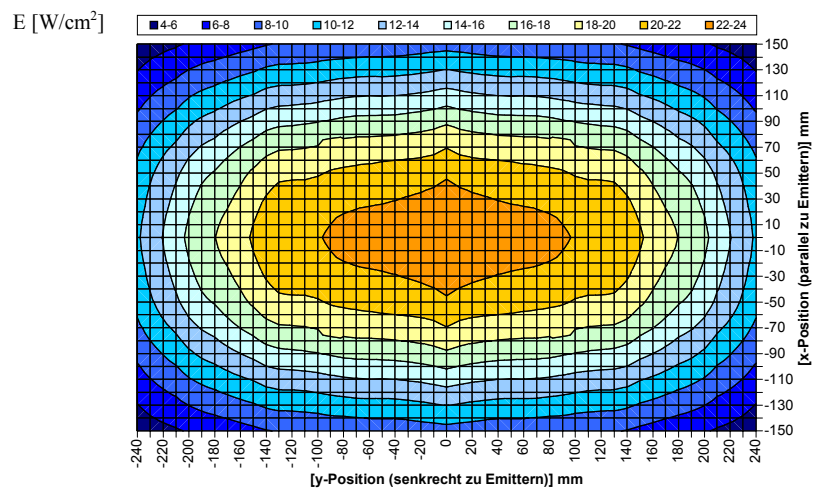


Bild 6-23 Bestrahlungsstärkeverteilung in der x-y-Ebene, Abstand 50 mm; mit Quarzglasscheibe

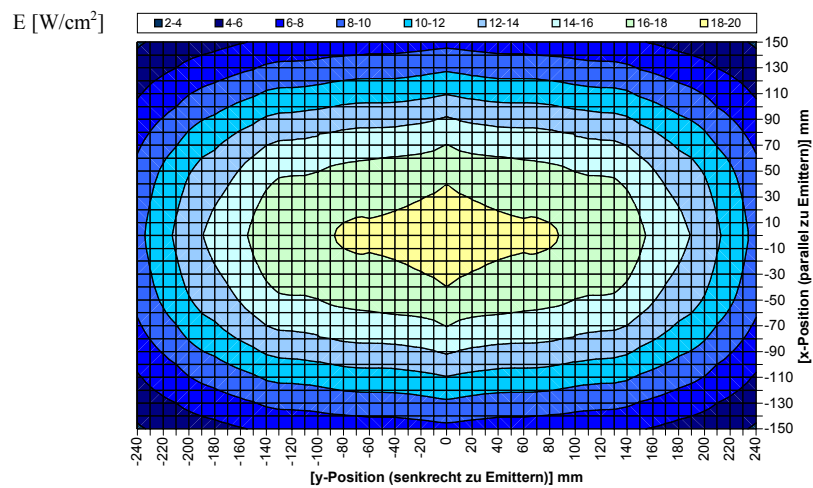


Bild 6-24 Bestrahlungsstärkeverteilung in der x-y-Ebene, Abstand 100 mm; mit Quarzglasscheibe

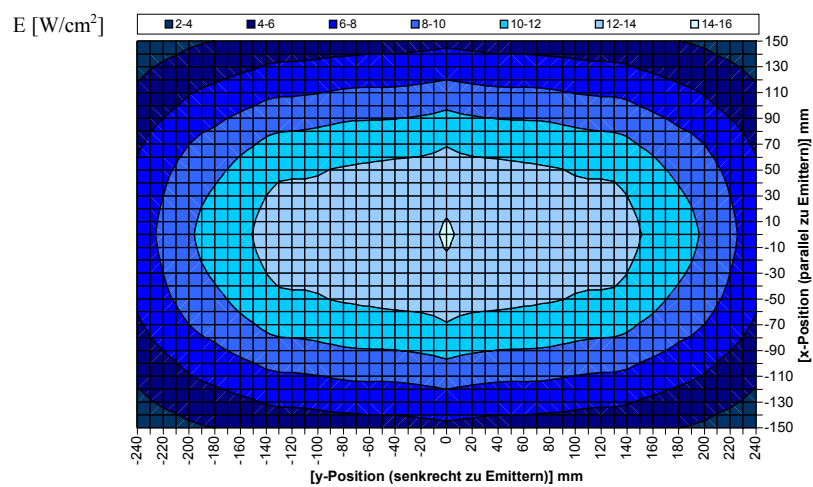


Bild 6-25 Bestrahlungsstärkeverteilung in der x-y-Ebene, Abstand 150 mm; mit Quarzglasscheibe

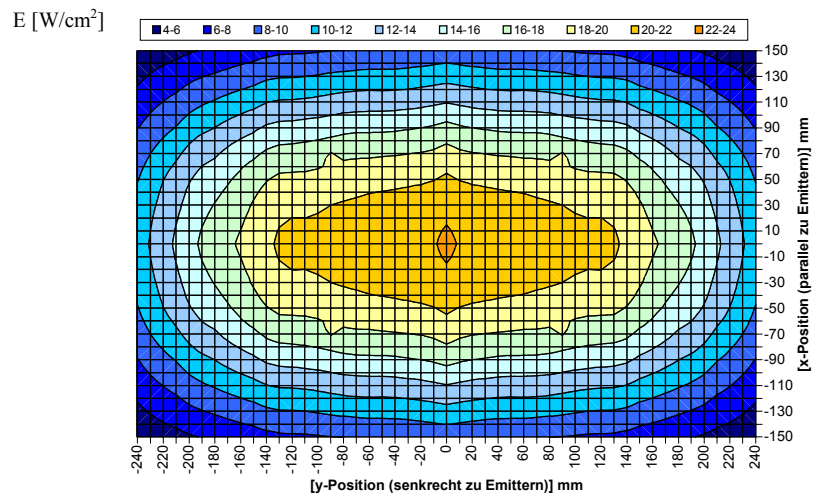


Bild 6-26 Bestrahlungsstärkeverteilung in der x-y-Ebene, Abstand 50 mm; mit Robaxglasscheibe

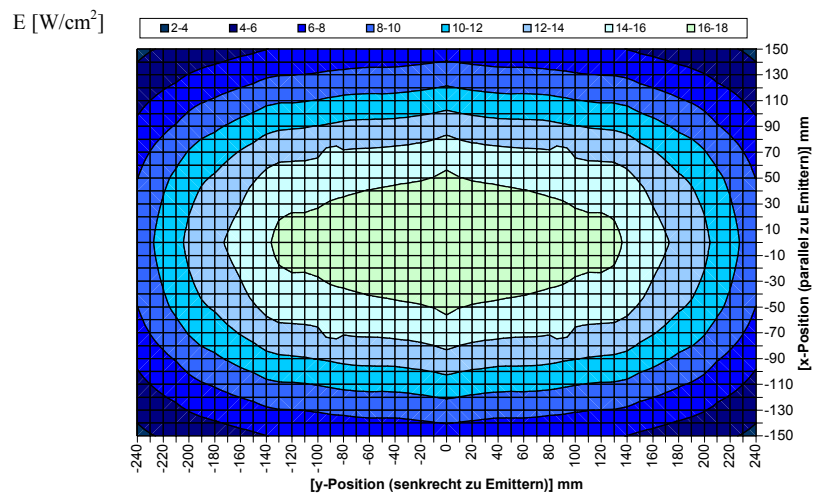


Bild 6-27 Bestrahlungsstärkeverteilung in der x-y-Ebene, Abstand 100 mm; mit Robaxglasscheibe

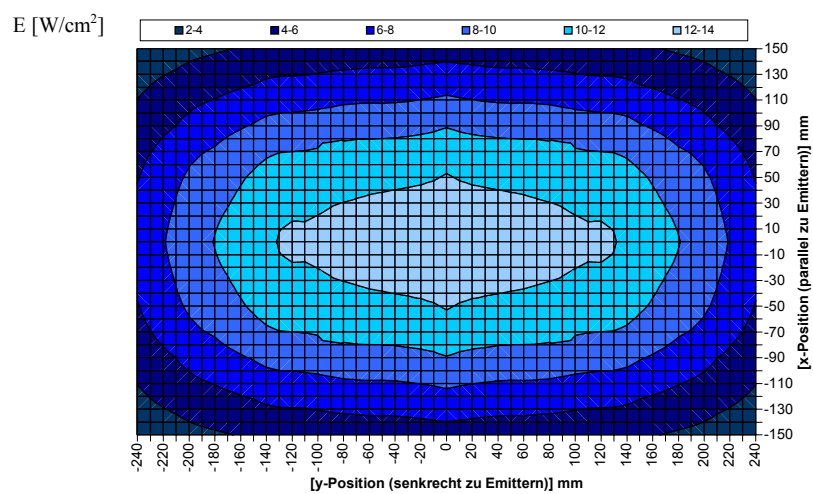


Bild 6-28 Bestrahlungsstärkeverteilung in der x-y-Ebene, Abstand 150 mm; mit Robaxglasscheibe

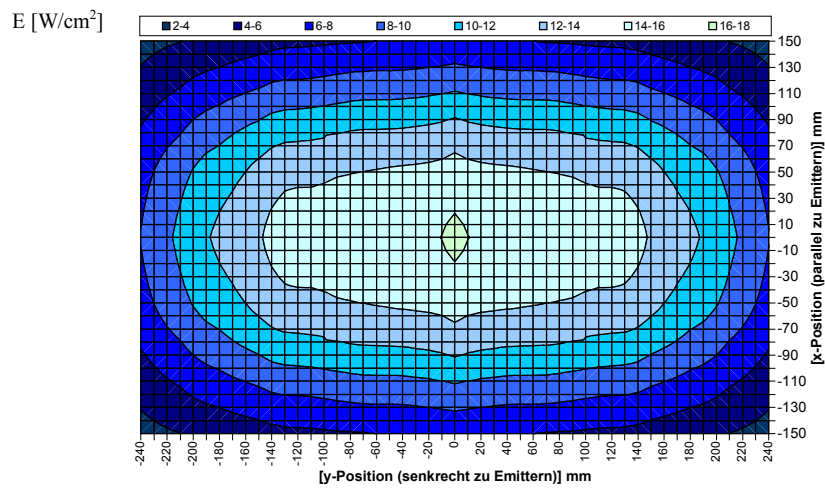


Bild 6-29 Bestrahlungsstärkeverteilung in der x-y-Ebene, Abstand 50 mm; mit Borofloatscheibe

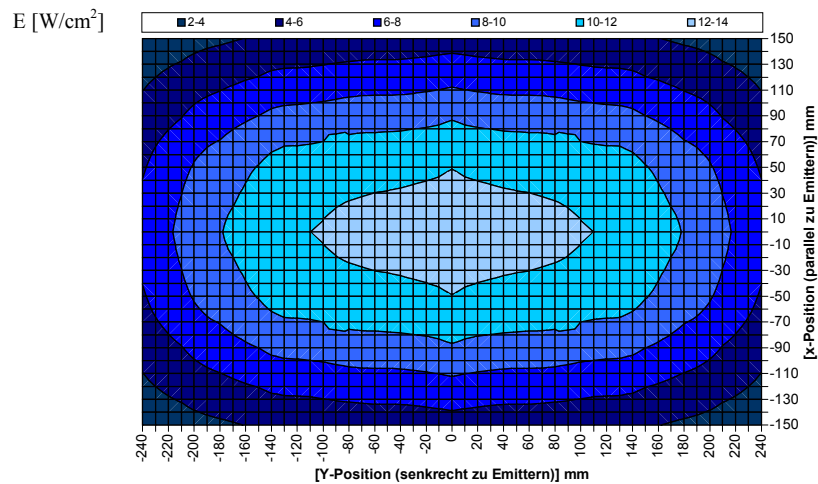


Bild 6-30 Bestrahlungsstärkeverteilung in der x-y-Ebene, Abstand 100 mm; mit Borofloatscheibe

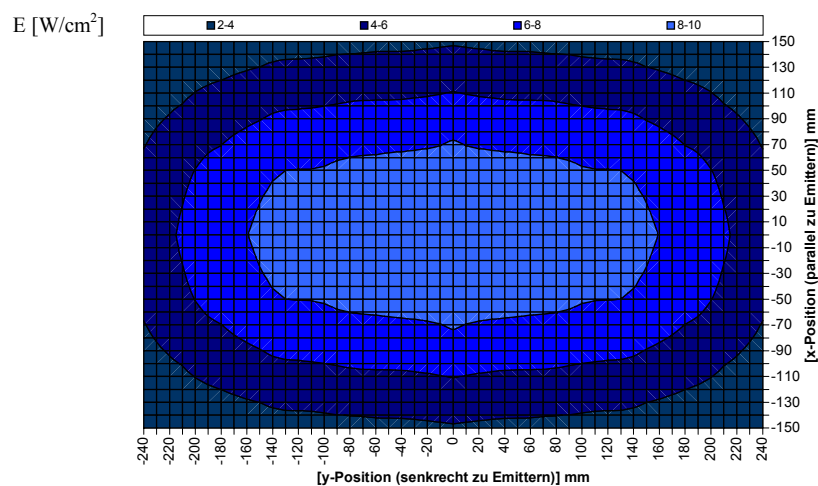


Bild 6-31 Bestrahlungsstärkeverteilung in der x-y-Ebene, Abstand 150 mm; mit Borofloatscheibe

Grundsätzlich ergeben sich bei den Strahlungsfeldvermessungen mit Schutzscheibe die gleichen Erkenntnisse wie bei den in Kapitel 6.4.4.2 durchgeführten Untersuchungen mit Strahlern ohne zusätzlichem Filter.

Ein gravierender Unterschied besteht in der erzielbaren Intensität der (spektralen) Bestrahlungsstärken bei gleichem Abstand aber unterschiedlicher Schutzscheibe. Wegen der unterschiedlich hohen Transmissivität der Schutzscheiben (Quarz > Robax > Borofloat) werden in umgekehrter Reihenfolge insgesamt niedrigere (spektrale) Bestrahlungsstärken gemessen. Mit Hilfe der Transmissionsspektren für die Quarz-, Robax- und Borofloatscheibe (vgl. Abbildung 6-32) läßt sich dieser Sachverhalt veranschaulichen.

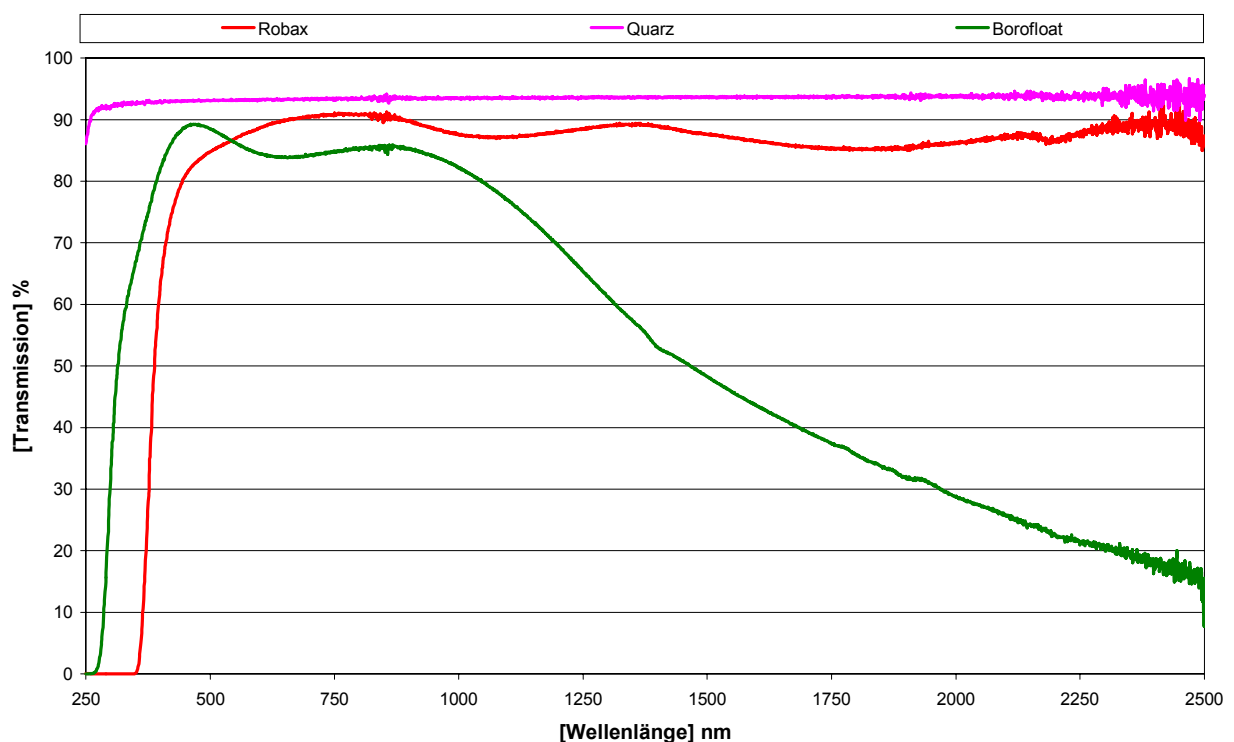


Bild 6-32 Transmissionspektren von Quarz-, Robax- und Borofloatscheibe

In der Abbildung 6-33 ist die spektrale Bestrahlungsstärke für den Meßpunkt P(0/0) vergleichsweise im Zentrum des Strahlungsfeldes bei einem Abstand von 100 mm ohne und mit Filtereinfluß dargestellt.

Der Einsatz der Quarzscheibe bewirkt lediglich eine Intensitätsschwächung der spektralen Bestrahlungsstärke. Das Wellenlängenmaximum λ_{\max} befindet sich bei 990 nm (entspricht dem Wellenlängenmaximum der spektralen Bestrahlungsstärke ohne Filter). Die Robaxschei-

be bewirkt eine zusätzliche Intensitätsschwächung und blendet den Wellenlängenbereich unterhalb von 350 nm (Absorption der UV-Strahlung) aus. Die spektrale Bestrahlungsstärke ist insgesamt zu kürzeren Wellenlängen verschoben, wobei das Wellenlängenmaximum bei 955 nm wiederzufinden ist. Die Borofloatscheibe bewirkt die maximale Intensitätsschwächung und blendet den Wellenlängenbereich oberhalb von 2500 nm nahezu vollständig (Absorption der MIR- und FIR- Strahlung) aus. Das Wellenlängenmaximum ist mit 940 nm noch weiter zu kürzeren Wellenlängen verschoben.

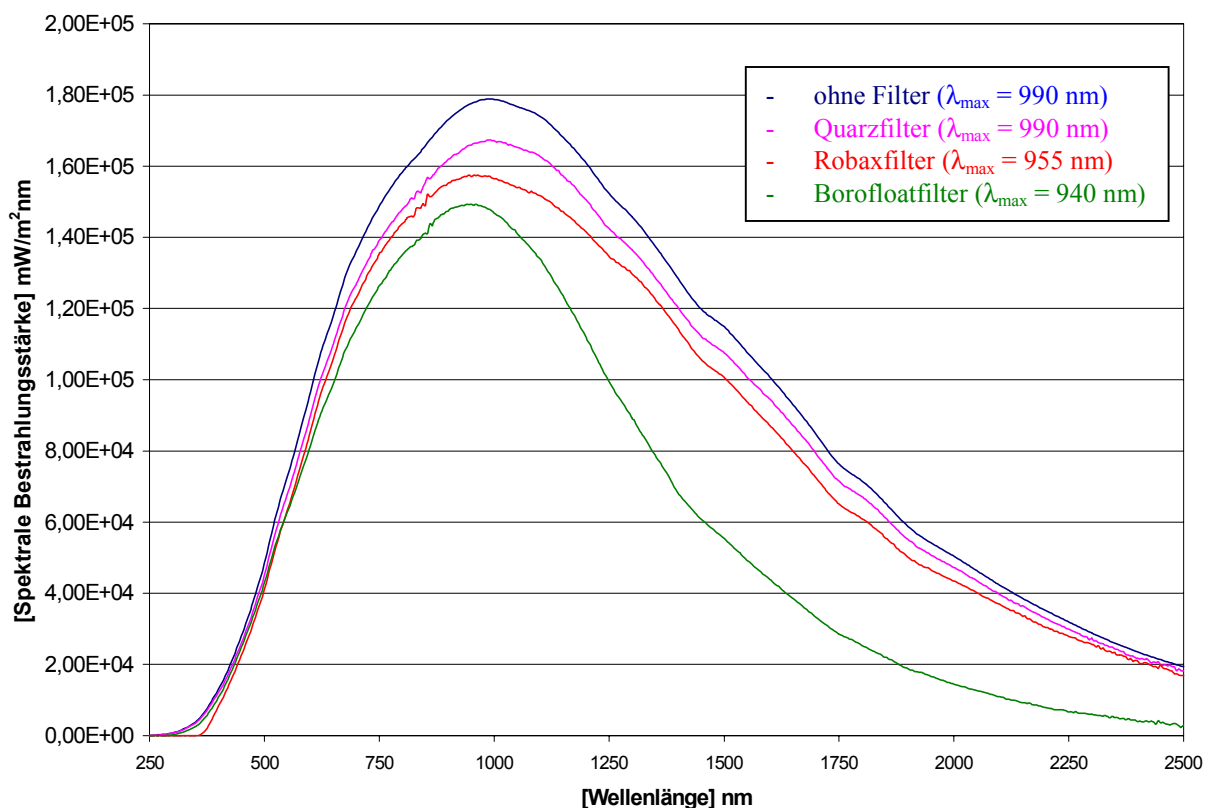


Bild 6-33 Spektrale Bestrahlungsstärke für verschiedene Schutzscheiben

6.4.4.4 Einfluß der Filterwirkung beim Einbrennen von Pulverlacken

Bei Einbrennversuchen von Pulverlacken mit NIR-Strahlung, insbesondere auf metallischen Substraten (Aluminium-, Stahl-Blechen) traten bei der Verwendung der Schutzscheiben Quarz und Robax unabhängig vom Abstand (50, 100, 150 mm) zwischen dem eingesetzten Emittertypen (NB-, HB-, SB-Emitter) und dem Pulverlack Probleme hinsichtlich der Beschichtungsqualität auf. Beispielsweise traten Schwankungen in der Oberflächenqualität auf, welche sich durch extreme Welligkeit, Mattierungen (hervorgerufen durch Luftblaseneinschlüsse direkt an der Oberfläche) und Pinholes ausdrückten. Zudem wurden mit Zunahme

der Pulverlackschichtdicke ($> 80 \mu\text{m}$) sowohl an der Oberfläche als auch im Innern der Beschichtung Lufteinschlüsse beobachtet, die den Verlauf und die mechanischen Filmeigenschaften negativ beeinflussen (siehe mikroskopische Aufnahmen 6-34 und 6-35).



Bild 6-34 Mikroskopische Aufnahme des Pulverlackes (Aufsicht)

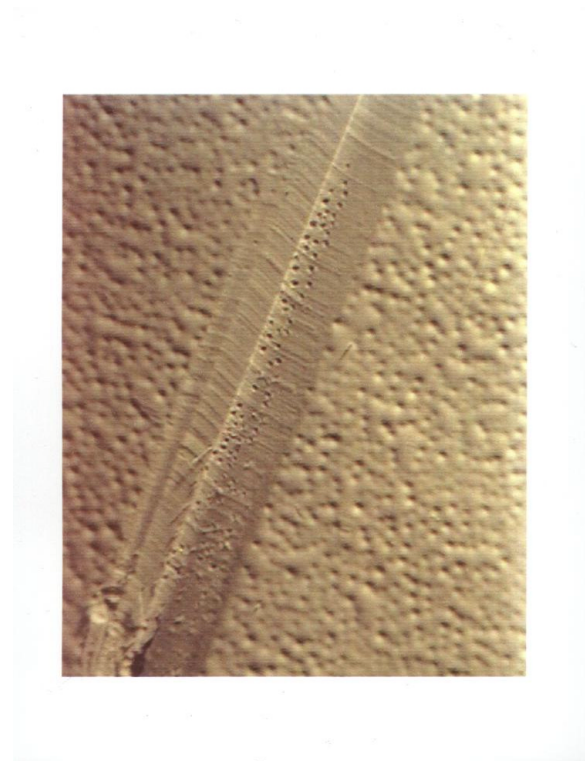


Bild 6-35 Mikroskopische Aufnahme des Pulverlackes (Schnitt im Film)

Der Grund hierfür wurde auf den hohen langwelligen IR-Strahlungsanteil mit Wellenlängen oberhalb von 2500 nm und dem hohen NIR-Strahlungsanteil im Bereich zwischen 1500 nm und 2500 nm zurückgeführt. Die starken stoffspezifischen Absorptionen im Filmbildner bei Wellenlängen von 1,5 – 3,5 μm führen zu einer vorzeitigen Vernetzung der oberflächennahen Schichten. Die Entgasung innerhalb der Beschichtung erweist sich daher als äußerst problematisch und führt letztlich zu Einbußen hinsichtlich der Beschichtungsqualität.

Mit dem Filter aus Borofloatglas, der das Strahlungsspektrum der NIR-Lampen auf einen Wellenlängenbereich von 250 – 2500 nm filtert, wurden die Einbrennversuche der selben Pulverlacke erneut durchgeführt. Tatsächlich ermöglichte dieser Filter, die Filmbildung und Vernetzung des Pulverlackes so zu steuern, daß die Entgasung der Pulverlackschicht problemlos stattfinden kann, die Beschichtung einen verbesserten Verlauf aufweist (vgl. mikroskopische Aufnahmen 6-36 und 6-37) und die Oberflächeneigenschaften, wie Homogenität des Glanzes sowie mechanische Eigenschaften der eingebrannten Beschichtung, signifikant

verbessert werden konnten. Aus diesen Gründen wird der Filter für alle weiteren Einbrennversuche benutzt.

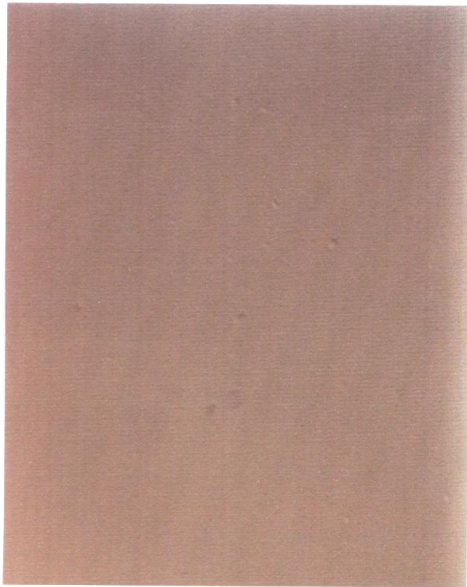


Bild 6-36 Mikroskopische Aufnahme des Pulverlackes (Aufsicht)

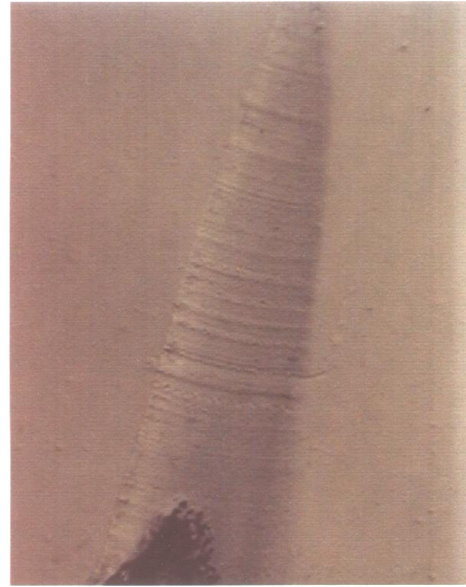


Bild 6-37 Mikroskopische Aufnahme des Pulverlackes (Schnitt im Film)

6.4.4.5 Einfluß des Emittertyps auf die Bestrahlungsstärke

In den Kapiteln 6.4.4.2 und 6.4.4.3 sind die spektralen Bestrahlungsstärken für die High-Burn-Emitter durch Strahlungsfeldvermessungen in der x-y-Ebene unter Variation des Abstandes bzw. der Einfluß unterschiedlicher Filter bestimmt worden. Die spektralen Bestrahlungsstärken für die Emittertypen Normal-Burn und Super-Burn wurden nicht gemessen, können aber gemäß des Planckschen Strahlungsgesetzes unter Berücksichtigung der Ergebnisse der Strahlungsfeldvermessungen für die High-Burn-Emitter berechnet werden.

$$M_{\lambda s}(\lambda) = \frac{2\pi c_1 \cdot A}{\lambda^5 (e^{c_2/\lambda T} - 1)} \quad (\text{Gl. 6-36})$$

Durch das Plancksche Strahlungsgesetz (Gl. 6-36) wird die spektrale Ausstrahlung eines Schwarzen Körpers als Funktion der Temperatur und Wellenlänge für die Oberfläche des Strahlers beschrieben. Wird die Ausstrahlungstemperatur der Strahler konstant gehalten (alle

Emittertypen strahlen mit einer Temperatur von 3026 K), die strahlende Oberfläche aber variiert, so wird das Ausstrahlungsspektrum lediglich in der Intensität verändert. In der Tabelle 6-5 sind die Gesamtoberflächen für die mit NB-, HB- und SB-Emitter bestückten Module aufgelistet.

Tabelle 6-5 Gesamtoberfläche der unterschiedlichen Emitter-Typen

Emittertyp	Oberfläche von 24 Emittern [m ²]
Normal-Burn	0,01532
High-Burn	0,03064
Super-Burn	0,06128

Wegen der Halbierung (NB-Emitter) bzw. der Verdopplung (SB-Emitter) der Strahleroberfläche werden für ein mit NB-Emittern bzw. ein mit SB-Emittern betriebenes NIR®-Modul halb bzw. doppelt so hohe Bestrahlungsstärken berechnet.

6.4.4.6 Berechnung der flächenbezogenen Bestrahlungsstärke

Die flächenbezogene Bestrahlungsstärke resultiert durch Summation aller einzelnen Bestrahlungsstärken auf einer Fläche von 490 mm x 310 mm. Die Ergebnisse sind den Tabellen 6-6 – 6-8 zu entnehmen.

6.4.4.7 Berechnung des flächenbezogenen Wirkungsgrades

Der flächenbezogene Wirkungsgrad η ergibt sich aus dem Quotienten der flächenbezogenen Bestrahlungsstärke P_{out} und der Anschlußleistung des NIR®-Moduls P_{in} . Die Anschlußleistung wurde über das Produkt der gemessenen Spannung und Stromstärke der mit NB, HB und SB betriebenen Module zu 25,6 KW, 51,3 KW und 102,7 KW berechnet. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 6-6 – 6-8 aufgeführt.

Tabelle 6-6 Flächenbezogene Bestrahlungsstärke und Wirkungsgrad für NB-Emitter

NB-Emitter				Wirkungsgrad $P_{\text{out}}/P_{\text{in, Modul}} [\%]$		
Abstand [mm]	50	100	150	50	100	150
Leistung	[kW]	[kW]	[kW]	$P_{\text{out}}/P_{\text{in, Modul}} [\%]$	$P_{\text{out}}/P_{\text{in, Modul}} [\%]$	$P_{\text{out}}/P_{\text{in, Modul}} [\%]$
Ohne Filter	12,13	9,76	7,24	47,38	38,13	28,28
Quarzglasscheibe	11,35	9,13	6,77	44,34	35,66	26,45
Robaxscheibe	10,66	8,58	6,36	41,64	33,52	24,84
Borofloatscheibe	7,78	6,26	4,64	30,39	24,45	18,13

Tabelle 6-7 Flächenbezogene Bestrahlungsstärke und Wirkungsgrad für HB-Emitter

HB-Emitter				Wirkungsgrad $P_{\text{out}}/P_{\text{in, Modul}} [\%]$		
Abstand [mm]	50	100	150	50	100	150
Leistung	[kW]	[kW]	[kW]	$P_{\text{out}}/P_{\text{in, Modul}} [\%]$	$P_{\text{out}}/P_{\text{in, Modul}} [\%]$	$P_{\text{out}}/P_{\text{in, Modul}} [\%]$
Ohne Filter	24,26	19,52	14,47	47,29	38,05	28,21
Quarzglasscheibe	22,69	18,26	13,53	44,23	35,59	26,37
Robaxscheibe	21,31	17,15	12,71	41,54	33,43	24,78
Borofloatscheibe	15,56	12,52	9,28	30,33	24,41	18,09

Tabelle 6-8 Flächenbezogene Bestrahlungsstärke und Wirkungsgrad für SB-Emitter

SB-Emitter				Wirkungsgrad $P_{\text{out}}/P_{\text{in, Modul}} [\%]$		
Abstand [mm]	50	100	150	50	100	150
Leistung	[kW]	[kW]	[kW]	$P_{\text{out}}/P_{\text{in, Modul}} [\%]$	$P_{\text{out}}/P_{\text{in, Modul}} [\%]$	$P_{\text{out}}/P_{\text{in, Modul}} [\%]$
Ohne Filter	48,52	39,04	28,94	47,24	38,01	28,18
Quarzglasscheibe	45,38	36,52	27,06	44,19	35,56	26,35
Robaxscheibe	42,62	34,30	25,42	41,50	33,40	24,75
Borofloatscheibe	31,12	25,04	18,56	30,30	24,38	18,07

6.4.4.8 Einfluß des Abstandes auf die flächenbezogene Bestrahlungsstärke

Die flächenbezogene Bestrahlungsstärke kann durch Abstandsvariation verändert werden. In der folgenden Grafik (Abbildung 6-38) sind die flächenbezogenen Bestrahlungsstärken für ein mit HB-Emittern besetztes Modul in Abhängigkeit vom Abstand und der verwendeten Schutzscheibe dargestellt. Die flächenbezogenen Bestrahlungsstärken fallen dabei linear mit Zunahme des Abstandes ab.

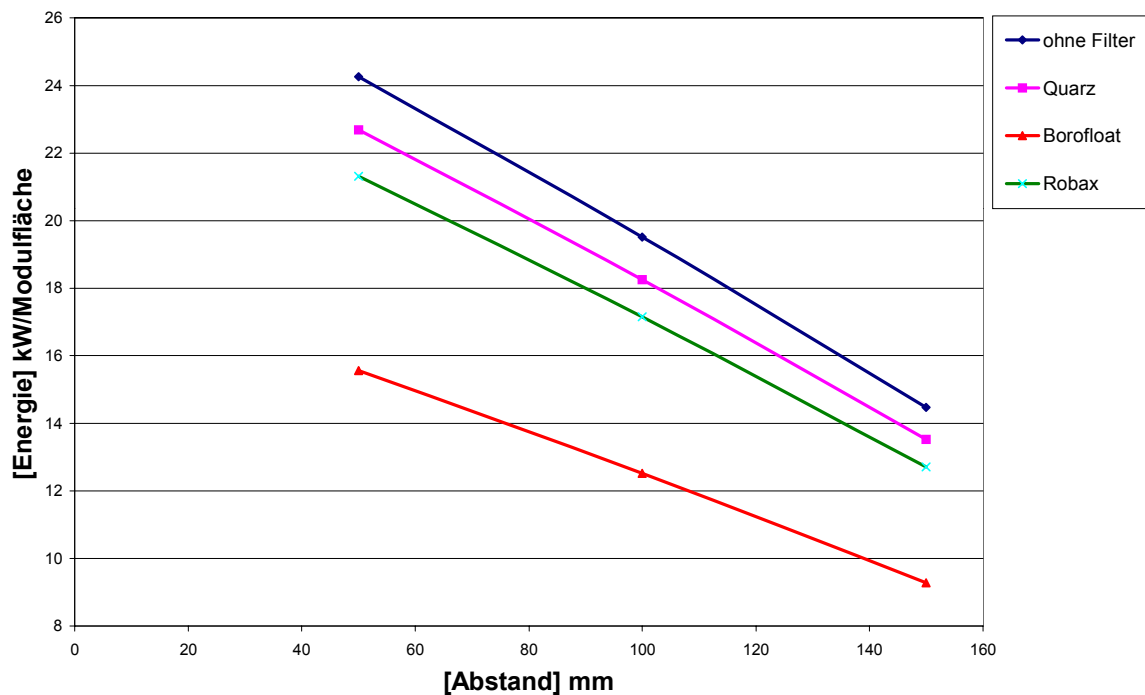


Bild 6-38 **Einfluß des Abstandes auf die flächenbezogene Bestrahlungsstärke (HB-Emitter)**

Um Aussagen über die realen spektralen Bestrahlungsstärken direkt am beschichteten Werkstück zu erhalten, wurden umfangreiche Strahlungsfeldvermessungen an einem mit High-Burn-Emittern bestückten Modul durchgeführt. In den Versuchsreihen wurde sowohl der Einfluß des Abstandes zwischen Strahlungsquelle und Strahlungsaufnehmer als auch der Einfluß verschiedener Schutzscheiben untersucht.

Durch eine Berechnung unter Zuhilfenahme des Planckschen Strahlungssatzes konnte die (spektrale) Bestrahlungsstärke auch für ein mit Normal- bzw. Super-Burn-Emitter bestücktes Modul für unterschiedliche Abstände und Schutzscheiben ermittelt werden.

Danach folgten Einbrennversuche an diversen Pulverlacken, wobei der Abstand, der Emittertyp und die Schutzscheibe variiert wurden. Dabei stand bei diesen Versuchsreihen der Einfluß der Schutzscheiben und die Bestrahlungsstärke auf die erzielbare Beschichtungsqualität im Vordergrund. Während bei den Schutzscheiben aus Quarz und Robax unabhängig vom Abstand (Bestrahlungsstärke) und Emittertyp gravierende Mängel in Richtung der Beschichtungsqualität auftraten, konnten diese durch die Schutzscheibe aus Borofloat beseitigt werden. Der Borofloatfilter wurde daher als optimale Standardschutzscheibe für alle weiteren Einbrennversuche ausgewählt.

7. Spektroskopische Untersuchungen an Beschichtungsstoffen und Substraten

In dem Kapitel 6.4.4.4 wurde anhand von Einbrennversuchen diverser Pulverlacke gezeigt, daß das Ergebnis der Beschichtungsqualität von der spektralen Bestrahlungsstärke E_λ abhängig ist (Filterwirkung). Unter der Voraussetzung, daß die geringen Strahlungsanteile bei dem Einsatz der Borofloatscheibe unterhalb von 250 nm bzw. oberhalb von 2500 nm vernachlässigt werden dürfen (entspricht etwa 0,11 % der Gesamtenergie) und die Betriebsparameter der Strahlungsquelle beim Einbrennprozeß konstant gehalten werden (Standardisierung), wird der Einfluß der stoffspezifischen Kenndaten der Beschichtungsstoffe (Absorption A_B , Transmission T_B , Reflexion R_B) und Substrate (Absorption A_S , Reflexion R_S) hinsichtlich der Vernetzungsgeschwindigkeit deutlich. Deshalb wird in diesem Kapitel zunächst das spektroskopische Meßsystem für die quantitative Erfassung der stoffspezifischen Kenndaten und die Methode zur Herstellung von Freien Filmen behandelt [57-59]. Im Anschluß daran werden die Ergebnisse der spektroskopischen Untersuchungen in Form von Spektren vorgestellt und diskutiert.

7.1 Spektroskopisches Meßsystem

Zur Aufnahme von Absorptions-, Transmissions- und Reflexionsspektren im Spektralbereich von 250 nm – 2500 nm wurde das Lambda 900 UV/VIS/NIR-Doppelstrahl-Spektrometer mit einer 150 mm Integrationskugel (Fa. Perkin Elmer) verwendet. Die Abbildung 7-1 zeigt den schematischen Aufbau und Strahlengang des Doppelstrahlspektrometers.

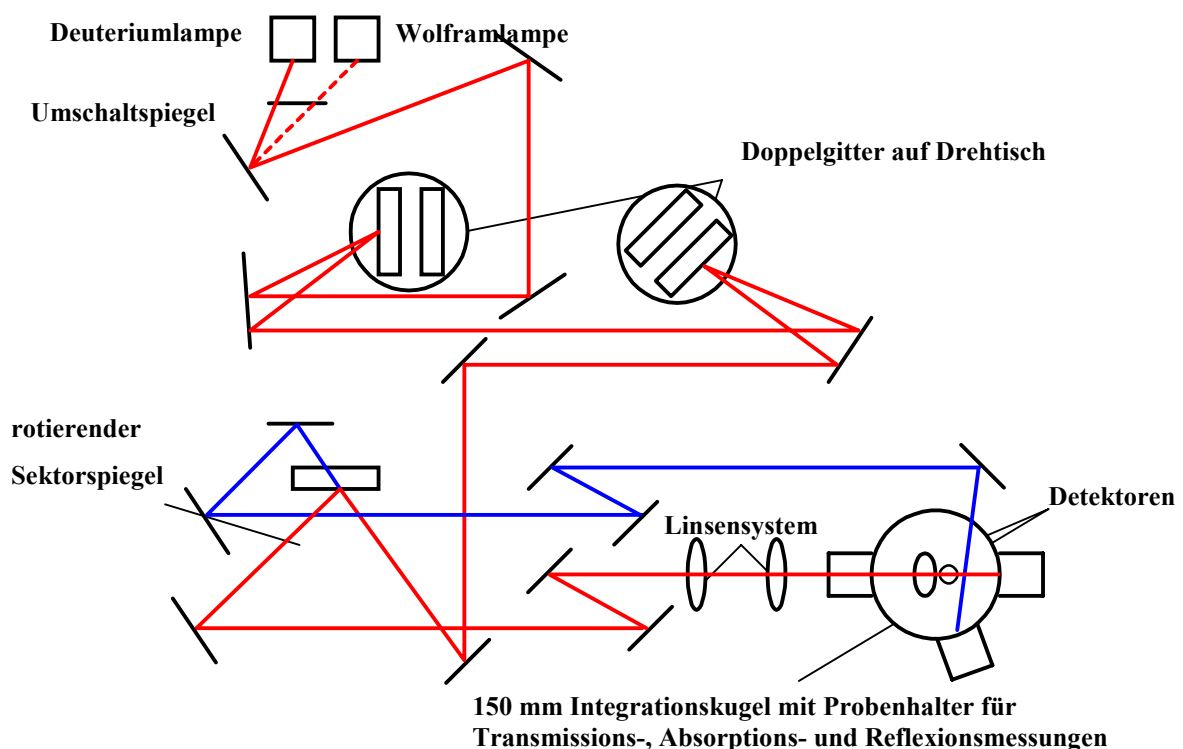


Bild 7-1 Schematischer Aufbau des Doppelstrahl-Spektrometers mit 150 mm Integrationskugel

Zur Erzeugung der Strahlung im Wellenlängenbereich von 250 nm – 2500 nm werden zwei Lichtquellen - eine Deuteriumlampe für den Wellenlängenbereich von 200 nm – 320 nm und eine Wolframlampe für den Wellenlängenbereich von 320 nm – 2500 nm - eingesetzt. Je nach Anwendungsbereich (Spektralbereich) wird mit Hilfe eines Umschaltspiegels (Umschaltpunkt liegt bei 320 nm) von der Wolframlampe zur Deuteriumlampe gewechselt. Die von der Lichtquelle emittierte Strahlung wird durch ein System aus Spiegeln (in der Reihenfolge: sphärisch konkav, plan, plan, sphärisch konkav) auf das erste Doppelgitter (Doppelmonochromator) fokussiert und dort spektral zerlegt. Am Umschaltpunkt von 860 nm wird durch eine 180° Drehung des Gittertisches jeweils eines der beiden Rücken an Rücken montierten Gitter in den Strahlengang eingeschwenkt. Die am ersten Gitter reflektierte Strahlung wird durch ein zweites Spiegelsystem bestehend aus zwei sphärisch konkaven Spiegeln auf das zweite Doppelgitter gelenkt und erneut spektral zerlegt. Diese vom Gitter reflektierte Strahlung wird nun durch ein drittes System aus Spiegeln (in der Reihenfolge: sphärisch konkav, plan, sphärisch) auf einen rotierenden Sektorspiegel (Chopper) fokussiert und dort in einen Referenz- (blaue Linie) und Probenstrahl (rote Linie) geteilt. Je nach Stellung des Sektorspiegels wird alternierend mit einer Frequenz von 33 Hz (alle 30 ms) der Referenz- bzw. der Probenstrahl durch ein viertes System aus Spiegeln (Referenzstrahl: plan, toroidisch, sphärisch konvex, sphärisch konkav, plan; Probenstrahl: plan, toroidisch², sphärisch konvex, sphärisch konkav) in die 150 mm Integrationskugel (Standard beschichtet mit Spektralon) gelenkt und dort durch Multireflexion an den Wandungen (ca. 50 Reflexionen) abwechselnd vom Detektor (PMT: Photomultiplier für den Wellenlängenbereich 200 nm – 860 nm; PbS: Bleisulfidzelle für den Wellenlängenbereich von 860 nm – 2500 nm) als Meßsignal erfaßt. Während der Referenzstrahl auf den zertifizierten Meßstandard aus Spektralon trifft, kann in den Probenstrahlengang an definierten Stellen die zu spektroskopierende Probe eingebracht werden. Mit Hilfe eines Mikroprozessors wird eine elektronische Verhältnismessung („ratio recording“) durchgeführt. Dabei wird die Intensität I des Probenstrahls und I_0 des Referenzstrahls (Primärstrahlung) elektronisch in ein Verhältnis zueinander gesetzt. Entsprechend der Probenposition wird das Transmissions-, Absorptions- oder Reflexionsspektrum erhalten. Zur besseren Veranschaulichung ist der Aufbau der Integrationskugel mit den Probenpositionierungen in der Abbildung 7-2 graphisch dargestellt. In der Abbildung 7-3 ist der Probenhalter für die Absorptionsmessung in der Integrationskugel („Center Mount-Position“) wiedergegeben. Infolge der Strahlaufweitung muß der Probenstrahl durch ein System aus zwei bikonvexen Linsen

² Ein mit zwei verschiedenen Radien in senkrecht zueinander stehenden Achsen geschliffener Spiegel

(Quarzglas; Fokusslänge 75 mm bzw. 100 mm; \varnothing 50 mm) fokussiert werden, um auch Proben mit geringem Durchmesser (bis 10 mm) spektroskopisch untersuchen zu können.

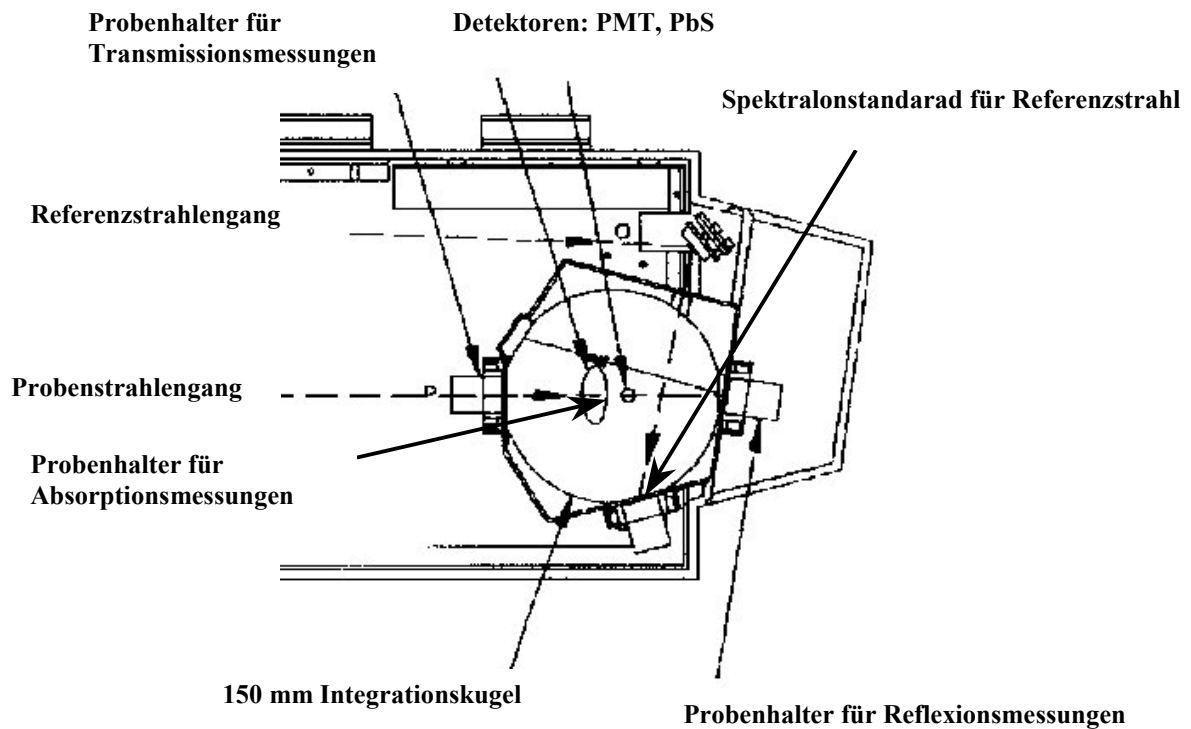


Bild 7-2 Aufbau der Integrationskugel mit Probenpositionierungen

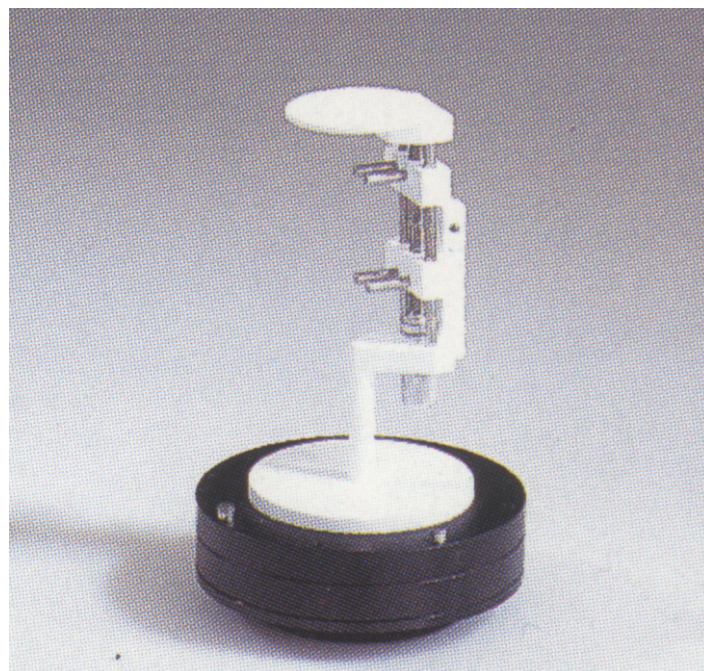


Bild 7-3 Probenhalter für die Absorptionsmessung in der Integrationskugel („Center Mount“)

7.1.1 Vorteil des Doppelstrahlspektrometers mit Integrationskugel

Die Wahl eines geeigneten Meßsystems richtet sich in entscheidender Weise nach dem Zweck der eigentlichen Messung (qualitatives Übersichtsspektrum oder quantitative Bestimmung). Während sich kommerzielle Doppelstrahlspektrometer in der organischen Chemie zur Aufnahme von qualitativen Übersichtsspektren bewährt haben, ist es Gegenstand dieser Arbeit neben der Aufnahme eines qualitativen Übersichtsspektrums auch eine quantitative Bestimmung der stoffspezifischen Kenndaten sowohl von Beschichtungsstoffen als auch von Substraten durchzuführen. Hier liegt der entscheidende Vorteil des Doppelstrahlspektrometers mit Integrationskugel. Mit Hilfe dieses Meßsystems können sowohl transparente, opake und strahlungsundurchlässige Materialien hinsichtlich ihrer stoffspezifischen Kenndaten vermessen werden. Im Falle von Beschichtungsstoffen sind hier das Absorptions-, Transmissions- und Reflexionsverhalten und im Falle von strahlungsundurchlässigen Substraten das Absorptions- und Reflexionsverhalten zu nennen.

7.2 Probenpräparation von Festsubstanzen (Thermoplaste/Duromere)

Die meßtechnische Erfassen der stoffspezifischen Kenndaten (Absorption, Reflexion, Transmission) während des Filmbildungsprozesses von thermoplastischen und duromeren Pulverlacken ist derzeit noch nicht möglich. Unter der Voraussetzung, daß während des Filmbildungsprozesses, d.h. beim Übergang von der festen Pulverlackschüttung über die fließfähige Schmelze bis hin zum festen ausgehärteten Lackfilm, keine gravierenden Veränderungen hinsichtlich der stoffspezifischen Kenndaten auftreten und der Temperatureinfluß vernachlässigt werden darf, können die spektroskopischen Untersuchungen anhand von Freien Filmen vorgenommen werden [60].

Warm verformbare thermoplastische Polymere (Harze, Härter) oder duromere Pulverlacke lassen sich auf einfache Weise zwischen zwei beheizten planparallelen Metallplatten (vgl. Abbildung 7-4) unter mäßigem Druck zu Freien Filmen pressen. Dazu wird eine geeignete Menge Pulver oder Granulat (abhängig von der zu erzeugenden Schichtdicke) auf einen Teflonfilm (Bytec FEP Teflon Film mit unterlegter Aluminiumfolie) aufgetragen und auf dem Preßwerkzeug M1 bei 80 °C aufgeschmolzen. Nach dem Schmelzen wird ein Distanzring (50, 100, 200, 300 µm) so auf den Teflonfilm gegeben, daß die Schmelze mittig zu liegen kommt. Ein zweiter Teflonfilm wird anschließend vorsichtig auf die Schmelze gelegt. Mit einem Stempel M2 (Gewicht ca. 1kg) wird die Schmelze unter leichtem Druck (15-30s) zu einem Freien Film gepreßt. Nach Abnahme des Stempels M2 werden die Teflonfilme samt Distanzring langsam auf Raumtemperatur abgekühlt. Durch vorsichtiges Abtrennen der Teflonfilme

wird der Freie Film erhalten. Dieser wird im Durchlicht auf Luftblaseneinschlüsse, Risse und Verunreinigungen untersucht. Bei einwandfreier Herstellung wird der Film stichprobenartig (15 Messungen) mit einem Schichtdickenmeßgerät vermessen. Eine Abweichung von $\pm 5 \mu\text{m}$, bezogen auf die vom Distanzring vorgegebene Schichtdicke, wird akzeptiert. Der Durchmesser des Freien Filmes muß nach der Herstellung eine Größe von mindestens 10 mm aufweisen, um spektroskopisch untersucht zu werden. Erfüllt der Freie Film die genannten Anforderungen nicht, wird er verworfen.

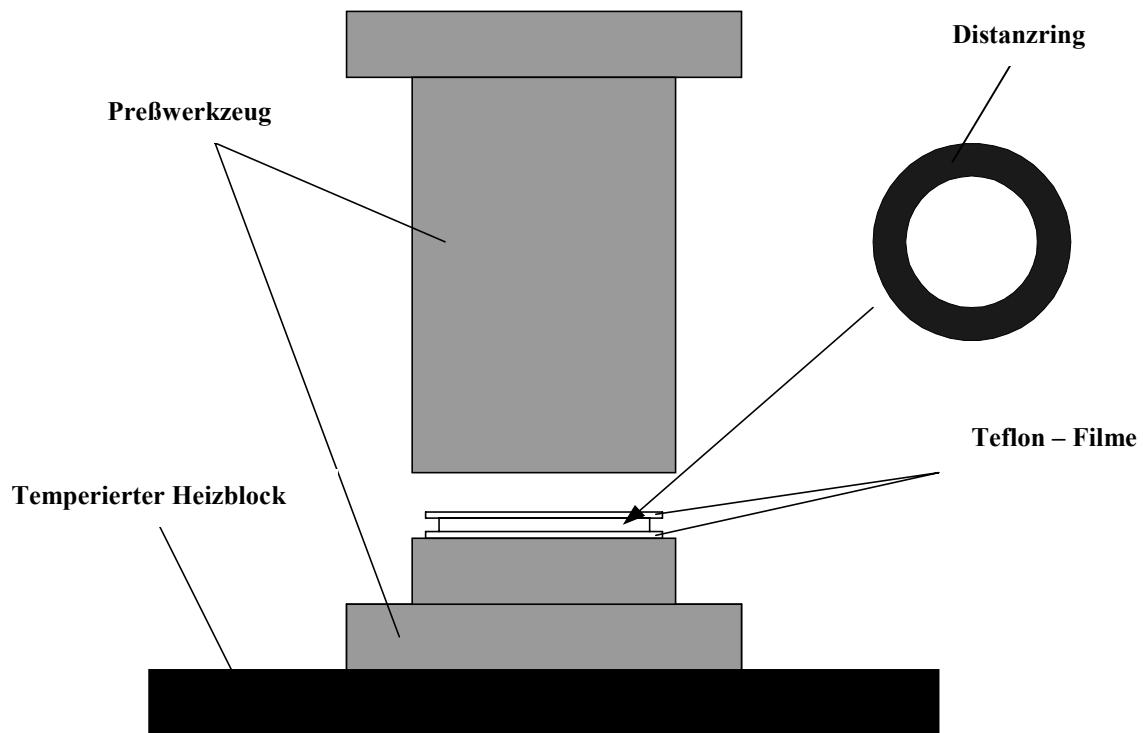


Bild 7-4 **Preßwerkzeug zur Erzeugung Freier Filme**

7.3 Spektroskopische Untersuchungen an unterschiedlichen Bindemitteln

Analog DIN EN 971-1 werden unter dem Begriff „Bindemittel“ die pigment- und füllstofffreien Anteile der gehärteten Beschichtung verstanden. Sie setzen sich also aus dem Filmbildner (Harz, Härter) und dem nicht flüchtigen Anteil der Additive (Verlaufsmittel, Entgasungsmittel) zusammen. Um den Einfluß der einzelnen Komponenten auf die stoffspezifischen Kenndaten darzulegen wurden verschiedene Epoxidharze, Polyesterharze, und Härter für die spektroskopischen Untersuchungen eingesetzt. Auf eine Vermessung von Entgasungs- und Verlaufsmitteln wurde bewußt verzichtet, da der prozentuale Gewichtsanteil mit $\leq 0,7 \%$ be-

zogen auf die gesamte Rezeptur vernachlässigbar gering ist. Gemäß der in Kapitel 7.2 beschriebenen Probenpräparation wurden von diesen Polymeren Freie Filme in Schichtdicken von 100, 200 und 300 µm hergestellt und anschließend mit dem Doppelstrahlspektrometer auf deren quantitatives Transmissions-, Reflexions- und Absorptionsverhalten untersucht. Der Übersicht halber werden die spektroskopischen Ergebnisse für jede Substanzklasse in einem gesonderten Kapitel behandelt.

7.3.1 Spezifizierte Kenndaten der eingesetzten Epoxidharze

Für die spektroskopischen Untersuchungen wurden verschiedene Epoxidharze (Epichlorhydrin/Bisphenol A [Harztyp 1-7] oder Epichlorhydrin/Phenolharz [Harztyp 8]) eingesetzt. Die von den Herstellern spezifizierten Kenndaten (Datenblatt) der Harze sind in der Tabelle 7-1 aufgelistet.

Tabelle 7-1 Stoffdaten verschiedener Epoxidharze

Epoxidharze			
Harztyp	Epoxidequivalent [g/Eq]	Epoxidzahl [Eq/kg]	Molekulargewicht
1. Araldit® 7072	570-595	1,68-1,75	niedrig
2. Araldit® GT 7004	715-752	1,33-1,40	mittel
3. Araldit® GT 6703 ES	690-741	1,35-1,45	mittel
4. Araldit® 6097	1695-1887	0,53-0,59	hoch
5. DER® 664	875-955	1,04-1,14	mittel
6. Epicote® 1002	575-700	1,43-1,74	niedrig-mittel
7. Epicote® 3003	704-793	1,26-1,42	mittel
8. Epicote® 2017	752-848	1,18-1,33	mittel

7.3.2 Transmissions-, Reflexions- und Absorptionsspektren von Epoxidharzen

Trotz der beträchtlichen Unterschiede, die die Epoxidharze in Bezug auf das Epoxidequivalent, die Epoxidzahl und dem Molekulargewicht aufweisen (vgl. Harztypen 1, 2 und 4), werden bei den spektroskopischen Untersuchungen wegen des ähnlichen chemischen Aufbaus für alle Epoxidharze nahezu identische Spektren erhalten. In den Abbildungen 7-5 – 7-7 sind daher stellvertretend für die hier untersuchten Harze die charakteristischen Reflexions-, Absorptions- und Transmissionsspektren anhand des Epoxidharzes Araldit® GT 7004 in Abhängigkeit von der Schichtdicke (100, 200, 300 µm) wiedergegeben.

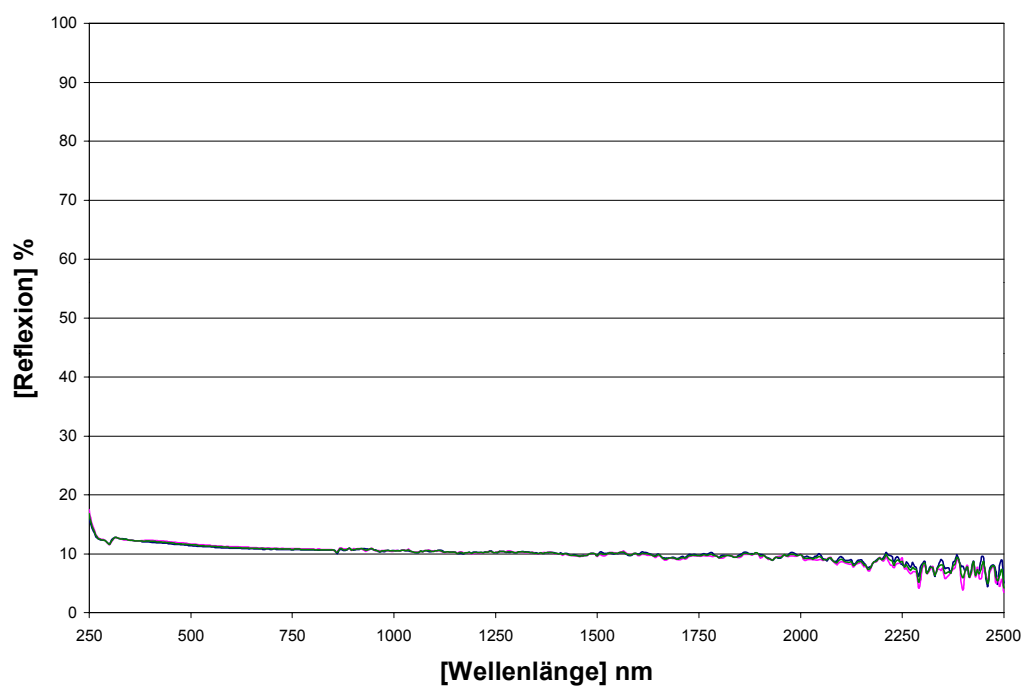


Bild 7-5 Charakteristische Reflexionsspektren von Epoxidharzen

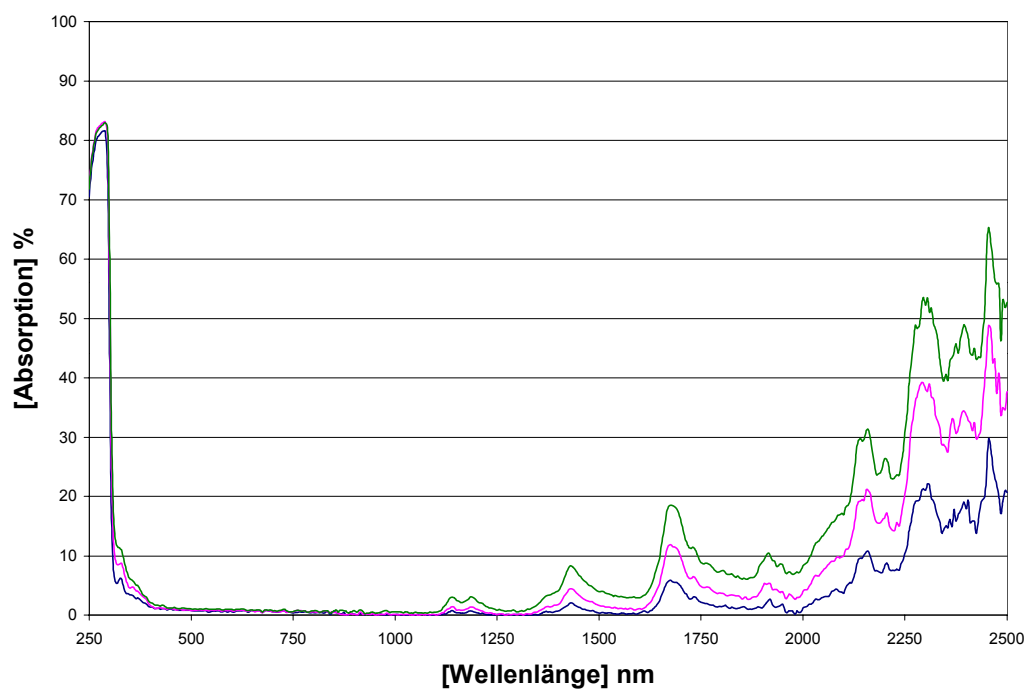


Bild 7-6 Charakteristische Absorptionsspektren von Epoxidharzen

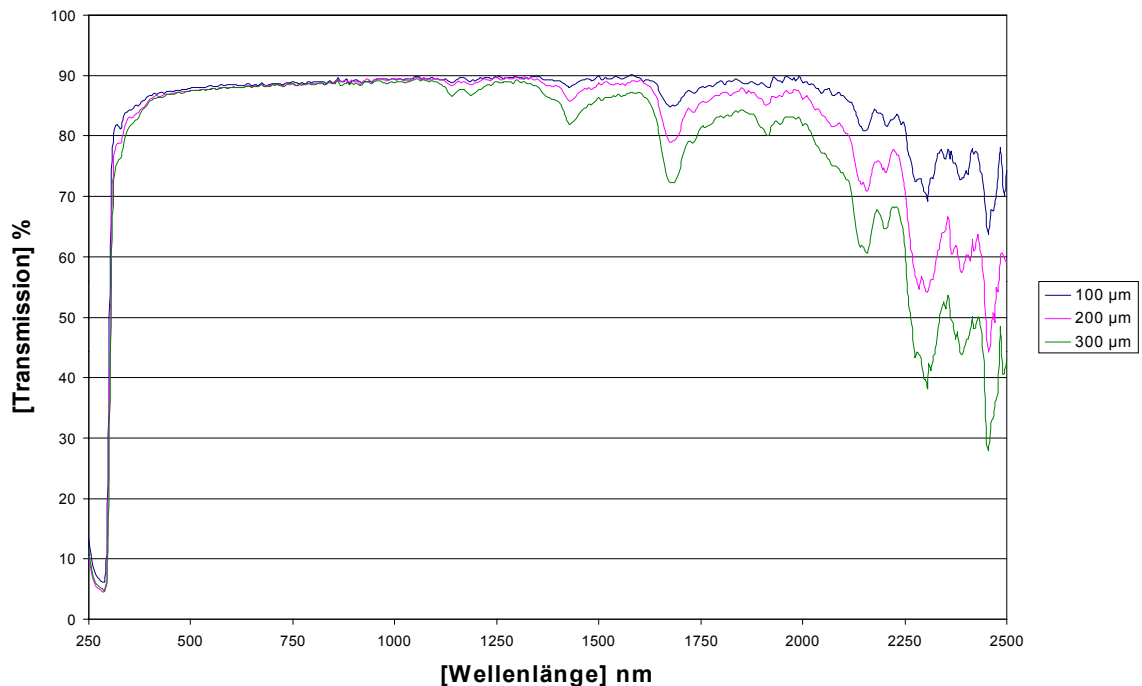


Bild 7-7 Charakteristische Transmissionsspektren von Epoxidharzen

Die Reflexionsspektren fallen mit zunehmender Wellenlänge, d.h. vom UV-Bereich mit Werten von 15 % über den VIS- bis hin zum NIR-Bereich, nahezu linear auf Werte von 8 % ab. Eine Schichtdickenvariation (100 μm → 200 μm → 300 μm) führt nicht zu signifikanten Veränderungen hinsichtlich des Spektrenverlaufs. Es kann daher davon ausgegangen werden, daß die Reflexionsspektren nur aufgrund von Oberflächenreflexionen entstehen.

Die Absorptionsspektren zeigen im UV-Bereich starke Absorptionsbanden (80 %), die durch Anregung von Valenzelektronen herrühren. Beim Übergang in den VIS-Bereich fallen diese auf Werte von ≤ 1 % ab und verbleiben auf diesem Niveau bis etwa 1120 nm. Erst ab Wellenlängen oberhalb von 1120 nm treten Absorptionsbanden der funktionellen Gruppen des Bindemittels auf, die sich zu längeren Wellenlängen hin deutlich verstärken. Bei dem Vergleich der Absorptionsspektren für Schichtdicken von 100, 200 und 300 μm lassen sich im Wellenlängenbereich von 250 nm – 1120 nm keine signifikanten Veränderungen erkennen. Erst im Spektralbereich von 1120 nm – 2500 nm tritt eine Abhängigkeit der Absorption (Transmission) von der Schichtdicke auf, die sich in einem nahezu proportionalen Verhalten ausdrückt.

Die Transmissionsspektren sind an dieser Stelle der Vollständigkeit halber dargestellt worden. Auf eine Diskussion der Spektren wird aber bewußt verzichtet, da sie nach der Gleichung $[T = 100 \% - (A+R)]$ durch die Absorptions- und Reflexionsspektren festgelegt sind.

7.3.3 Spezifizierte Kenndaten der eingesetzten (sauren) Polyesterharze

Für die spektroskopischen Untersuchungen wurden des weiteren verschiedene saure Polyesterharze ausgewählt. Die technischen Daten der Harze (GPC-Analysenergebnisse und spezifizierte Kenndaten der Hersteller) sind in der Tabelle 7-2 aufgeführt.

Tabelle 7-2 Stoffdaten verschiedener saurer Polyesterharze

Polyesterharze				
Harztyp	Gewichtsmittel M_w	Zahlenmittel M_n	Polydispersität D	Säurezahl
1. Alftalat® AN 757	12000	3400	3,53	66-76
2. Alftalat® 03821	11250	3650	3,08	35-45
3. Alftalat® VAN 036405	12800	4170	3,07	30-34
4. Alftalat® 03908	11900	4000	2,98	26-28
5. Uralac® P 3483	13100	4270	3,07	25-30
6. Uralac® P 3494	12800	4190	3,05	24-28
7. Crylcoat® D 8144	12900	4240	3,04	ca. 30

7.3.4 Reflexions- und Absorptionsspektren von sauren Polyesterharzen

Saure Polyesterharze (PE) finden einen großen Anwendungsbereich bei der Herstellung von duromeren Pulverlacken. In Abhängigkeit von der Säurezahl (SZ: 25-30) werden sie entweder mit den Härtern Araldit® PT 910/912 zu reinen Polyester-Systemen oder (SZ: 35-75) in Verbindung mit Epoxidharzen zu Epoxid-Polyester-Systemen (Hybrid) verarbeitet. Aufgrund des beträchtlichen Unterschiedes der Säurezahl (vgl. Harztyp 1 mit den Harztypen 2 - 7) werden bei den spektroskopischen Untersuchungen unterschiedliche Ergebnisse im Hinblick auf das Absorptions- und Transmissionsverhalten erhalten, während das Reflexionsverhalten für alle Harztypen nahezu identisch ist. In der Abbildung 7-8 ist das charakteristische Reflexionsspektrum aller Harztypen wiedergegeben. Das Absorptionsspektrum für den Harztyp 1 ist in der Abbildung 7-9 und für die Harztypen 3 – 7 in der Abbildung 7-10 in Abhängigkeit von der Schichtdicke (100, 200, 300 μm) wiedergegeben. Auf die Darstellung der Transmissionsspektren wird an dieser Stelle verzichtet (vgl. Kapitel 7.3.2).

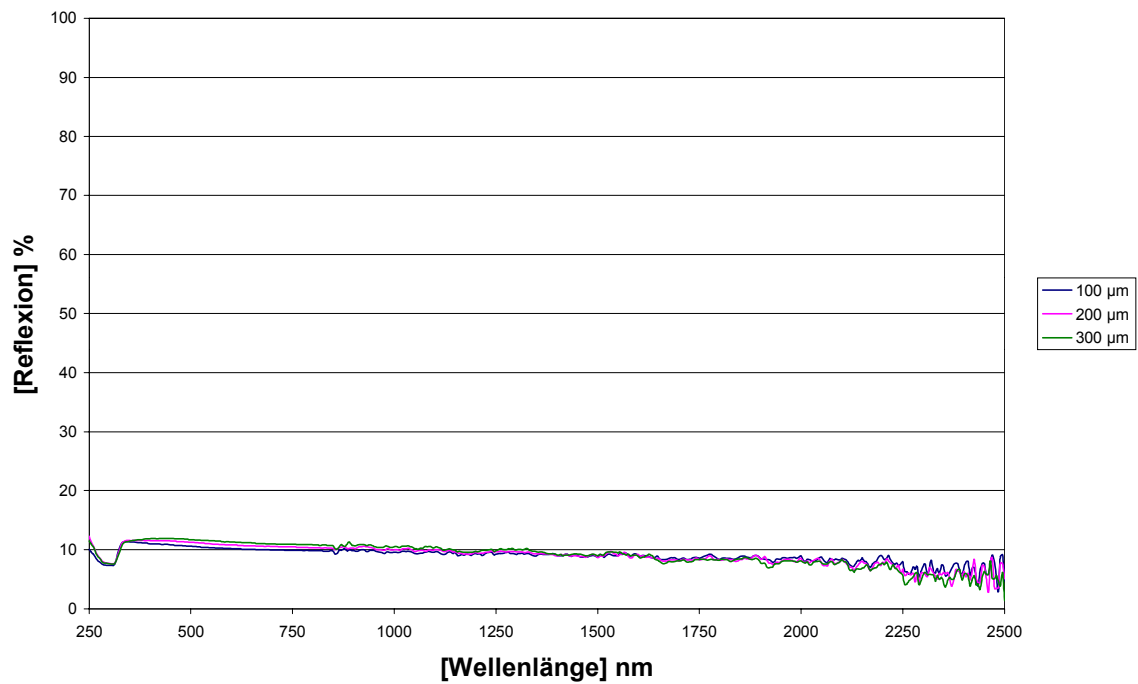


Bild 7-8 Charakteristische Reflexionsspektren von sauren Polyestern

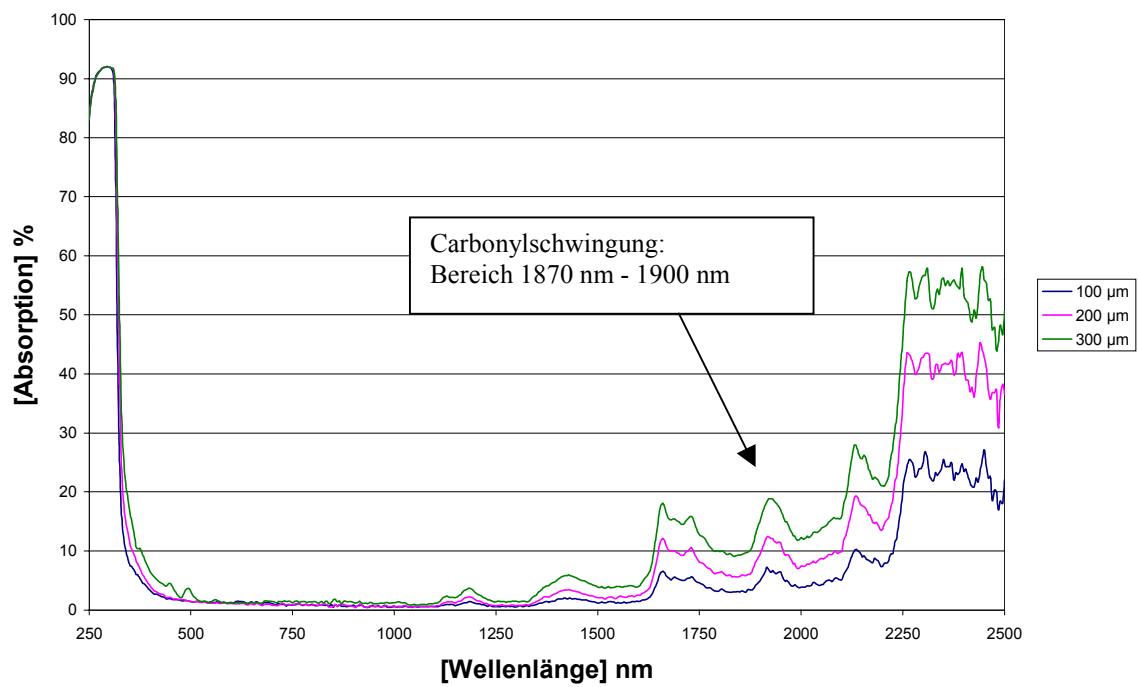


Bild 7-9 Absorptionsspektren vom Harztyp 1

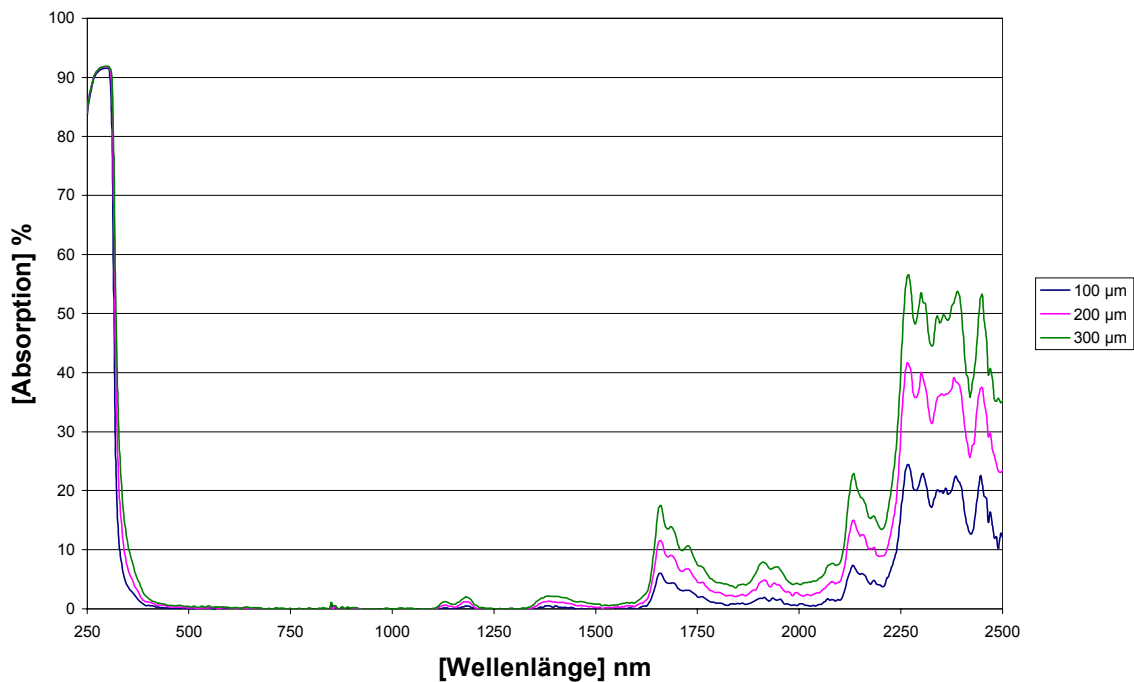


Bild 7-10 Charakteristische Absorptionsspektren der Harztypen 3-7

Für die Polyesterharze wird ein ähnliches Reflexionsverhalten, wie schon bei den Epoxidharzen, vorgefunden. Ein linearer Abfall zu längeren Wellenlängen (UV \rightarrow VIS \rightarrow NIR) ist deutlich zu erkennen. Eine Schichtdickenvariation führt auch hier nicht zu signifikanten Veränderungen der Reflexionswerte. Es kann deswegen davon ausgegangen werden, daß die Reflexionsspektren nur durch Reflexionen an der Oberfläche des „Freien Filmes“ entstehen. Die Absorptionsspektren zeigen im UV-Bereich starke Absorptionsbanden von ca. 90 %. Beim Übergang in den VIS-Bereich fallen diese auf Werte von ≤ 1 % ab. Erst ab Wellenlängen von 1120 nm treten Absorptionsschwingungsbanden der funktionellen Gruppen auf (vgl. Kapitel 5.3.3), die sich zu längeren Wellenlängen hin deutlich verstärken. Bei dem Vergleich der Absorptionsspektren für Schichtdicken von 100, 200 und 300 μm lassen sich im Wellenlängenbereich von 250 nm – 1120 nm keine signifikanten Veränderungen erkennen. Erst ab Wellenlängen oberhalb von 1120 nm tritt eine starke Abhängigkeit der Absorption von der Schichtdicke auf. Im Wellenlängenbereich von 1120 nm – 2500 nm ist ein nahezu proportionales Verhalten in Bezug auf eine Schichtdickenerhöhung zu erkennen. Der Vergleich der beiden Absorptionsspektren für die Polyesterharze mit hoher bzw. niedriger Säurezahl zeigt sehr deutlich den Einfluß des höher funktionellen Harzes bezüglich der Carbonylschwin-

gungsbande bei 1870 nm - 1900 nm. Die Absorptionsspektren sind zudem alle (Schichtdickenvariation) zu höheren Absorptionswerten verschoben³.

7.3.5 Reflexions-, Transmissions- und Absorptionsspektren von Härtern

Für die abschließenden spektroskopischen Untersuchungen an reinen Bindemitteln wurden verschiedene Härter ausgewählt. Die ausgewählten Härter, Anwendungsbereiche und die chemische Zusammensetzung sind in der Tabelle 7-3 aufgeführt.

Tabelle 7-3 Stoffdaten verschiedener Härter

Härter		
Härtertyp	Anwendung	Chem. Zusammensetzung
1. HT 3082 ES	Härter für Epoxide	Polyphenol auf Basis Bisphenol A
2. DEH 80	Härter für Epoxide	Phenolischer Härter
3. Epikure 187 FF	Härter für Epoxide	Aminischer Härter
4. Araldit PT 910/912	Härter für Polyester	multifunktionaler Glycidylester

Bei der Präparation der Freien Filme ergaben sich allerdings sowohl bei den eingesetzten Glycidylestern als auch bei den aminischen Härtern beträchtliche Schwierigkeiten (keine Kristallisation möglich). Daher mußten die spektroskopischen Untersuchungen auf phenolische Härter (Härtertyp 1-2) eingegrenzt werden. In den Abbildungen 7-11 – 7-13 sind die charakteristischen Reflexions-, Transmissions- und Absorptionsspektren für diese in Abhängigkeit von der Schichtdicke am Beispiel des Härtertyps HT 3082 ES dargestellt.

³ Durch eine gezielte Harzsynthese oder Modifikation des Bindemittels kann demnach das Absorptionsverhalten effizient beeinflusst werden.

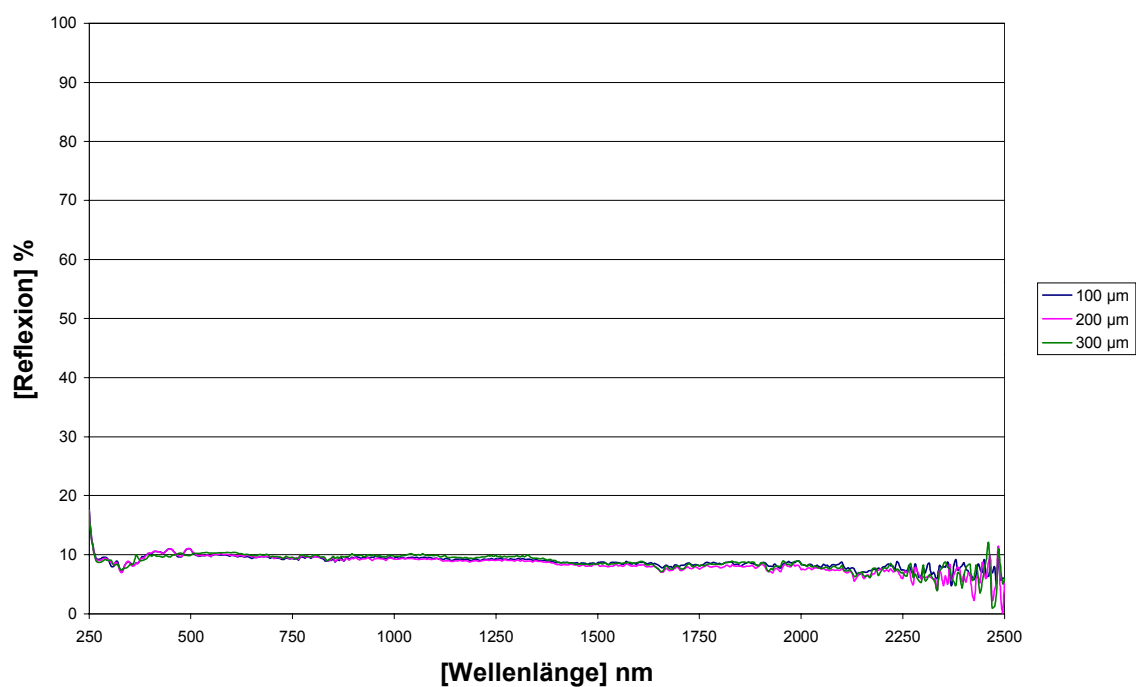


Bild 7-11 Charakteristische Reflexionsspektren von phenolischen Härter

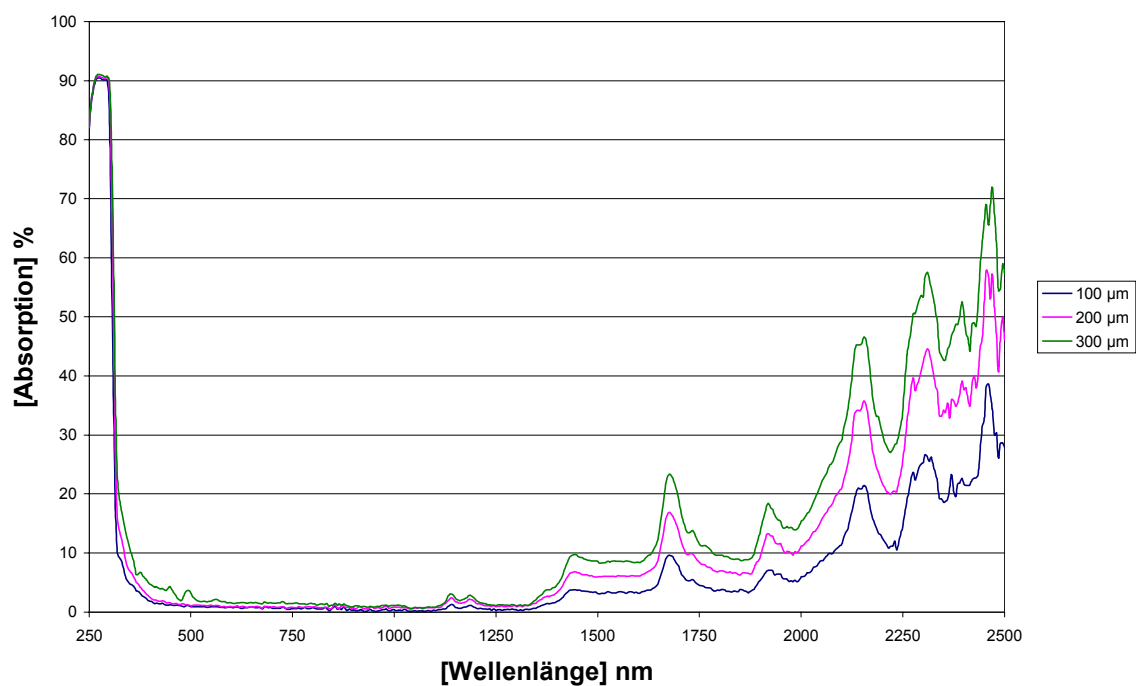


Bild 7-12 Charakteristische Absorptionsspektren von phenolischen Härter

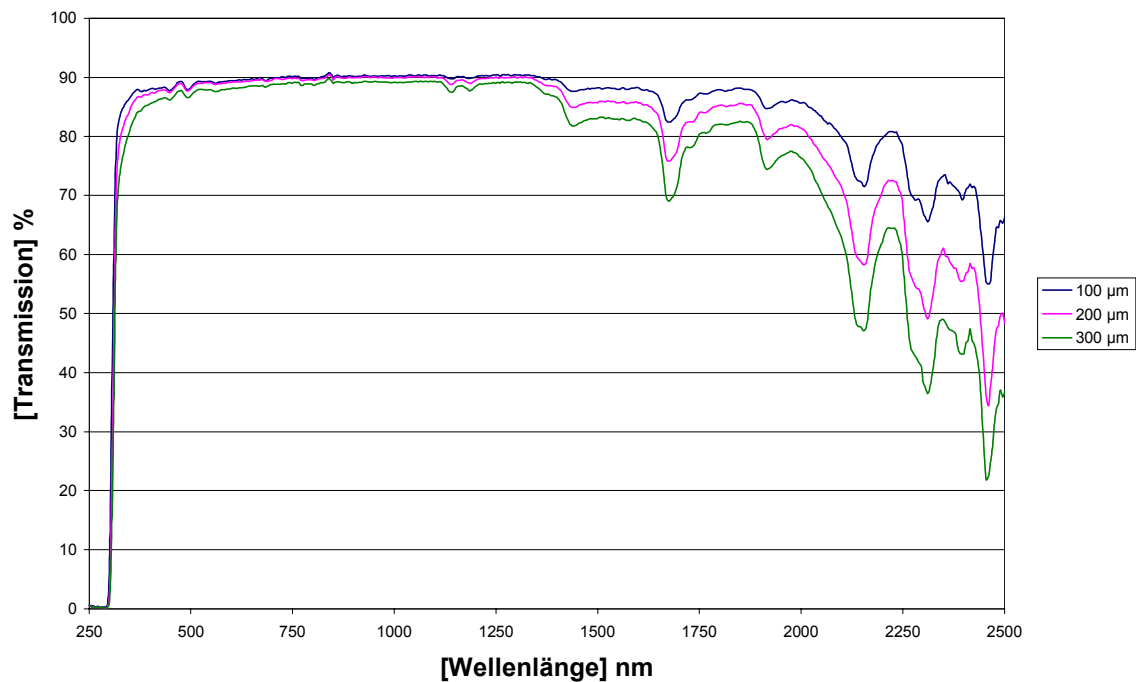


Bild 7-13 Charakteristische Transmissionsspektren von phenolischen Härter

Die Reflexionsspektren fallen auch hier mit zunehmender Wellenlänge, d.h. vom UV-Bereich mit Werten von etwa 12 % über den VIS- bis hin zum NIR-Bereich, nahezu linear auf Werte von 5 % ab. Eine Schichtdickenveränderung (100 μm → 200 μm → 300 μm) führt nicht zu signifikanten Unterschieden hinsichtlich des Spektrungsverlaufs. Auch in diesem Fall kann davon ausgegangen werden, daß die Reflexionsspektren nur aufgrund von Oberflächenreflexionen resultieren.

Die Absorptionsspektren zeigen im UV-Bereich starke Absorptionsbanden (90 %), die beim Übergang in den VIS-Bereich auf Werte von ≤ 1 % abfallen und auf diesem Niveau bis etwa 1120 nm verbleiben. Erst ab Wellenlängen oberhalb von 1120 nm treten Absorptionsbanden der funktionellen Gruppen des Bindemittels auf, die sich zu längeren Wellenlängen hin deutlich verstärken. Bei dem Vergleich der Absorptionsspektren für Schichtdicken von 100, 200 und 300 μm lassen sich im Wellenlängenbereich von 250 nm – 1120 nm keine signifikanten Veränderungen erkennen. Erst im Spektralbereich von 1120 nm – 2500 nm tritt eine starke Abhängigkeit der Absorption (Transmission) von der Schichtdicke auf, die sich in einem nahezu proportionalen Verhalten ausdrückt.

Die Transmissionsspektren sind an dieser Stelle der Vollständigkeit halber dargestellt worden. Gemäß des nahezu proportionalen Verhalten der Absorption mit Schichtdickenerhöhung und den konstanten Reflexionswerten, ist die Schlußfolgerung naheliegend, daß auch ein nahezu proportionales Verhalten der Transmissionswerte erhalten wird.

7.4 Spektroskopische Untersuchungen anhand eines Pulverklarlackes

In einer weiteren Studie wurden anhand eines Pulverklarlackes spektroskopische Untersuchungen (Aufnahme von Absorptionsspektren in Abhängigkeit der Schichtdicke) durchgeführt, um eine generelle Aussage über das vermutlich additive Verhalten der einzelnen Komponenten in einem binären System treffen zu können. Hierzu wurde ein Epoxid-Pulverklarlack angefertigt. Das verwendete Harz, der Härter und das Mischungsverhältnis (Gewichtsprozent) sind in der Tabelle 7-4 aufgelistet.

Tabelle 7-4 Bestandteile der Pulverklarlackrezeptur mit Mischungsverhältnis

Epoxid - Klarlackrezeptur		
Harztyp	Härtertyp	Mischungsverhältnis (Gewichtsprozent)
Araldit GT 7004	HT 3082 ES	77:23

Die beiden Rohstoffe wurden zunächst entsprechend der prozentualen Gewichtsanteile eingewogen und mit einem Labor-Mischer (Mischzeit: 2 x 5 Minuten) mechanisch zu einem homogenen Premix vorgemischt. Der Premix wurde in einem Doppelschneckenextruder bei 80 °C aufgeschmolzen und homogenisiert. Das erhaltene Extrudat wurde durch eine Quetschwalze zu einem dünnen Materialteppich ausgewalzt und auf einem Kühltisch auf Raumtemperatur abgekühlt. Der Materialteppich wurde dann zu kleinen Chips vorgebrochen und erneut extrudiert, ausgewalzt, abgekühlt und im Anschluß zu Chips zerkleinert. Die Chips wurden vermahlen und auf eine Korngröße von $\leq 125 \mu\text{m}$ abgesiebt. Von dem erhaltenen Pulver wurden anschließend Freie Filme in Schichtdicken von 100 und 200 μm angefertigt (leicht opakes Aussehen wegen geringer Unverträglichkeit zwischen Harz und Härter) und spektroskopisch auf deren Absorptionsverhalten untersucht. In der Abbildung 7-14 sind die Absorptionsspektren des Pulverklarlackes und die theoretisch berechneten Absorptionsspektren gegenübergestellt worden.

Der Vergleich zwischen den berechneten und den gemessenen Absorptionsspektren zeigt, daß diese deutlich voneinander abweichen. Die realen Spektren nehmen im Vergleich zu den berechneten über den gesamten Spektralbereich höhere Absorptionswerte an, wobei sich dieser

Trend mit zunehmender Schichtdicke intensiviert. Daher ist auf keinen Fall mit einem additiven Verhalten der Einzelkomponenten zu rechnen. Die Gründe für dieses Verhalten sind auf intermolekulare Wechselwirkungen und auf die Unverträglichkeit (opake Filme) zwischen den einzelnen Komponenten zurückzuführen (bei der theoretischen Berechnung der Absorptionsspektren können diese Einflüsse nicht berücksichtigt werden).

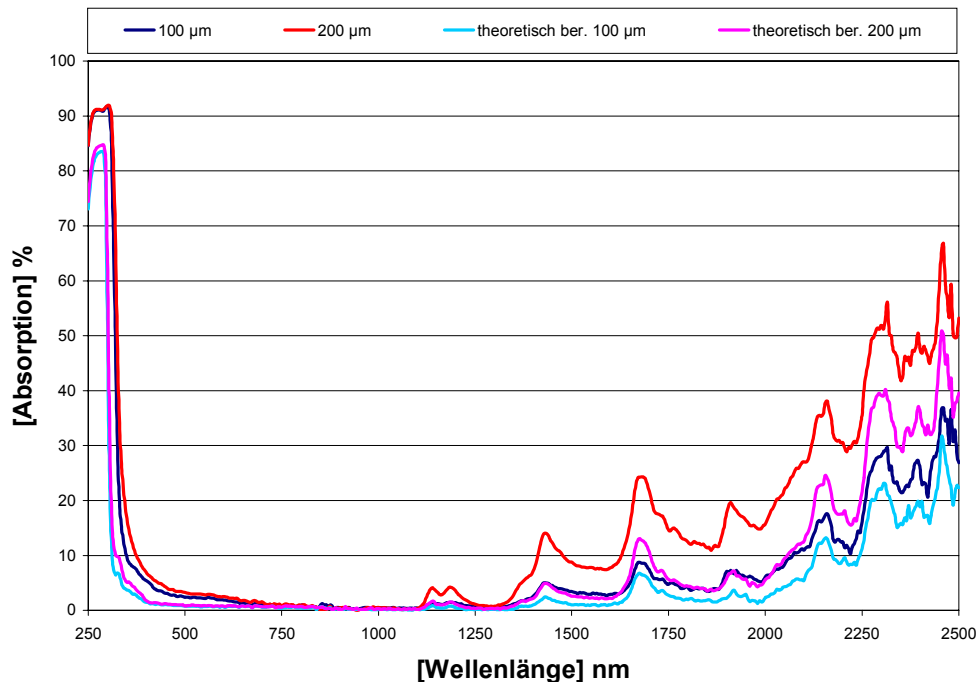


Bild 7-14 Absorptionsspektren des Pulverklarlackes im Vergleich zu den theoretisch berechneten Absorptionsspektren

7.5 Beeinflussung des Absorptionsverhaltens eines Epoxidklarlackes

In den vorangegangenen Kapiteln wurde anhand von Absorptionsspektren (Harze, Härter) gezeigt, daß das Absorptionsverhalten innerhalb einer Stoffklasse (mit Ausnahme des hochfunktionellen Polyesterharzes) nahezu unabhängig vom eingesetzten Polymer ist. Eine Steigerung der Absorption kann hier nur durch eine Schichtdickenerhöhung erreicht werden. Auch das Mischen unterschiedlicher Polymere (Harz, Härter) zu einem duromeren Pulverklarlacksystem führt zu einem veränderten (höheren) Absorptionsverhalten, als es durch theoretisch berechnete Spektren zu erwarten wäre. Mit der Erhöhung der Schichtdicke wird dieser Effekt zunehmend verstärkt. Eine Schichtdickenerhöhung (\Rightarrow Erhöhung der Absorption) ist aber aus ökologischen und ökonomischen Aspekten nicht sinnvoll, so daß nach anderen Maßnahmen zur Beeinflussung des Absorptionsverhaltens gesucht werden muß. Da ein Pulverlacksystem in der Regel (Ausnahme Pulverklarlack) durch das Bindemittel, durch Füllstoffe und Pig-

mente aufgebaut ist, wird in den nachfolgenden Kapiteln der Einfluß von unterschiedlichen Füllstoffen und Pigmenten in eines Pulverklarlackes auf das Absorptionsverhalten im NIR-Bereich untersucht. Als Basis-System dient dabei ein Epoxidsystem (Epoxidharz und phenolischer Härter), das zuvor in Form eines Master-Batches (MB) angefertigt wurde. Der MB beinhaltet die folgenden Komponenten: Epoxidharz Araldit® GT 7004 (76,46 % Gewichtsanteil), phenolischer Härter HT 3082 ES (22,84 % Gewichtsanteil), Verlaufsmittel Resiflow® PV 88 (0,7 % Gewichtsanteil).

7.5.1 Einfluß von Füllstoffen auf das Absorptionsverhalten

Carr [60] berichtet über erste Forschungsergebnisse von spektroskopischen Untersuchungen an Füllstoffen. Zur Untersuchungen kamen Pulverklarlacke mit verschiedenen Füllstoffen (25 % Gewichtsanteil). Die Pulverlacke wurden auf Stahlbleche appliziert, in einem Konvektionsofen ausgehärtet (Filmschichtdicke 50 µm) und anschließend spektroskopisch in diffuser Reflexion vermessen. Bei dieser Vorgehensweise (bei Verwendung eines strahlungsundurchlässigen Substrates ergibt sich die Transmission T zu 0 %) kann das Absorptionsspektrum direkt über $A \% = 100 \% - R \%$ für die jeweiligen Proben berechnet werden. Es ist jedoch zu beachten, daß diese Absorptionsspektren sowohl Absorptionsanteile des Substrates als auch die des Pulverlackes beinhalten. Das wiederum bedeutet, daß das erhaltene Absorptionsspektrum abhängig vom verwendeten Substrat ist und somit nicht nur die stoffspezifischen Kenndaten des Pulverlackes wiedergibt. Die folgenden spektroskopischen Untersuchungen (Aufnahme von Absorptions-, Transmissions- und Reflexionsspektren) wurden daher an „Freien Filmen“ mit Schichtdicken von 50 und 100 (200) µm durchgeführt. Anhand unterschiedlicher Füllstoffe, deren prozentualer Gewichtsanteil zusätzlich variiert wurde, soll der Einfluß auf das Absorptionsverhalten untersucht werden. Die Formulierungen (F1 – F21) der Pulverlacke, die mittlere Korngröße ($d_{50,3}$) und die Farbigkeit der eingesetzten Füllstoffe sind in der Tabelle 7-5 wiedergegeben.

Tabelle 7-5 Pulverlackformulierungen mit unterschiedlichem Füllstoffanteil

Formulierung	Komponenten (Gewichtsprozent)	mittlere Korngröße	Farbigkeit
1.....	92,46% Master Batch 7,54% Zinndioxid	5 µm	weißgraues Pulver
2.....	84,93% Master Batch 15,07% Zinndioxid	5 µm	weißgraues Pulver
3.....	69,86% Master Batch 30,14% Zinndioxid	5 µm	weißgraues Pulver

4.....	94,19% Master Batch 5,81% Talkum TWS 60	13 µm	graugrünes Pulver
5.....	88,38% Master Batch 11,62% Talkum TWS 60	13 µm	graugrünes Pulver
6.....	76,76% Master Batch 23,24% Talkum TWS 60	13 µm	graugrünes Pulver
7.....	94,19% Master Batch 5,81% Talkum TWS 40	5 µm	graugrünes Pulver
8.....	88,38% Master Batch 11,62% Talkum TWS 40	5 µm	graugrünes Pulver
9.....	76,76% Master Batch 23,24% Talkum TWS 40	5 µm	graugrünes Pulver
10.....	94,19% Master Batch 5,81% Talkum FM-325	7,5 µm	weißes Pulver
11.....	88,38% Master Batch 11,62% Talkum FM-325	7,5 µm	weißes Pulver
12.....	76,76% Master Batch 23,24% Talkum FM-325	7,5 µm	weißes Pulver
13.....	94,90% Master Batch 5,10% Aluminiumoxid MDS-6	5 µm	weißgraues Pulver
14.....	89,80% Master Batch 10,20% Aluminiumoxid MDS-6	5 µm	weißgraues Pulver
15.....	79,60% Master Batch 20,40% Aluminiumoxid MDS-6	5 µm	weißgraues Pulver
16.....	88,30% Master Batch 11,70% Bariumsulfat Blanc fixe HD 80	1 µm	weißes Pulver
17.....	76,70% Master Batch 23,30% Bariumsulfat Blanc fixe HD 80	1 µm	weißes Pulver
18.....	65,00% Master Batch 35,00% Bariumsulfat Blanc fixe HD 80	1 µm	weißes Pulver
19.....	88,30% Master Batch 11,70% Bariumsulfat Blanc fixe G	5 µm	weißes Pulver
20.....	76,70% Master Batch 23,30% Bariumsulfat Blanc fixe G	5 µm	weißes Pulver
21.....	65,00% Master Batch 35,00% Bariumsulfat Blanc fixe G	5 µm	weißes Pulver

In den Abbildungen 7-15 – 7-19 sind aus Übersichtsgründen die Absorptionsspektren der Proben (F1/F2, F4/F5, F10/F11, F13/F14 und F16/F17) mit unterschiedlichen Füllstoffen bzw. Füllstoffgehalten (siehe Tabelle 7-5) für Schichtdicken von 50 und 100 µm (relevante Pulverlackschichtdicke) dargestellt. Um den Einfluß der eingesetzten Füllstoffe gegenüber dem Pulverklarlack (MB ohne Füllstoff) herauszustellen, wurden die Absorptionsspektren des MB mit Schichtdicke von 50 und 100 µm zusätzlich in das Diagramm integriert.

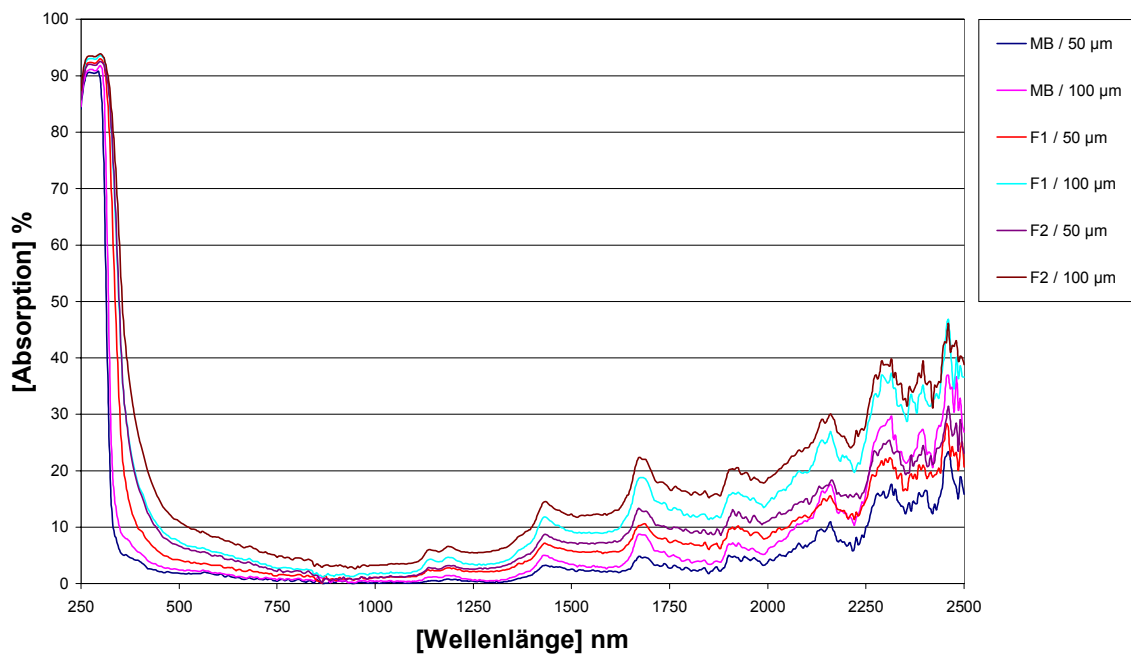


Bild 7-15 **Einfluß von Zinndioxid auf das Absorptionsverhalten**

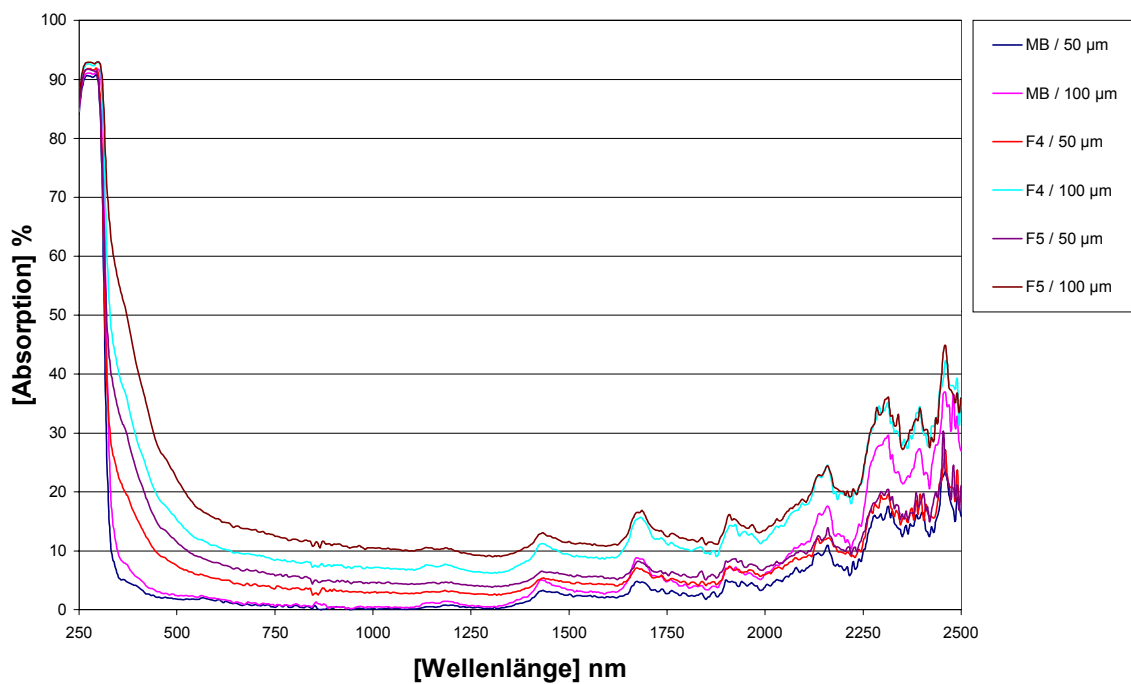


Bild 7-16 **Einfluß von Talkum TWS 60 auf das Absorptionsverhalten**

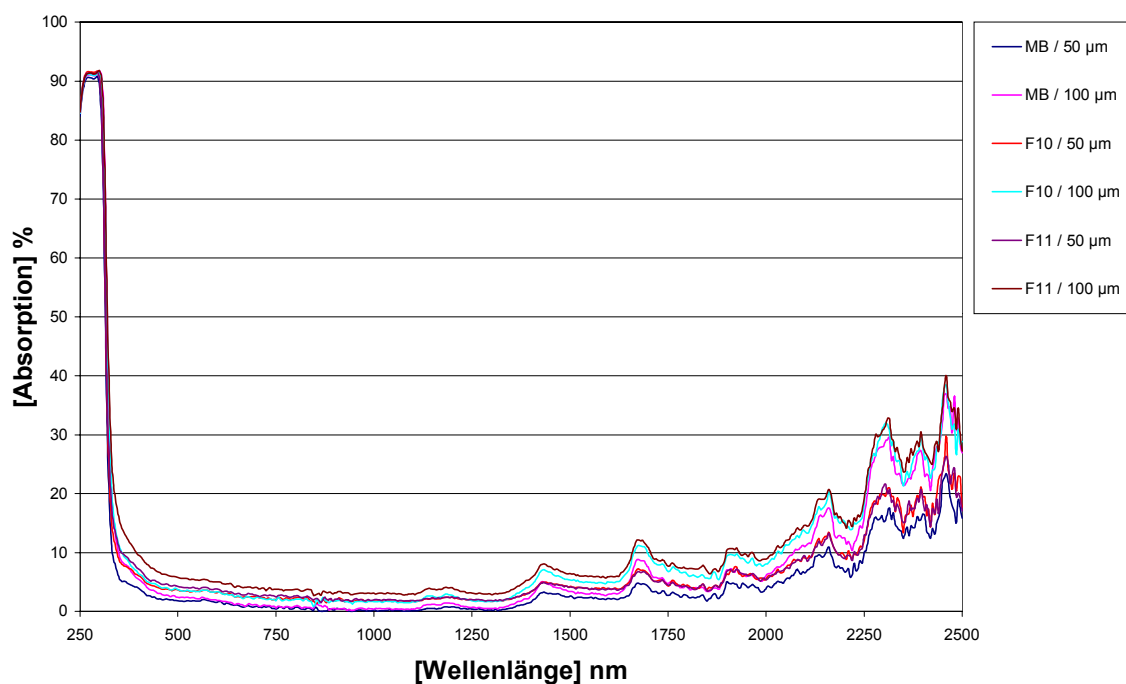


Bild 7-17 **Einfluß von Talkum FM-325 auf das Absorptionsverhalten**

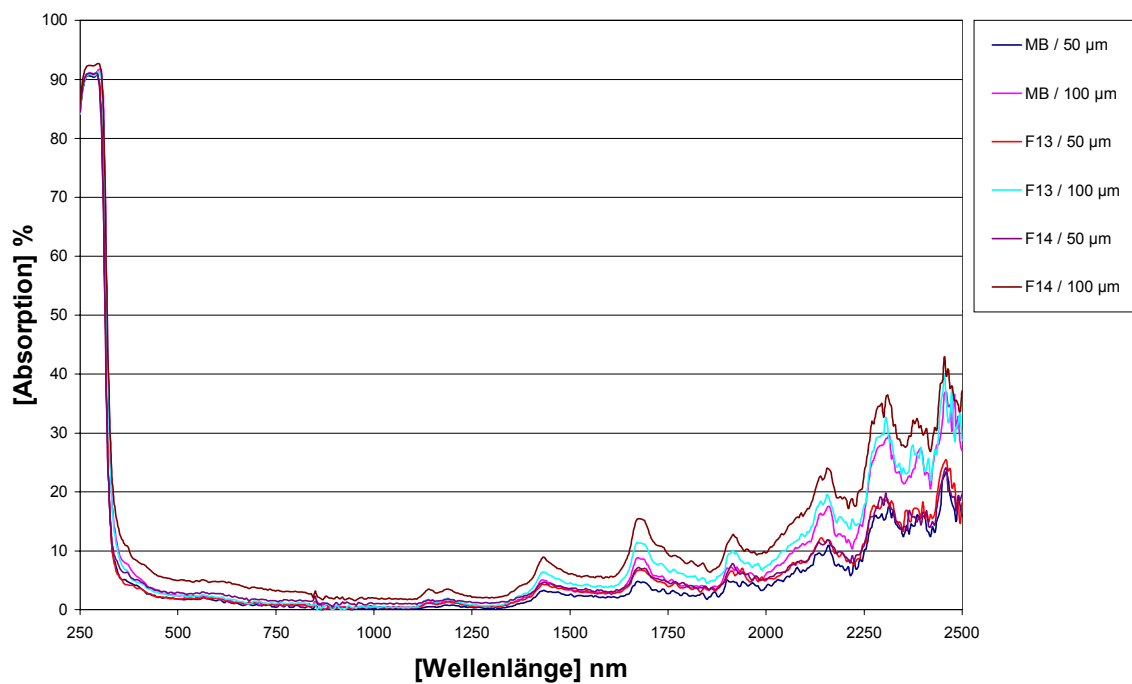


Bild 7-18 **Einfluß von Aluminiumoxid MDS-6 auf das Absorptionsverhalten**

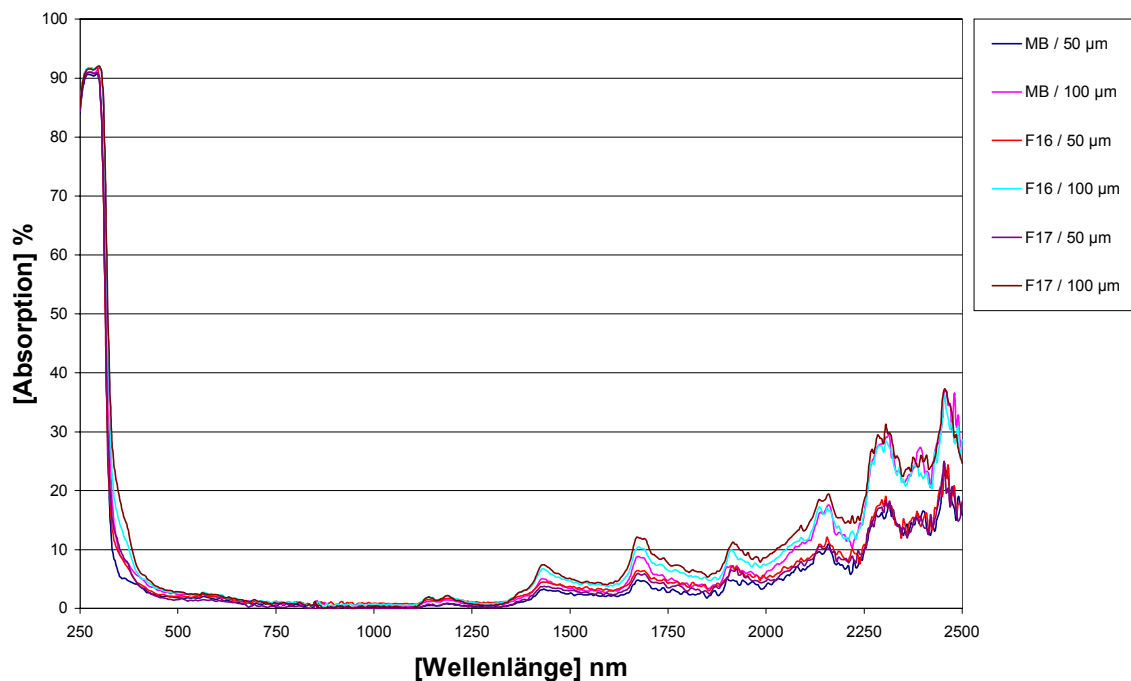


Bild 7-19 **Einfluß von Bariumsulfat Blanc fixe HD 80 auf das Absorptionsverhalten**

Anhand der Absorptionsspektren ist deutlich zu erkennen, daß die verwendeten Füllstoffe unterschiedlichen Einfluß auf das Absorptionsverhalten nehmen. Während der Füllstoff Bariumsulfat Blanc fixe HD 80 nahezu keinen Einfluß auf das Absorptionsverhalten zeigt, werden bei den übrigen Füllstoffen in der Reihenfolge Talkum TWS 60 >> Zinndioxid > Aluminiumoxid Martoxid[®] MDS-6 > Talkum FM-325 gegenüber dem Klarlack (MB) höhere Absorptionswerte über den gesamten vermessenen Spektralbereich verzeichnet. Diese Reihenfolge (hohes bis geringes Absorptionsverhalten) konnte auch anhand des zeitlichen Verfolgens der Oberflächentemperatur während des Einbrennvorgangs eindrucksvoll bestätigt werden (vgl. Abbildung 7-20). Infolge des höheren Absorptionsverhaltens der Füllstoffe (Ausnahme Bariumsulfat) werden höhere Aufheizraten verzeichnet, die zu zeitlichen Einsparungen in Hinblick auf den Vernetzungsprozeß (vgl. hierzu die Vernetzungstemperatur in Abbildung 7-20) führen.

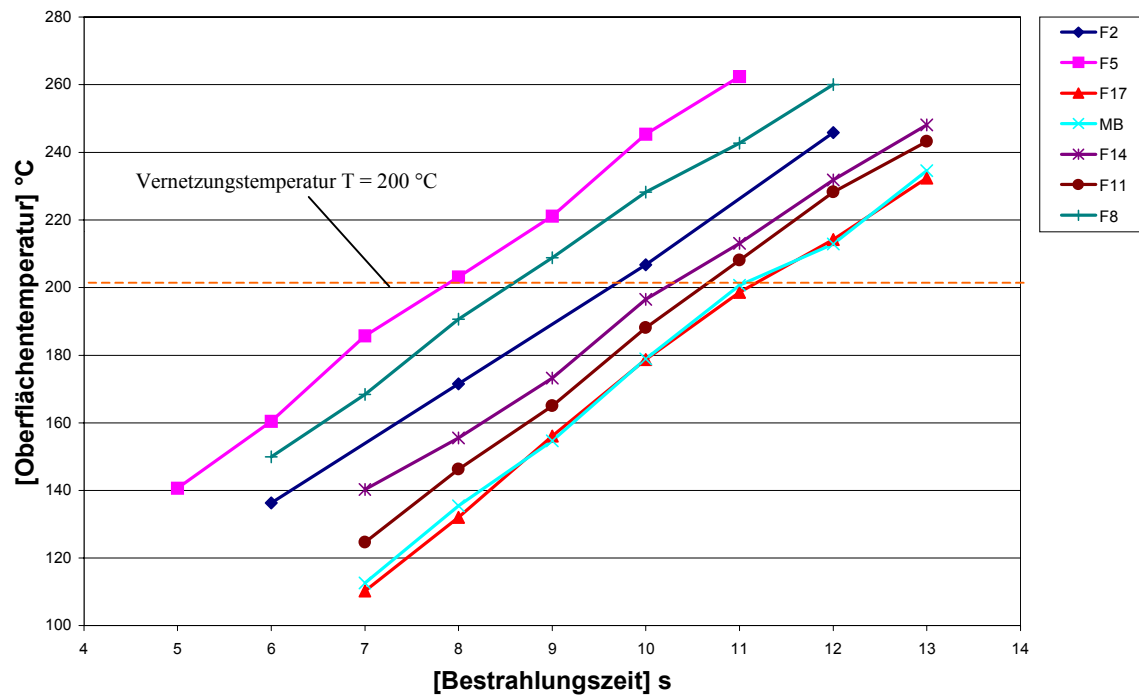


Bild 7-20 Zeitlicher Anstieg der Oberflächentemperatur während des Einbrennprozesses

7.5.2 Einfluß der mittleren Korngröße von Füllstoffen auf das Absorptionsverhalten

In einer weiteren Studie wurde der Einfluß auf das Absorptionsverhalten chemisch identischer Füllstoffe mit unterschiedlicher Korngrößenverteilung (mittlere Korngröße $d_{50,3}$ -Wert dient als Richtwert) anhand der beiden Bariumsulfat-Typen Blanc fixe HD 80 ($d_{50,3}$: 1 μm) und Blanc fixe G ($d_{50,3}$: 5 μm) und der beiden Talkum-Typen TWS 60 ($d_{50,3}$: 13 μm) und TWS 40 ($d_{50,3}$: 5 μm) untersucht. In den Abbildungen 7-21 und 7-22 sind die Ergebnisse der spektroskopischen Untersuchungen dargestellt.

Im Falle der Bariumsulfat-Typen ergeben sich keine signifikanten Unterschiede hinsichtlich des Absorptionsverhaltens, während bei den Talkum-Typen gravierende Unterschiede auftreten. Mit Erhöhung der mittleren Korngröße erhöht sich die Absorptionsfähigkeit. Die besseren Absorptionseigenschaften konnten auch hier anhand des schnelleren Anstiegs der Oberflächentemperatur während des Einbrennvorgangs bestätigt werden (vgl. Abbildung 7-20). Der Einfluß (höheres Absorptionsverhalten) der meisten Füllstoffe führt also zu höheren Aufheizraten (im Vergleich zum MB). In der Konsequenz werden hierdurch enorme zeitliche und energetische Einsparungen beim Einbrennprozeß verzeichnet (Herabsetzung der Bestrahlungszeit).

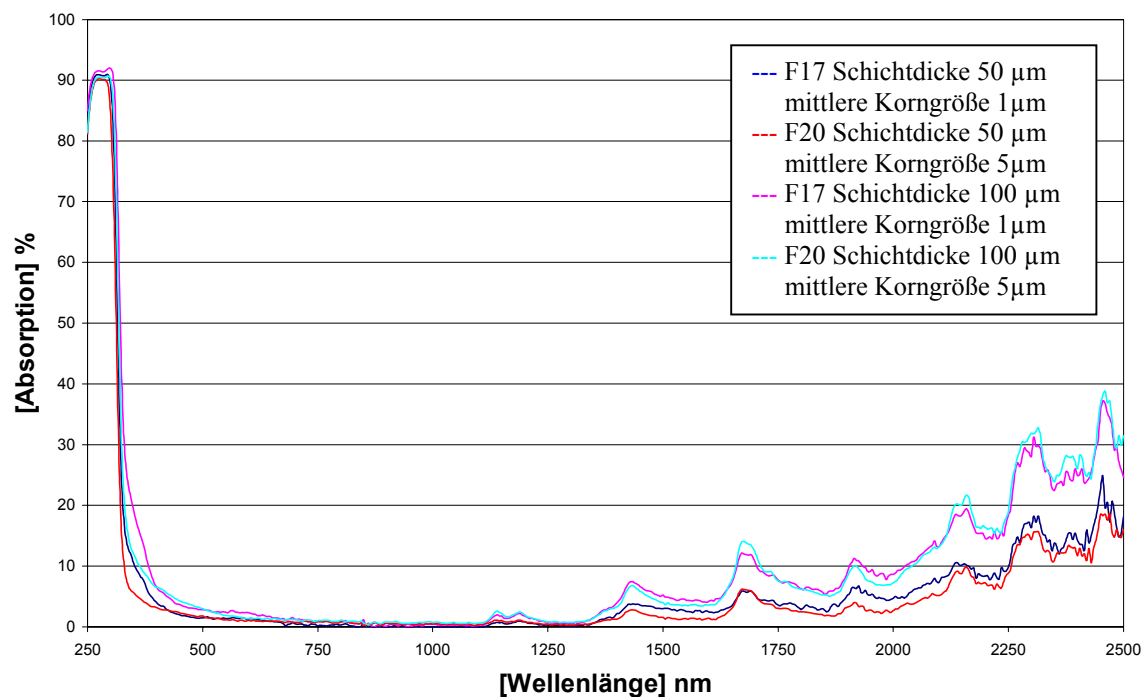


Bild 7-21 **Einfluß der mittleren Korngröße (Bariumsulfat-Typen) auf das Absorptionsverhalten**

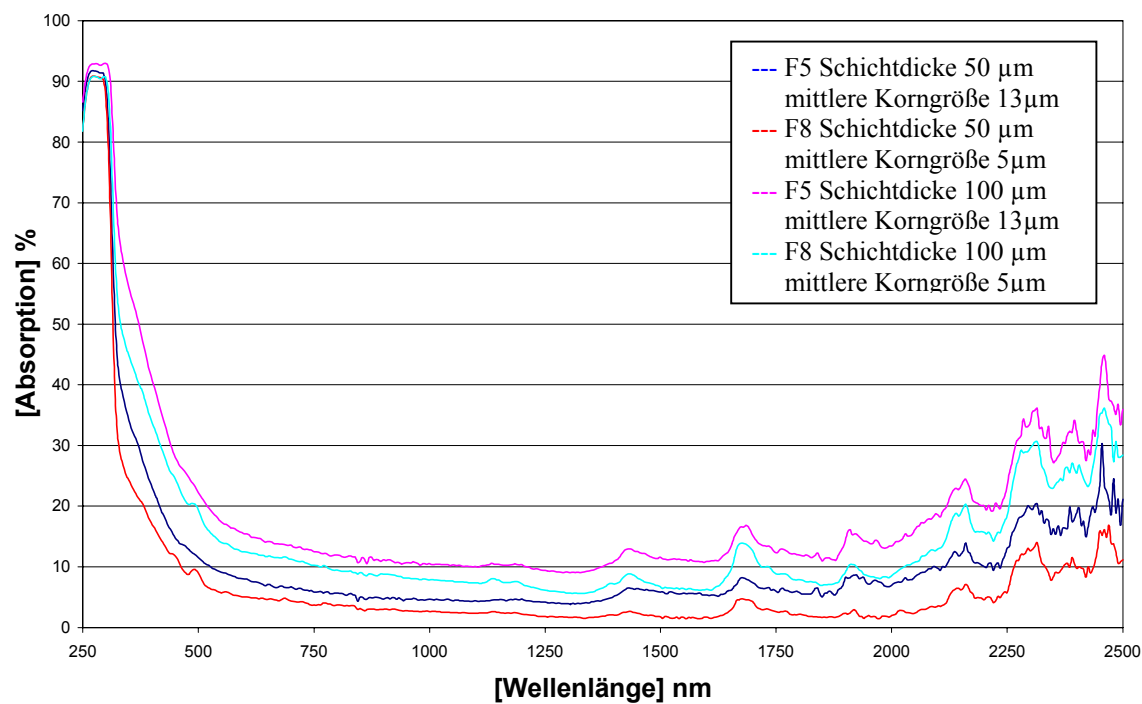


Bild 7-22 **Einfluß der mittleren Korngröße (Talkum-Typen) auf das Absorptionsverhalten**

7.5.3 Einfluß von Pigmenten auf das Absorptionsverhalten

Abhängig von der Art und der Menge der Farbpigmente zeigen Lackierungen im kurzwelligen und visuellen Spektralbereich besonders stark ausgeprägte Unterschiede im Reflexions-, Transmissions- und Absorptionsverhalten [1]. Anhand verschiedener Pigmente, die mit unterschiedlichen Gewichtsanteilen in einen Master-Batch eingearbeitet wurden, wurden spektroskopische Untersuchungen durchgeführt, um den Einfluß des Absorptionsverhaltens gegenüber einem Pulverlack (MB) herauszustellen. Für die Untersuchungen wurden Freie Filme in Schichtdicken von 50 und 100 µm angefertigt. Die Pulverlackformulierungen (F22-F36) und die Bezeichnung der eingesetzten Pigmente sind der Tabelle 7-6 zu entnehmen.

Tabelle 7-6 Pulverlackformulierungen mit unterschiedlichem Pigmentanteil

Formulierung	Komponenten (Gewichtsprozent)	Bezeichnung
22.....	99,9% Master Batch 0,1% Ruß	Printex 300
23.....	99,8% Master Batch 0,2% Ruß	Printex 300
24.....	99,5% Master Batch 0,5% Ruß	Printex 300
25.....	99,0% Master Batch 1,0% Ruß	Printex 300
26.....	90,0% Master Batch 10,0% Titandioxid	Ti-Pure 706 R
27.....	80,0% Master Batch 20,0% Titandioxid	Ti-Pure 706 R
28.....	75,0% Master Batch 25,0% Titandioxid	Ti-Pure 706 R
29.....	99,8% Master Batch 0,2% Pigment	funktionelles Pigment
30.....	99,5% Master Batch 0,5% Pigment	funktionelles Pigment
31.....	99,0% Master Batch 1,0% Pigment	funktionelles Pigment
32.....	98,0% Master Batch 2,0% Pigment	funktionelles Pigment
33.....	99,0% Master Batch 1,0% anorganisches Schwarzpigment	anorganisches Schwarzpigment
34.....	98,0% Master Batch 2,0% anorganisches Schwarzpigment	anorganisches Schwarzpigment

35.....	95,0% Master Batch 5,0% anorganisches Schwarzpigment	anorganisches Schwarzpigment
36.....	90,0% Master Batch 10,0% anorganisches Schwarzpigment	anorganisches Schwarzpigment

Die Ergebnisse der spektroskopischen Vermessungen (Absorptionsspektren) sind in den Abbildungen 7-23 – 7-26 dargestellt. Um auch hier den Einfluß der eingesetzten Pigmente gegenüber dem Pulverklarlack (MB) zu verdeutlichen, wurden die Absorptionsspektren des Master-Batches für Schichtdicken von 50 und 100 µm zusätzlich in das Diagramm mit aufgenommen.

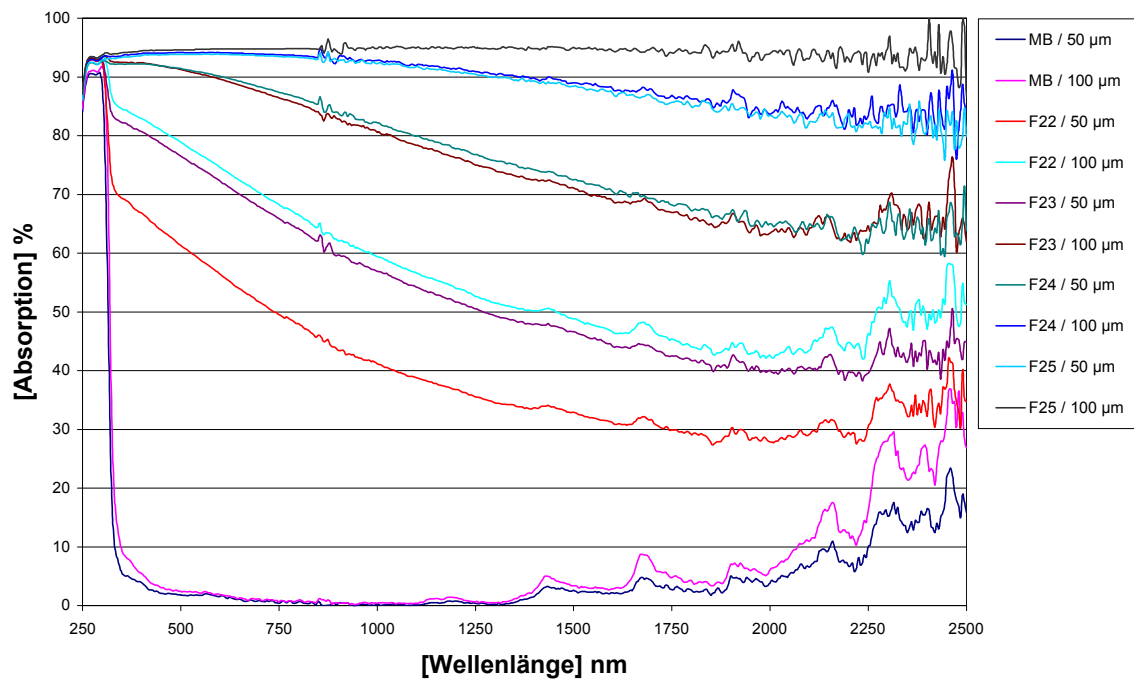


Bild 7-23 **Einfluß von Ruß (Printex 300) auf das Absorptionsverhalten**

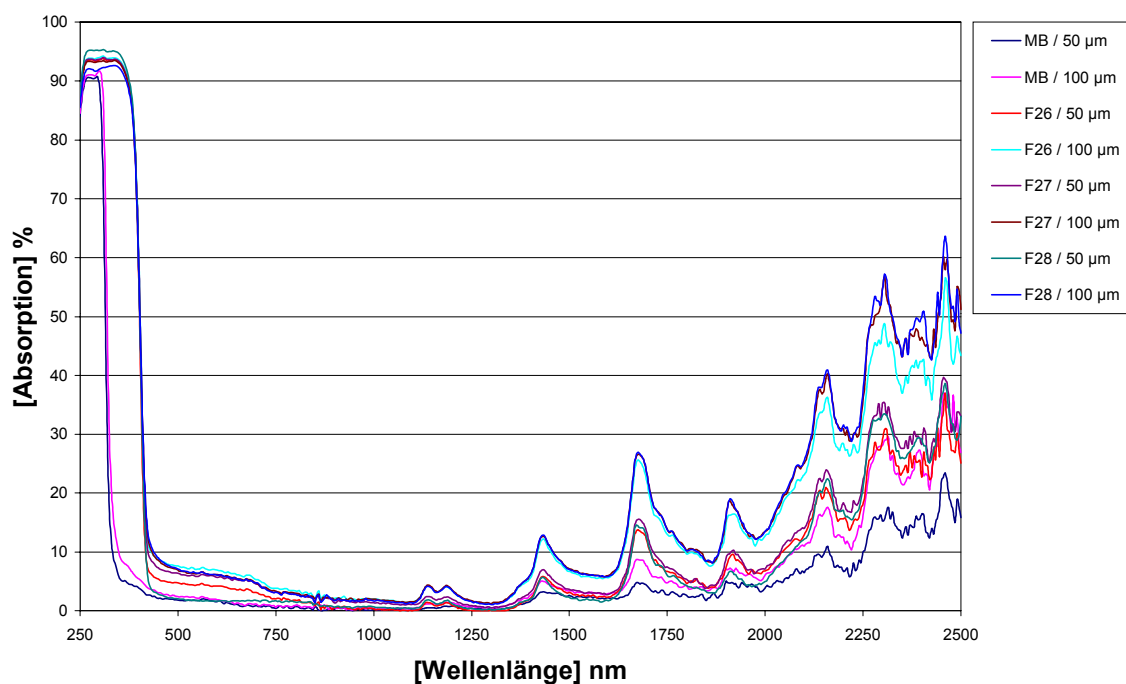


Bild 7-24 **Einfluß von Titandioxid (Ti-Pure 706 R) auf das Absorptionsverhalten**

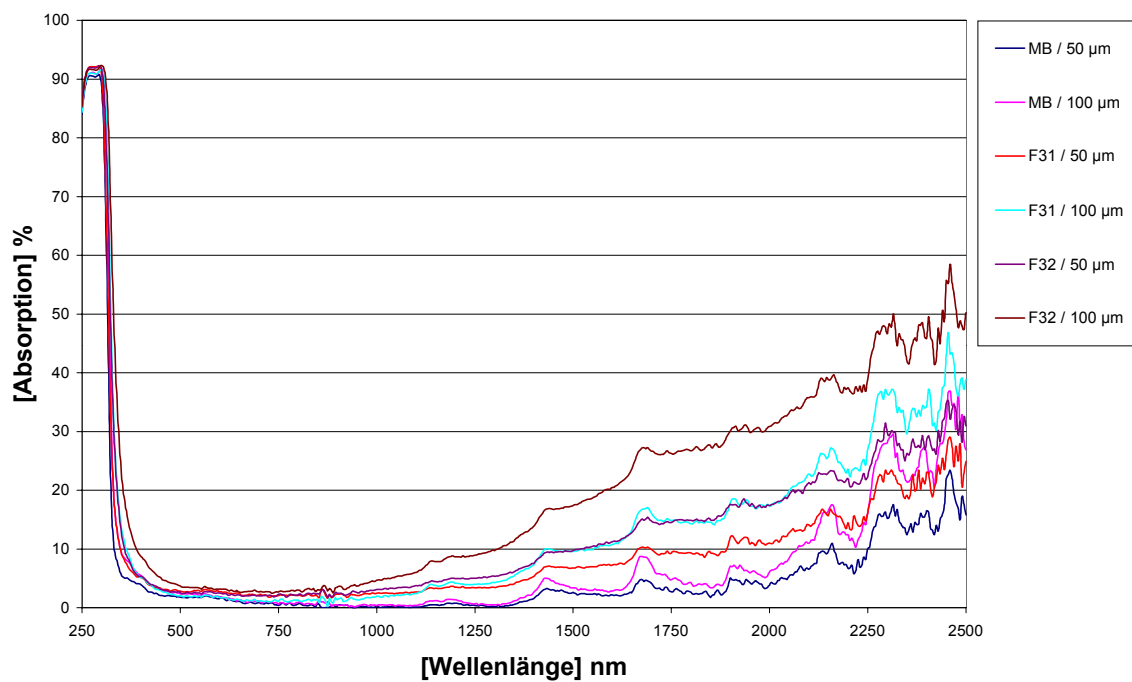


Bild 7-25 **Einfluß des funktionellen Pigmentes auf das Absorptionsverhalten**

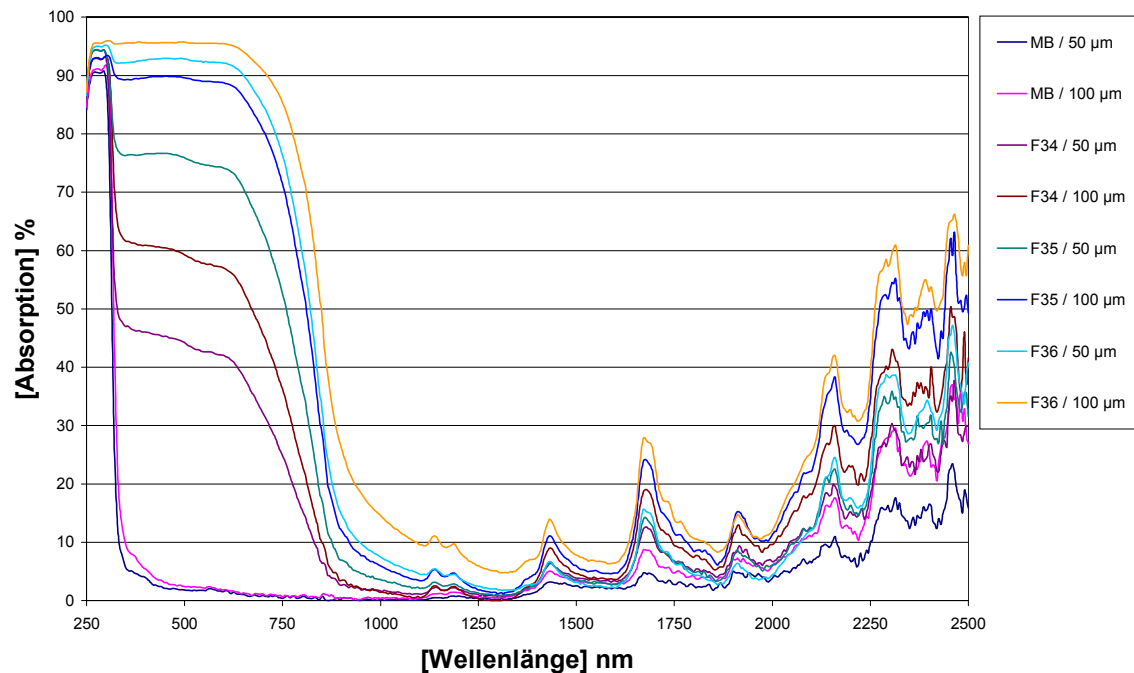


Bild 7-26 **Einfluß eines anorganischen Schwarzpigments auf das Absorptionsverhalten**

Ruß Printex 300 (organisches Schwarzpigment):

Die mit Ruß pigmentierten Pulverlacke (F22-F25) zeigen ein über den hier dargestellten Wellenlängenbereich sehr ausgeprägtes Absorptionsverhalten, wie es bei keinem anderen in dieser Arbeit verwendeten Pigment vorzufinden ist.

Selbst ein niedriger Gewichtsanteil von 0,1 % an der gesamten Formulierung bewirkt eine enorme Steigerung der spektralen Absorption, wobei diese im VIS-Bereich sehr viel ausgeprägter ist als im NIR-Bereich. Durch die Erhöhung des Gewichtsanteils auf 1 % werden bei einer Schichtdicke von 50 µm im Wellenlängenbereich von 250 nm – 1100 nm bzw. 1100 nm – 2500 nm bereits Absorptionswerte von 93 % bzw. 85 % erreicht. Eine Schichtdickenerhöhung auf 100 µm bei gleichem eingesetzten Gewichtsanteil (1 %) führt zu einer nahezu quantitativen Absorption von 95 % über den gesamten Wellenlängenbereich. Eine Schichtdickenerhöhung (50 µm → 100 µm) im Bereich niedriger beziehungsweise mittlerer Konzentrationen (0,1 %; 0,2 %; 0,5 % Gewichtsanteil) führt zu einer ungleich höheren Steigerung der spektralen Absorption (maximale Steigerung liegt bei 0,2 % Gewichtsanteil Ruß) als bei einem prozentualen Gewichtsanteil von 1 %.

Titandioxid Ti-Pure 706 R (anorganisches Weißpigment):

Bei der Diskussion der Absorptionsspektren für die mit Titandioxid pigmentierten Pulverlacke ergibt sich im UV-Bereich eine nahezu quantitative Absorption von 95 %, die unabhängig von der Schichtdicke und dem prozentualen Gewichtsanteil an Titandioxid ist. Dieses Absorptionsverhalten ändert sich beim Übergang in den VIS – Bereich schlagartig, wo nur noch Absorptionswerte von 5 – 8 % in Abhängigkeit von der Schichtdicke und dem prozentualen Gewichtsanteil vorzufinden sind. Beim Übergang in den NIR – Bereich fallen diese linear bis etwa 1120 nm auf Werte von 2 % ab. Erst ab Wellenlängen oberhalb von 1120 nm treten die gewohnten Absorptionsbanden des Bindemittels auf, die im Vergleich zu dem Pulverklarlack bedingt durch den hohen Streueffekt des Weißpigments in deren Intensität verstärkt werden. Das Absorptionsverhalten der pigmentierten Pulverlacke ist - bei gleicher Schichtdicke – nahezu unabhängig von der Höhe der Pigmentierung. Eine Schichtdickenerhöhung bei gleicher Konzentration führt letztlich zu einer Steigerung der Absorption.

Funktionelles Pigment:

Bei den Absorptionsspektren für das funktionelle Pigment werden ähnliche Effekte wie bei den Füllstoffen (Aluminiumoxid, Bariumsulfat und Talkum FM 325) vorgefunden. Sowohl eine Erhöhung der Schichtdicke als auch eine Konzentrationsänderung haben keine signifikanten Auswirkungen auf das Absorptionsverhalten im Wellenlängenbereich von 250 nm bis etwa 900 nm. Im längerwelligen NIR-Bereich (oberhalb von 900 nm) tritt dann eine Abhängigkeit sowohl von der Schichtdicke als auch von der Konzentration bezüglich des Absorptionsverhaltens auf. Trotz des verhältnismäßig geringen Gewichtsanteils (1% bzw. 2%) wird ein höherer Gewinn an absorbierte Energie verzeichnet, als es bei den Füllstoffen mit hohem Gewichtsanteil erreicht wird. Mit dem funktionellen Pigment steht damit ein Pigment zur Verfügung, das als Additiv (prozentualer Gewichtsanteil < 2 %) zur Erhöhung der spektralen Absorption im Lackfilm genutzt werden kann, ohne eine gravierende Farbtonverschiebung zu verursachen.

Anorganisches Schwarzpigment:

Die Absorptionsspektren des Pigmentes zeigen im UV- und VIS-Bereich annähernd das Verhalten des Rußpigments Printex 300, wobei hier höhere Konzentrationen einzusetzen sind (10-fache Menge), um bei Schichtdicken von 50 µm bzw. 100 µm eine quantitative Absorption von 95 % zu erlangen. Im NIR-Bereich ab Wellenlängen von 1350 nm verhält sich dieses Pigment wie ein Weißpigment (Titandioxid).

Einschub:

In diesem Kapitel sind hauptsächlich anorganische Pigmente (z.B. TiO_2 und das anorganische Schwarzpigment) zur Anwendung gekommen, die aufgrund des hohen Streuvermögens das Absorptionsverhalten des Pulverklarlackes im NIR-Bereich erhöhen konnten. Die Auswahl dieser Pigmente richtete sich dabei nach dem Kriterium der thermischen Stabilität ($T_{\text{stabil}} \geq 300 \text{ }^\circ\text{C}$).

Mit den organischen funktionellen Farbstoffen (z.B. Perylen- und Rylenderivaten) steht eine Substanzklasse zur Verfügung, mit der das Absorptionsverhalten durch chromophore Gruppen gezielt gesteigert werden kann [61]. Diese Substanzen neigen jedoch dazu, sich bei Temperaturen zwischen $170 \text{ }^\circ\text{C}$ und $200 \text{ }^\circ\text{C}$ zu zersetzen. Da Einbrennversuche mit NIR-Strahlung an diversen Pulverlacken gezeigt haben, daß die Vernetzungstemperatur oberhalb von $200 \text{ }^\circ\text{C}$ liegt (abhängig vom Bindemittelsystem), konnte schon im Vorfeld auf eine spektroskopische Vermessung dieser Substanzen verzichtet werden. Dennoch steht dieser Stoffklasse im Bereich der Lasermarkierung (gezielter Farbumschlag durch chemische Reaktion) großes Anwendungspotential bevor.

7.6 Spektroskopische Untersuchungen an Substraten

Anhand der zuvor an Pulverlacken durchgeführten spektroskopischen Untersuchungen wurde deutlich, daß infolge der nicht quantitativen Absorption der Strahlung innerhalb der Pulverlackschicht Strahlungsanteile den Lackfilm ungehindert passieren (transmittieren) können. Inwieweit diese Strahlungsanteile durch Absorption an der Grenzschicht oder innerhalb des Substrates in Wärme umgewandelt oder durch Reflexion in den Pulverlack zurückgeworfen werden ist bislang, wegen unzureichender Kenntnisse in Bezug auf die stoffspezifischen Kenndaten, nicht bekannt. Wegen der praktischen Bedeutung metallischer und polymerer Werkstoffe wurden spektroskopische Untersuchungen an solchen vorgenommen. Infolge der Strahlungsundurchlässigkeit (Transmission $T = 0 \text{ } \%$) konnten die Reflexionsspektren durch eine direkte Vermessung der Substrate in diffuser Reflexion erhalten werden, während die entsprechenden Absorptionsspektren über $A \text{ } \% = 100 \text{ } \% - R \text{ } \%$ berechnet wurden. In den Abbildungen 7-27 und 7-28 sind die Absorptionsspektren für die metallischen Substrate und die der Kunststoffe dargestellt, wobei auf eine Diskussion der Spektren für die Kunststoffe bewußt verzichtet wurde.

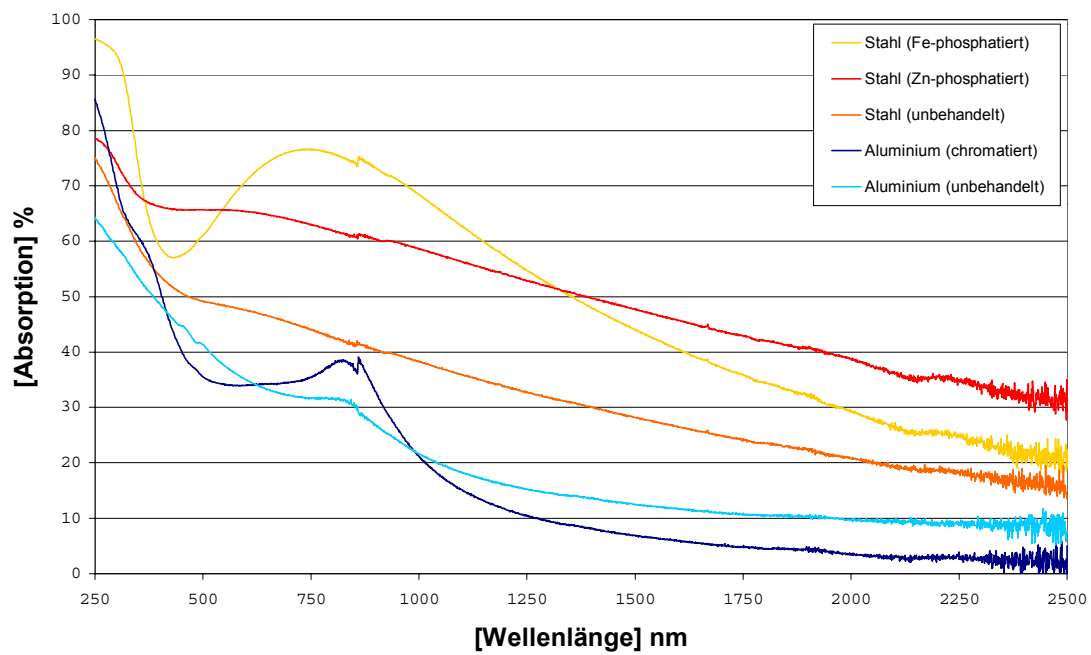
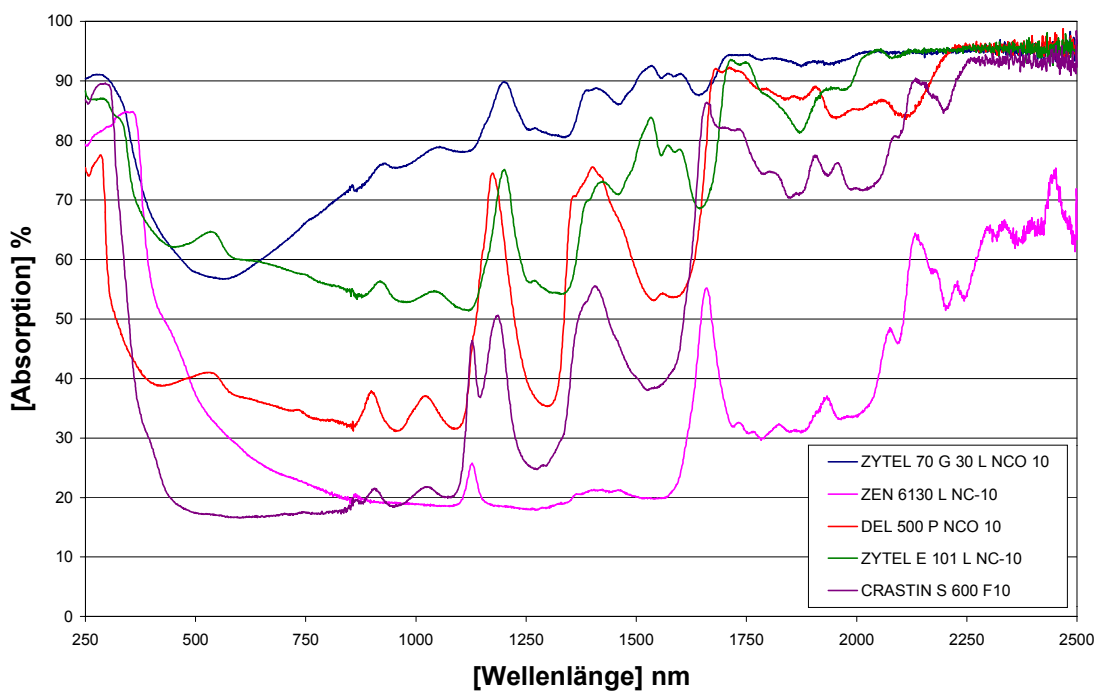


Bild 7-27 Absorptionsspektren unterschiedlicher metallischer Substrate


 Bild 7-27 Absorptionsspektren unterschiedlicher Kunststoffe⁴

⁴ Bei diesen Substraten handelt es sich um hochtemperaturstabile Kunststoffe der Fa. DuPont

Durch die Interpretation der Absorptionsspektren für die drei Substrate aus Stahl wird deutlich, daß durch die Vorbehandlung mit einer Eisen- bzw. Zinnphosphatschicht der Anteil an absorbiertener Energie - über den hier betrachteten Wellenlängenbereich - gezielt gesteigert werden kann. Bei dem eisenphosphatierten Stahlblech tritt zudem eine intensiv ausgeprägte Absorptionsbande (500 nm – 1250 nm) auf, die mit dem Hauptausstrahlungsfokus (vgl. Kapitel 6.4.3) der Strahlungsquelle nahezu übereinstimmt. Angesichts der höheren Absorptionsfähigkeit (vorbehandelte Substrate) ist im Vergleich zum unbehandelten Substrat mit einer Verkürzung der Einbrennzeit von Beschichtungsstoffen zu rechnen.

Bei den beiden Aluminiumsubstraten werden im Vergleich zu den Stahlsubstraten nahezu über den gesamten Wellenlängenbereich niedrigere Werte für die Absorption (Ausnahme im UV-Bereich) registriert. Die charakteristische Absorptionsbande im Wellenlängenbereich zwischen 750 nm – 900 nm ist für beide Aluminiumsubstrate sehr auffällig. Eine Vorbehandlung durch Chromatierung führt im UV-, im langwelligen VIS- und im äußerst kurzwelligen NIR-Bereich zu Steigerung der Absorptionsfähigkeit, während in den übrigen Bereichen niedrigere Werte für die Absorption vorgefunden werden.

Durch den Einsatz eines Doppelstrahlspektrometers mit Integrationskugel steht ein geeignetes analytisches Meßinstrument zur Verfügung, mit dem über die Aufnahme eines qualitativen Übersichtsspektrums hinaus die quantitative Bestimmung des Absorptions-, Transmissions- und Reflexionsverhaltens (stoffspezifische Kenndaten) von Beschichtungsstoffen und Substraten vorgenommen werden kann.

Um die stoffspezifischen Kenndaten der Bindemittel (Harze, Härter) zu charakterisieren wurden umfangreiche spektroskopische Untersuchungen an Freien Filmen durchgeführt. Anhand der Ergebnisse konnte festgestellt werden, daß trotz der unterschiedlichen chemischen Eigenschaften (Molekulargewicht, Epoxidzahl, Epoxidequivalent, Säurezahl, Hydroxylzahl) innerhalb einer Stoffklasse mit Ausnahme des hochfunktionellen Polyesterharzes (Epoxidharze, Polyesterharze, phenolische Härter) keine Unterschiede hinsichtlich der stoffspezifischen Kenndaten zu erkennen sind.

Anhand eines binären thermoreaktiven Stoffgemisches (Epoxidharz / phenolischer Härter) wurde durch den Vergleich berechneter und gemessener Absorptionsspektren gezeigt, daß sich die Einzelkomponenten keinesfalls additiv verhalten.

In weiteren Versuchsreihen wurden unterschiedliche Füllstoffe, deren prozentualer Gewichtsanteil zusätzlich variiert wurde, in einen Master-Batch (Pulverklarlack) eingearbeitet. Auch hier wurden spektroskopische Untersuchungen an Freien Filmen durchgeführt, um deren un-

terschiedlichen Einfluß auf das Absorptionsverhalten im Vergleich zum Pulverklarlack zu charakterisieren. Anhand der Spektren konnte gezeigt werden, daß die meisten Füllstoffe einen positiven Effekt (Erhöhung der Absorption) zeigen, der durch das zeitliche Verfolgen der Oberflächentemperatur während des Einbrennvorgangs bestätigt werden konnte. Mit Talkum TWS 60, Talkum TWS 40, Zinndioxid, Aluminiumoxid MDS-6 und Talkum FM-325 stehen (in dieser Reihenfolge) demnach einige vielversprechende Füllstoffe zur Verfügung, mit denen das spektrale Absorptionsverhalten von Pulverlackbeschichtungen gezielt gesteuert werden kann.

In abschließenden Versuchsreihen wurden unterschiedliche Farbpigmente, deren prozentualer Gewichtsanteil variiert wurde, in einen Master-Batch eingearbeitet, um auch hier den Einfluß auf das Absorptionsverhalten zu untersuchen. Der farbtionspezifische Einfluß im VIS-Bereich konnte für alle Pigmente anhand der Absorptionsspektren bestätigt werden. Mit Ruß Printex 300 und dem funktionellen Pigment stehen aber auch Materialien zur Verfügung mit denen das Absorptionsverhalten im NIR-Bereich gezielt beeinflußt werden kann.

8. Energiebilanz eines NIR®-Einbrennofens (offenes System)

Die an den NIR®-Einbrennofen pro Zeiteinheit eingebrachte Gesamtenergie \dot{Q} entspricht der elektrisch installierten Anschlußleistung und wird aus dem Produkt der angelegten elektrischen Spannung U und der Stromstärke I berechnet (Gl. 8-1).

$$\dot{Q}_{\text{Ges}} = U_{\text{angelegt;elektrisch}} \cdot I \quad (\text{Gl. 8-1})$$

Infolge beträchtlicher Energieverluste steht dieser Energiebetrag (vgl. dazu die mit rot gekennzeichneten Energien in Abbildung 8-1) nicht allein zur Erwärmung der Beschichtung zur Verfügung.

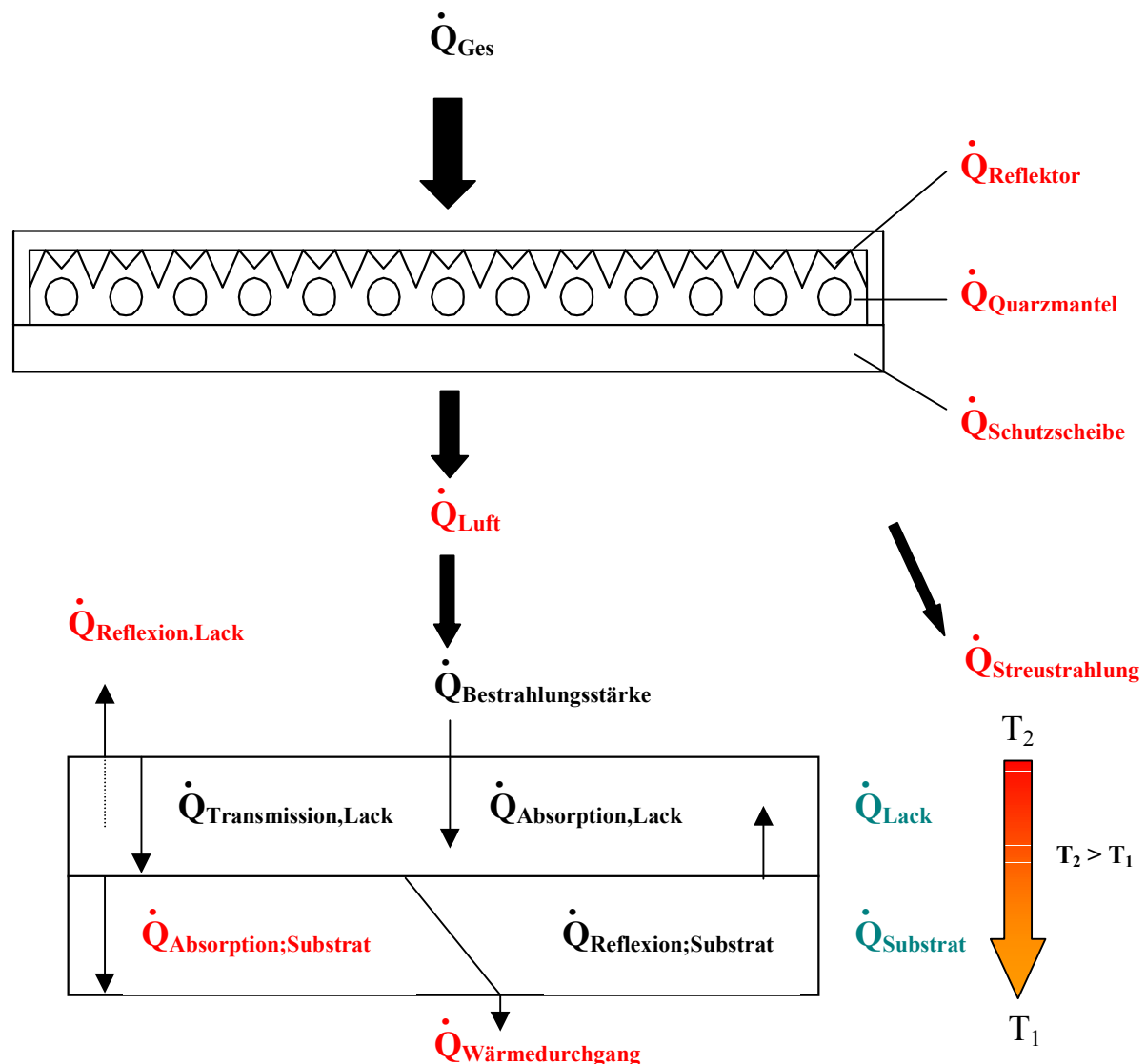


Bild 8-1 Schematische Darstellung der Energiegrößen für die Energiebilanzierung eines NIR®-Einbrennofens

Bedingt durch die Absorptionsverluste an dem gekühlten Aluminiumreflektor $\dot{Q}_{\text{Reflektor}}$, am Quarzglasmantel des Strahlers $\dot{Q}_{\text{Quarzmantel}}$, an der Schutzscheibe des NIR®-Moduls $\dot{Q}_{\text{Schutzscheibe}}$, an dem Gas der Umgebung (Luft) \dot{Q}_{Luft} und durch Streuverluste der am Objekt vorbeigeführten Energie $\dot{Q}_{\text{Streustrahlung}}$ steht nur ein Bruchteil $\dot{Q}_{\text{Bestrahlungsstärke}}$ der Gesamtenergie für den Einbrennprozeß von Lacken bereit (vgl. Tabellen 6-6 – 6-8). Aber nicht nur die verfahrenstechnischen Parameter führen zu einer Reduzierung des Energiebetrags. Auch das Substrat trägt aufgrund von Absorptionsverlusten $\dot{Q}_{\text{Absorption;Substrat}}$ und Wärmetransportprozessen $\dot{Q}_{\text{Wärmedurchgang}}$ dazu bei, daß weitaus weniger Energie für den direkten Aufheizprozeß des Pulverlackes $\dot{Q}_{\text{Absorption;Lack}}$ zur Verfügung steht (hohe Wärmeleitfähigkeit metallischer Substrate). Die Summe der einzelnen pro Zeiteinheit aufzubringenden Energieanteile \dot{Q}_{Ges} entspricht also den folgenden Einzelpositionen (Gleichung 8-2):

$$\dot{Q}_{\text{Ges}} = \underbrace{\dot{Q}_{\text{Reflektor}} + \dot{Q}_{\text{Quarzmantel}} + \dot{Q}_{\text{Schutzscheibe}} + \dot{Q}_{\text{Luft}} + \dot{Q}_{\text{Streustrahlung}}}_{\dot{Q}_{\text{Verlust}}} + \dot{Q}_{\text{Wärmedurchgang}} + \dot{Q}_{\text{Lack}} + \dot{Q}_{\text{Substrat}} \quad (\text{Gl. 8-2})$$

mit $\dot{Q}_{\text{Lack}} = \dot{Q}_{\text{Absorption;Lack}} + \dot{Q}_{\text{Transmission;Lack}} + \dot{Q}_{\text{Reflexion;Lack}} \quad (\text{Gl. 8-3})$

und $\dot{Q}_{\text{Substrat}} = \dot{Q}_{\text{Absorption;Substrat}} + \dot{Q}_{\text{Reflexion;Substrat}} \quad (\text{Gl. 8-4})$

$\dot{Q}_{\text{Absorption;Lack}}$ enthält wegen der exothermen Vernetzungsreaktion während der Filmbildung neben der durch Strahlung aufgenommenen Wärmeenergie zusätzlich die bei der chemischen Reaktion freigesetzten Reaktionswärme.

Diese wird bei den nachfolgenden, für die Berechnung von Einbrennzeiten notwendigen Vorversuchen, latent berücksichtigt.

Unter der Voraussetzung, daß \dot{Q}_{Verlust} keinen Einfluß auf die Erwärmung (durch Konvektion) des Lackes nimmt und zudem der Energieverlust durch $\dot{Q}_{\text{Wärmedurchgang}}$ für dünnwandige Substrate vernachlässigbar gering ist (für dickwandige massive metallische Substrate gilt diese Vereinfachung nicht), reduziert sich die Gleichung 8-2 mit

$$\dot{Q}_{\text{Bestrahlungsstärke}} = \dot{Q}_{\text{Ges}} - \dot{Q}_{\text{Verlust}} \quad (\text{Gl. 8-5})$$

zu

$$\dot{Q}_{\text{Bestrahlungsstärke}} = \dot{Q}_{\text{Lack}} + \dot{Q}_{\text{Substrat}} \quad (\text{Gl. 8-6})$$

Mit $\dot{Q}_{\text{Bestrahlungsstärke}}$ wird die direkt an der Grenzfläche zur Lackoberfläche verfügbare (über den betrachteten Wellenlängenbereich integrierte) Strahlungsenergie bezeichnet und wird in kW/m² bzw. W/Substratfläche ($\dot{Q}_{\text{spektrale Bestrahlungsstärke}}$ in kW/m²nm) angegeben. Die meßtechnische Bestimmung dieser Energiegröße muß durch Strahlungsfeldvermessungen vorgenommen werden (vgl. Kapitel 6.4).

Die auf das Lackierobjekt auftreffende Strahlung $\dot{Q}_{\text{Bestrahlungsstärke}}$ wird mit einem Anteil $\dot{Q}_{\text{Reflexion;Lack}}$ auf oder innerhalb der Lackschicht reflektiert (dieser Strahlungsanteil geht nicht verloren, da er an der Schutzscheibe oder dem Reflektor zurück in Richtung des Substrates reflektiert wird), während der Rest in die Lackierung eindringt. Beim Durchgang durch die Lackierung wird ein weiterer Teil $\dot{Q}_{\text{Absorption;Lack}}$ in der Beschichtung absorbiert und in Wärme umgewandelt. Der Rest der Strahlung $\dot{Q}_{\text{Transmission;Lack}}$ wird bis zum Untergrund durchgelassen, um dort entweder am Substrat absorbiert $\dot{Q}_{\text{Absorption;Substrat}}$ oder durch Reflexion $\dot{Q}_{\text{Reflexion;Substrat}}$ wiederum in den Lackfilm zurückgeworfen zu werden (erneute Absorption in der Lackschicht). Hierdurch ergibt sich ein quasi durch Multireflexion homogen über die gesamte Schicht verteilter Energieeintrag.

Der Energiebedarf bzw. die Bestrahlungszeit zum Vernetzen (Erreichen der Einbrenntemperatur/Peaktemperatur) der Pulverlackschicht ist demnach von den stoffspezifischen Kenndaten des Lackes (spektrale Absorption, Transmission, Reflexion) und denen des Substrates (spektrale Reflexion) abhängig, wenn kein Energietransfer durch Wärmeübergang vom Substrat zur Beschichtung erfolgt (vgl. Gleichung 8-7).

$$\dot{Q}_{\text{Bestrahlungsstärke}} = \dot{Q}_{\text{Absorption;Lack}} + \dot{Q}_{\text{Transmission;Lack}} + \dot{Q}_{\text{Reflexion;Lack}} + \dot{Q}_{\text{Reflexion;Substrat}} \quad (\text{Gl. 8-7})$$

Ungeachtet dieses Tatbestandes besteht bislang nur die recht aufwendige Möglichkeit die Zeit bis zum Erreichen der Peaktemperatur T_{Peak} ⁵ (die Peaktemperatur ist die auf der Lackoberfläche gemessene Temperatur, bei der eine vollständige Vernetzung des Lackes vorliegt; Vernetzungsgrad kann über DSC-Analysen nachgewiesen werden) für die unterschiedlichen Pul-

⁵ Die Peaktemperatur ist für unterschiedliche Pulverlacksysteme durch $T_{\text{Peak, NIR}} = T_{\text{Objekt, Konvektion}} + 60 \text{ °C}$ festgelegt. Einbrennversuche haben diesen Zusammenhang an zahlreichen Pulverlacksystemen immer wieder bestätigt (vgl. Bild 7-20).

verlackssysteme (Polyester, Hybrid, Epoxid) durch Einbrennversuche zu ermitteln. Dies ist jedoch mit einem sehr hohen experimentellen Aufwand verknüpft, so daß die Entwicklung eines beschreibenden Modells zur Vorhersage der Einbrennzeit unter Kenntnis der stoffspezifischen Kenndaten des Lackes, des Substrates und der direkt an der Lackoberfläche angebotenen Energie (spektrale Bestrahlungsstärke) von besonderer Bedeutung ist. Spektroskopische Untersuchungen, gekoppelt mit einer mathematischen Berechnung der für die Vernetzung aufzuwendenden Strahlungsenergie (Einbrennzeit), können schon im Vorfeld für eine gezielte Optimierung der Pulverlackrezeptur (Beeinflussung der spektralen Absorption im Pulverlack) genutzt werden. Die Zeit- und Materialersparnis wird hierdurch offensichtlich.

9. Modellentwicklung für die Berechnung der Einbrennzeit von pigmentierten Pulverlack-Systemen

Die absorbierte Strahlungsenergie von pulverbeschichteten Substraten ist nach Gleichung 8-7 nicht allein von den stoffspezifischen Kenndaten des Pulverlackes (spektrale Absorption, Transmission, Reflexion) und den stoffspezifischen Kenndaten des Substrates (spektrale Reflexion), sondern auch von der spektralen Emission der Strahlungsquelle (spektrale Bestrahlungsstärke), die sich durch die Wahl der Betriebsparameter (vgl. Kapitel 6.4.4.3) ergibt, abhängig.

Die Einbrennversuche werden in einer 'offenen NIR[®]-Anlage' mit High-Burn-Emittern unter Laborbedingungen (Gasmedium = Luft; Umgebungsdruck $P_0 \approx 1$ bar; $T_{\text{Start, Strahlungsfeld}} \approx 25$ °C) in stationärer Betriebsweise (Bleche werden im Zentrum des Strahlungsfeldes eingebrannt) durchgeführt. Die Ergebnisse zeigen, daß bei einem Abstand von 100 mm zwischen Strahlungsquelle und Substrat (homogene Bestrahlungsstärkeverteilung auf der Substratoberfläche) und bei der Verwendung des Filters aus Borofloatglas günstige Einbrennbedingungen in Bezug auf die erreichbare Beschichtungsqualität vorliegen. Diese Betriebsbedingungen werden bei den weiteren Versuchsreihen beibehalten (Standardisierung), so daß die absorbierte Strahlungsenergie lediglich von dem spektralen Absorptions-, Transmissions- und Reflexionsverhalten des Lackes sowie von dem spektralen Reflexionsverhalten des Substrates abhängig ist (gilt bei der Berücksichtigung von Multireflexionseffekten an der Lack-Substrat-Grenzfläche).

Die Abbildung 9-1 wird an dieser Stelle dazu benutzt, um das Verfahren für die Berechnung der im Pulverlack absorbierten Strahlungsenergie (vgl. Abbildung 9-1c) zu erläutern.

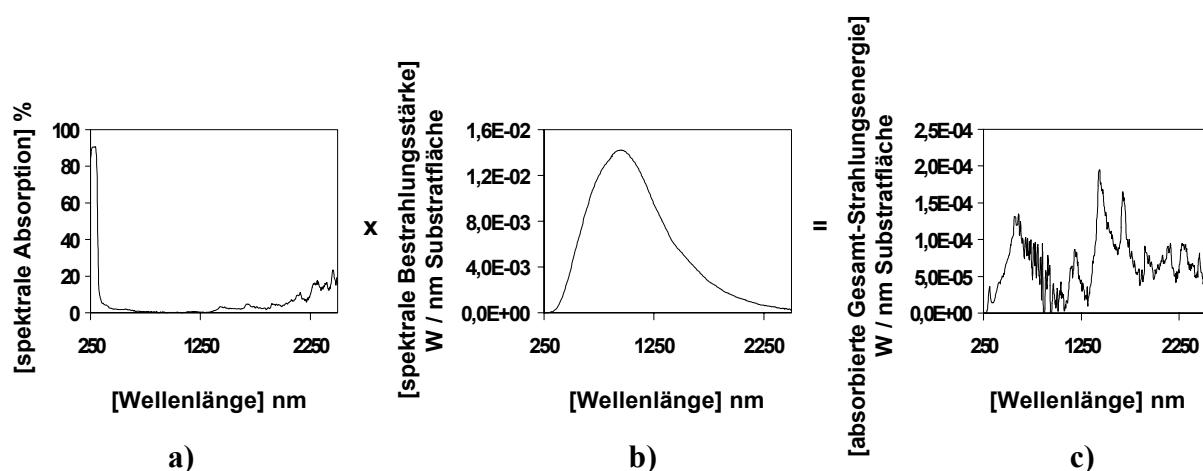


Bild 9-1 a) spektrale Absorption nach Multireflexion; b) spektrale Bestrahlungsstärke; c) Verteilung der absorbierten Gesamt-Strahlungsenergie im Pulverlack

Die spektrale Absorption eines Pulverlackes wird durch spektroskopische Untersuchungen an Freien Filmen gegebener Schichtdicke erhalten (vgl. Kapitel 7). Unter Berücksichtigung von Multireflexionseffekten an der Lack-Substrat-Grenzfläche wird die spektrale Absorption innerhalb des Lackfilmes zwangsläufig erhöht. Aus diesem Grund muß eine Korrektur der spektralen Absorption des Freien Filmes vorgenommen werden (vgl. Abbildung 9-1a).

Der Zusammenhang zwischen der spektralen Absorption des Freien Filmes (Schichtdickenabhängigkeit!) und der im Pulverlack nach n-facher Reflexion an der Lack-Substrat-Grenzfläche real vorliegenden spektralen Absorption wird durch die Gleichung 9-1 beschrieben.

$$A_{\text{Pulver;gesamt}}(\lambda) = A_{p_1}(\lambda) + A_{p_2}(\lambda) + A_{p_3}(\lambda) + A_{p_4}(\lambda) + \dots + A_{p_n}(\lambda) = \sum_{i=0}^n A_{p_{i+1}}(\lambda) \quad (\text{Gl. 9-1})$$

mit	$i = 0 \Rightarrow A_{p_1}(\lambda) = A_{p_1}(\lambda)$	(keine Reflexion am Substrat)
	$i = 1: \Rightarrow A_{p_2}(\lambda) = A_{p_1}(\lambda)T_{p_1}(\lambda)(1 - A_s(\lambda))$	
	$i = 2: \Rightarrow A_{p_3}(\lambda) = A_{p_1}(\lambda)T_{p_1}(\lambda)R_{p_1}(\lambda)(1 - A_s(\lambda))^2$	
	$i = 3: \Rightarrow A_{p_4}(\lambda) = A_{p_1}(\lambda)T_{p_1}(\lambda)R_{p_1}^2(\lambda)(1 - A_s(\lambda))^3$	
	$i = n: \Rightarrow A_{p_n}(\lambda) = A_{p_1}(\lambda)T_{p_1}(\lambda)R_{p_1}^{n-1}(\lambda)(1 - A_s(\lambda))^n$	(n-fache Reflexion am Substrat)

folgt die Gleichung 9-2.

$$A_{\text{Pulver;gesamt}}(\lambda) = \sum_{i=0}^n A_{p_{i+1}}(\lambda) = A_{p_1}(\lambda) \cdot \left[1 + \sum_{i=1}^n T_{p_1}(\lambda) \cdot R_{p_1}^{i-1}(\lambda) \cdot (1 - A_s(\lambda))^i \right] \quad (\text{Gl. 9-2})$$

mit

$A_{p_1}(\lambda)$	entspricht der gemessenen spektralen Absorption des Pulverlackes
$T_{p_1}(\lambda)$	entspricht der gemessenen spektralen Transmission des Pulverlackes
$R_{p_1}(\lambda)$	entspricht der gemessenen spektralen Reflexion des Pulverlackes
$(1 - A_s(\lambda))$	entspricht der gemessenen spektralen Reflexion am Substrat
n	entspricht der Anzahl der betrachteten Reflexionen

Die direkt an der Pulverlackoberfläche wirksame spektrale Bestrahlungsstärke $E_\lambda(\lambda)$ ist in Abbildung 9-1b dargestellt und wird durch die Gleichung 9-3 beschrieben.

$$E_\lambda(\lambda, A_s) = \sum_{i=1}^n E_\lambda[\lambda; P_i(x/y)] \quad (\text{Gl. 9-3})$$

Für die Berechnung dieser Energiegröße werden die einzelnen auf der Gesamtfläche des Lackierobjektes anliegenden spektralen Bestrahlungsstärken (vgl. Kapitel 6.4.4.2) addiert.

Wird die spektrale Bestrahlungsstärke (Gleichung 9-3) bei jeder Wellenlänge mit dem korrespondierenden Wert der spektralen Absorption des Pulverlackes (Gleichung 9-2) multipliziert (Faltung), errechnet sich die Verteilung der absorbierten Strahlungsenergie $P_\lambda(\lambda)$ (Abbildung 9-1c) für die gesamte Pulverlackoberfläche (Gleichung 9-4).

$$P_\lambda(\lambda) = A_{\text{Pulver;gesamt}}(\lambda) \cdot E_\lambda(\lambda, A_s) \quad (\text{Gl. 9-4})$$

Durch die Integration der Gleichung 9-4 in den Grenzen von 250 nm bis 2500 nm (Emissionsbereich der Strahlungsquelle mit Borofloatscheibe) wird der Absolutwert der absorbierten Gesamt-Strahlungsenergie im Pulverlack pro Sekunde Bestrahlung erhalten.

$$dP_\lambda(\lambda) = \int_{250}^{2500} \left[A_{\text{Pulver;gesamt}}(\lambda) \cdot E_\lambda(\lambda, A_s) \right] d\lambda \quad (\text{Gl. 9-5})$$

Das Integral in Gleichung 9-5 läßt sich durch die Summe dreier Integrale ausdrücken. Das erste Integral steht für die im UV-Bereich absorbierte Energie mit einer unteren Integrationsgrenze von $\lambda = 250$ nm und einer oberen von $\lambda = 390$ nm. Das zweite Integral wird für die absorbierte Energie im VIS-Bereich⁶ mit einer unteren Integrationsgrenze von $\lambda = 395$ nm und einer oberen von $\lambda = 1250$ nm und das dritte Integral für die Energie im NIR-Bereich mit einer unteren Integrationsgrenze von $\lambda = 1255$ nm und einer oberen von $\lambda = 2500$ nm definiert (vgl. Gleichung 9-6).

⁶ Die breite Absorptionsbande des anorganischen Schwarz-Pigmentes im VIS-Bereich ist sehr stark mit dem kurzwelligen NIR-Bereich vermischt. Aus diesem Grund wurden die Integrationsgrenzen für den VIS- und NIR-Bereich neu definiert.

$$\begin{aligned}
 dP_{\lambda} = & \left[\int_{250}^{390} A_{\text{Pulver;gesamt}}(\lambda) \cdot E_{\lambda}(\lambda, A_s) \right] d\lambda \\
 & + \left[\int_{395}^{1250} A_{\text{Pulver;gesamt}}(\lambda) \cdot E_{\lambda}(\lambda, A_s) \right] d\lambda \\
 & + \left[\int_{1255}^{2500} A_{\text{Pulver;gesamt}}(\lambda) \cdot E_{\lambda}(\lambda, A_s) \right] d\lambda
 \end{aligned} \tag{Gl. 9-6}$$

Mit Gleichung 9-6 steht somit eine mathematische Funktion zur Verfügung, über die die Berechnung der Energieverteilung der im Pulverlack absorbierten Gesamt-Strahlungsenergie vorgenommen werden kann. Inwieweit sich die auf die Wellenlängenbereiche entfallenen Energiebeträge auf die Vernetzungsgeschwindigkeit (Einbrennzeit) von Pulverlacken auswirken, kann nur durch den Vergleich von mindestens drei ausgewählten Standard-Pulverlacken (basierend auf dem gleichen Bindemittel-System) zum Ausdruck gebracht werden.

Auswahl der Standard-Pulverlacke

Die Auswahl der Standard-Pulverlacke (Bezeichnung: SEP 1, SEP 2, SEP 3) richtet sich dabei nach den folgenden Kriterien:

- Die Standard-Pulverlacke SEP 1 und SEP 3 müssen das Absorptionsverhalten der gesamten Farbtonpalette wiedergeben (weiß ↔ schwarz) und zudem ein in etwa identisches Absorptionsverhalten im UV- und NIR-Wellenlängenbereich aufweisen.
- Die Standard-Pulverlacke SEP1 und SEP 2 müssen ein im UV- und VIS-Bereich nahezu identisches Absorptionsverhalten und SEP 2 muß im NIR-Bereich ein im Vergleich zu SEP 1 höheres Absorptionsverhalten aufweisen (weiß ↔ weiß-modifiziert).

Die Absorptionsspektren der Standard-Pulverlacke⁷, die die oben genannten Kriterien erfüllen, sind in Abbildung 9-2 wiedergegeben. Die zugehörigen Pulverlackrezepturen sind der Tabelle 9-1 zu entnehmen.

⁷ Als Bindemittelsystem dient ein reines Epoxidsystem: Epoxidharz Araldit GT 7004; phenolischer Härter HT 3082 ES und das Verlaufsmittel Resiflow PV 88.

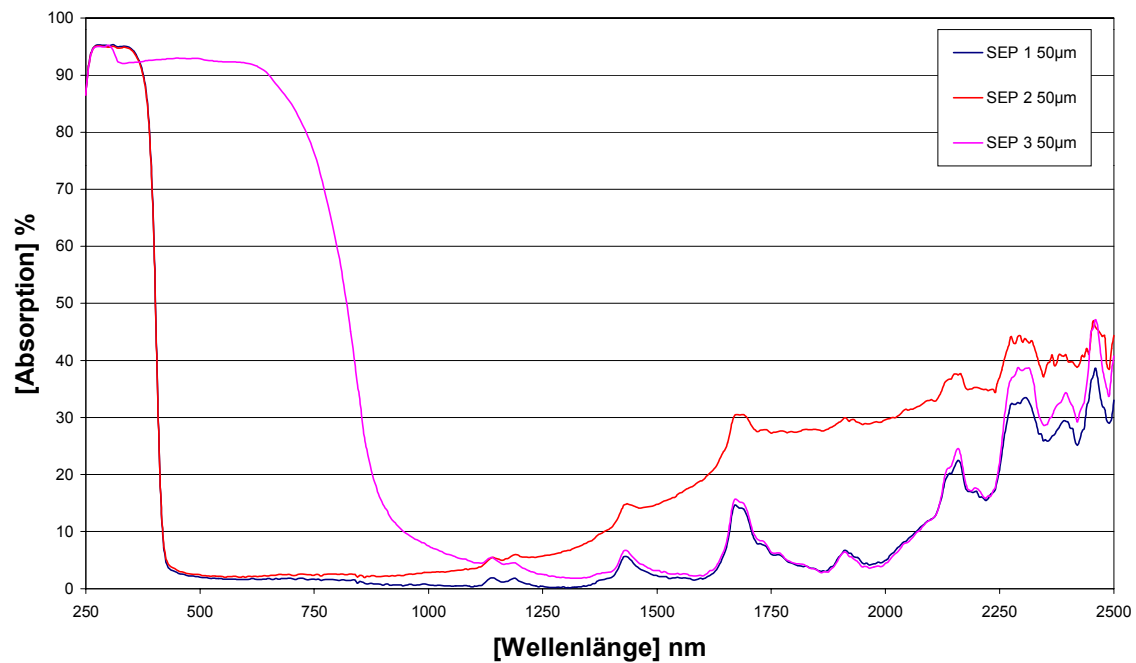


Bild 9-2 Vergleich der Absorptionsspektren der Standard-Pulverlacke SEP 1, SEP 2 und SEP 3

Tabelle 9-1 Formulierungen der Standard-Pulverlacke SEP 1, SEP 2 und SEP 3

Rohstoffe	SEP 1	SEP 2	SEP 3
Araldit® GT 7004 (Harz)	572,11 g	564,41 g	687,61 g
HT 3082 ES (Härter)	170,89 g	168,59 g	205,39 g
Resiflow PV 88 (Verlaufsmittel)	7,00 g	7,00 g	7,00 g
Ti-Pure 706 R (Weißpigment)	250 g	250 g	---
funktionelles Pigment	---	10 g	---
anorganisches Schwarzpigment	---	---	100 g

Anhand der Standard-Pulverlacke SEP 1 (weiß), SEP 2 (weiß-modifiziert) und SEP 3 (schwarz) wird die Verteilung der absorbierten Strahlungsenergie auf den UV-, VIS- und NIR-Wellenlängenbereich für jeden dieser Pulverlacke für eine Schichtdicke von 50 µm nach Gleichung 9-6 berechnet.

Berechnung der absorbierten Strahlungsenergieverteilung

Zunächst müssen die Absorptions-, Reflexions- und Transmissionsspektren der Standard-Pulverlacke an Freien Filmen für eine Schichtdicke von 50 μm und das Reflexionsspektrum des Substrates (Aluminiumblech) im Wellenlängenbereich von 250 nm – 2500 nm aufgenommen werden (Transmissions- und Reflexionsspektren siehe Anhang). Mit Hilfe der stoffspezifischen Kenndaten kann die Berechnung der absorbierten Strahlungsenergie im Pulverlack für eine n-fache Reflexion an der Lack-Substrat-Grenzfläche (Gl. 9-1 bzw. 9-2) erfolgen. Die Berechnung der Absorptionsterme nach Gleichung 9-1 bzw. Gleichung 9-2 wird nach dem 5. Glied der Reihe abgebrochen, da die höheren Absorptionsterme ($i > 5$) zu keiner signifikanten Veränderung der Gesamtaborption führen ($< 1,48\%$). Durch die anschließende Faltung der spektralen Absorption der Pulverlacke mit der spektralen Bestrahlungsstärke (bezogen auf eine Substratfläche von 155 mm x 75 mm) errechnet sich die absorbierte Strahlungsenergieverteilung $P_\lambda(\lambda)$ der Pulverlacke (Abbildung 9-2).

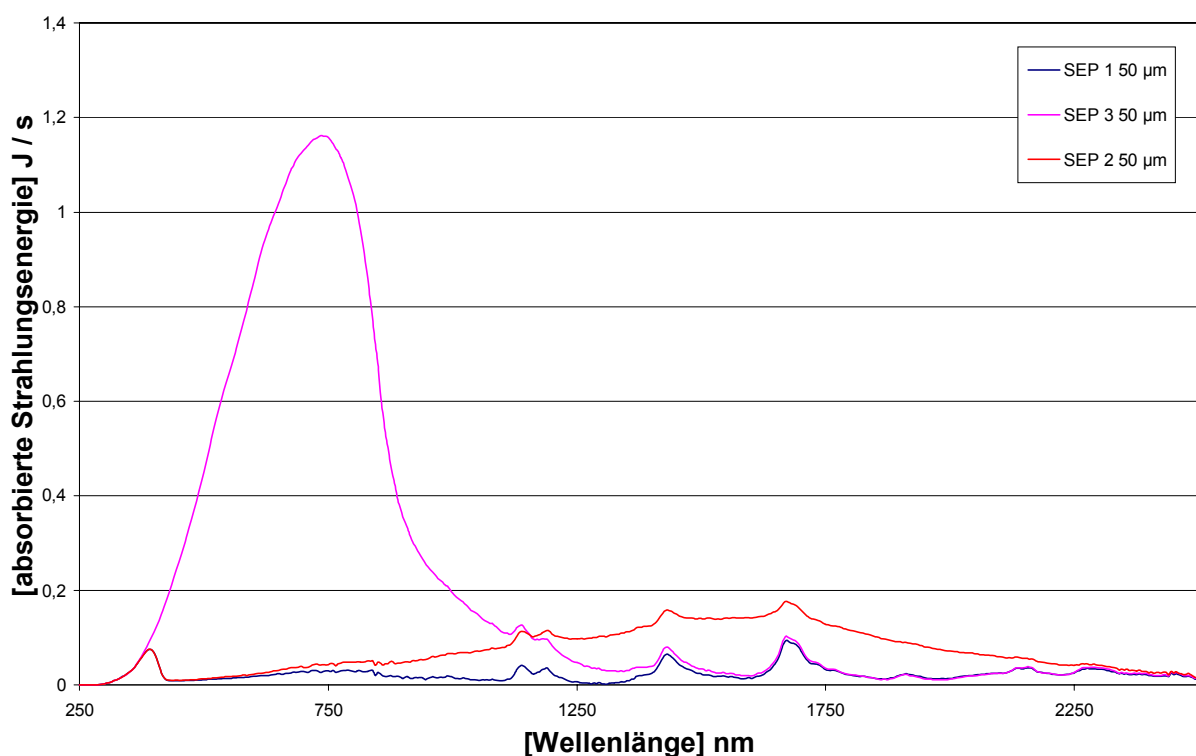


Bild 9-2 Verteilung der absorbierten Strahlungsenergie von unterschiedlich pigmentierten Epoxid-Pulverlacken (SEP 1 weiß; SEP 2 weiß-modifiziert; SEP 3 schwarz) bei einer Schichtdicke von 50 μm

Durch die Bestimmung der Fläche unterhalb der Kurven mittels Integration nach Gleichung 9-6 wird die Verteilung der absorbierten Gesamt-Strahlungsenergie auf die Wellenlängenbereiche errechnet. Für die Pulverlacke SEP 1, SEP 2 und SEP 3 ergeben sich dabei die in Tabelle 9-1 aufgelisteten Energiewerte.

Tabelle 9-2 Berechnete absorbierte Energiewerte für die Pulverlackproben SEP 1, SEP 2 und SEP 3

Pulverlack- bezeichnung	Energie im UV-Bereich [J/s]	Energie im VIS-Bereich [J/s]	Energie im NIR-Bereich [J/s]	Summe [J/s]
SEP1	3,10	17,15	31,91	52,16
SEP2	3,08	44,71	113,92	161,71
SEP3	3,15	430,53	32,05	465,73

Bei dem Vergleich der Energiewerte für den weißpigmentierten Pulverlack SEP 1 und dem schwarzpigmentierten Pulverlack SEP 3 wird ein gravierender Energieunterschied im VIS-Bereich festgestellt, während für den UV- und NIR-Bereich nahezu identische Energiewerte vorliegen. Der prozentuale Gewinn an absorbierte Strahlungsenergie für SEP 3 gegenüber SEP 1 liegt bei einem Wert von 2510 %.

Werden im Weiteren die Energiewerte für SEP 1 und SEP 2 miteinander verglichen, so treten sowohl im VIS- als auch im NIR-Bereich Energiegewinne zugunsten von SEP 2 auf (VIS-Bereich: 260 %; NIR-Bereich: 357 %).

Der Energiegewinn, hervorgerufen durch die gezielte Veränderung der spektralen Absorption im VIS- und/oder NIR-Bereich, muß zwangsläufig zu einer Verkürzung der Einbrennzeit für SEP 2 und SEP 3 gegenüber SEP 1 führen. Zur Überprüfung dieser Aussage werden die Vernetzungszeiten für alle drei Pulverlacke durch Einbrennversuche experimentell bestimmt.

Beschichtung der Probebleche

Mit Hilfe einer elektrostatischen Handsprühpistole (IPW Gema Opti Tronic Typ CG 02) mit Außenaufladung wird das Pulver auf frisch gereinigte Aluminiumbleche (10 Bleche pro Einbrennversuch) aufgetragen. Dabei werden die Bleche bei 70 kV Hochspannung mit eineinhalb Kreuzgängen bis zur gewünschten Schichtdicke beschichtet (Zerstäuberluft 3,0 bar; Förderluft 1,5 bar; Stromstärke 35 μ A). Da die spektroskopischen Untersuchungen anhand von „Freien Filmen“ mit Schichtdicken von $50 \pm 5 \mu\text{m}$ durchgeführt wurden, sollten auch die Probebleche

nach vollständiger Vernetzung eine innerhalb dieser Toleranz liegende Schichtdicke aufweisen. Um dies bereits vor Beginn der Einbrennversuche⁸ zu gewährleisten, werden drei der frisch beschichteten Bleche in einem Konvektionsofen eingebrannt und im Anschluß auf deren Schichtdicke bzw. deren Schichtdickenschwankungen untersucht.

Die Schichtdickenschwankung der für die Bestimmung der Einbrennzeit vorgesehenen Bleche liegt bei $\pm 4 \mu\text{m}$, bei einer durchschnittlichen Schichtdicke von $51 \mu\text{m}$.

Bestimmung der Einbrennzeit

Die im Zentrum des Strahlungsfeldes positionierten Probebleche werden von der Strahlungsquelle unter Variation der Bestrahlungszeit [Zeitintervall 0,25 s], die am Steuergerät der NIR[®]-Anlage über eine Zeitschaltuhr für jede Versuchsreihe vorgegeben wird, eingebrannt. Um den Vernetzungszustand des Pulverlackes „einzufrieren“, werden die Bleche direkt nach der Bestrahlung auf einer Kühlvorrichtung auf Raumtemperatur abgekühlt. Durch DSC-Analysen (Differential-Scanning-Calometrie) werden die Reaktionsenthalpien des bestrahlten und unbestrahlten Pulverlackes bestimmt. Unter der Berücksichtigung einer Versuchszeit von mindestens 80 min je Probeblech wird deutlich, daß die Bestimmung der Reaktionsenthalpie relativ zeitintensiv ist. Zur Sicherung der Analysenergebnisse sind weiterhin Vergleichsmessungen erforderlich. Die Ergebnisse gelten als akzeptabel, wenn die Meß- und die Vergleichswerte (Reproduktion) nicht mehr als 5 % voneinander abweichen. Treten größere Abweichungen auf, müssen die Versuche wiederholt werden.

Die Berechnung des Umsatzes $\eta(t)$ der chemische reaktiven Gruppen wird durch die Gleichung 9-7 für jede Bestrahlungszeit vorgenommen.

$$\eta(t) = 1 - \frac{\overline{\Delta_r H} \text{ des bestrahlten Pulverlackes}}{\overline{\Delta_r H} \text{ des unvernetzten Pulverlackes}} \cdot 100 \% \quad (\text{Gl. 9-7})$$

Aus den Umsatz-Zeit-Diagrammen (Abbildung 9-3) wird die Einbrennzeit der Pulverlacke für einen Vernetzungsgrad von 97 % bestimmt⁹.

⁸ Bei den Einbrennversuchen (Filmbildung) werden Übergangszustände durchlaufen, bei denen die Nivellierung der Oberfläche noch nicht komplett abgeschlossen ist; höhere Schichtdicken sind die Folge.

⁹ Bei einem Vernetzungsgrad oberhalb von 97 % treten erstmals Verbrennungserscheinungen an der Oberfläche der Beschichtung auf, die zur Verschlechterung der optischen- und mechanisch-technologischen Eigenschaften führen.

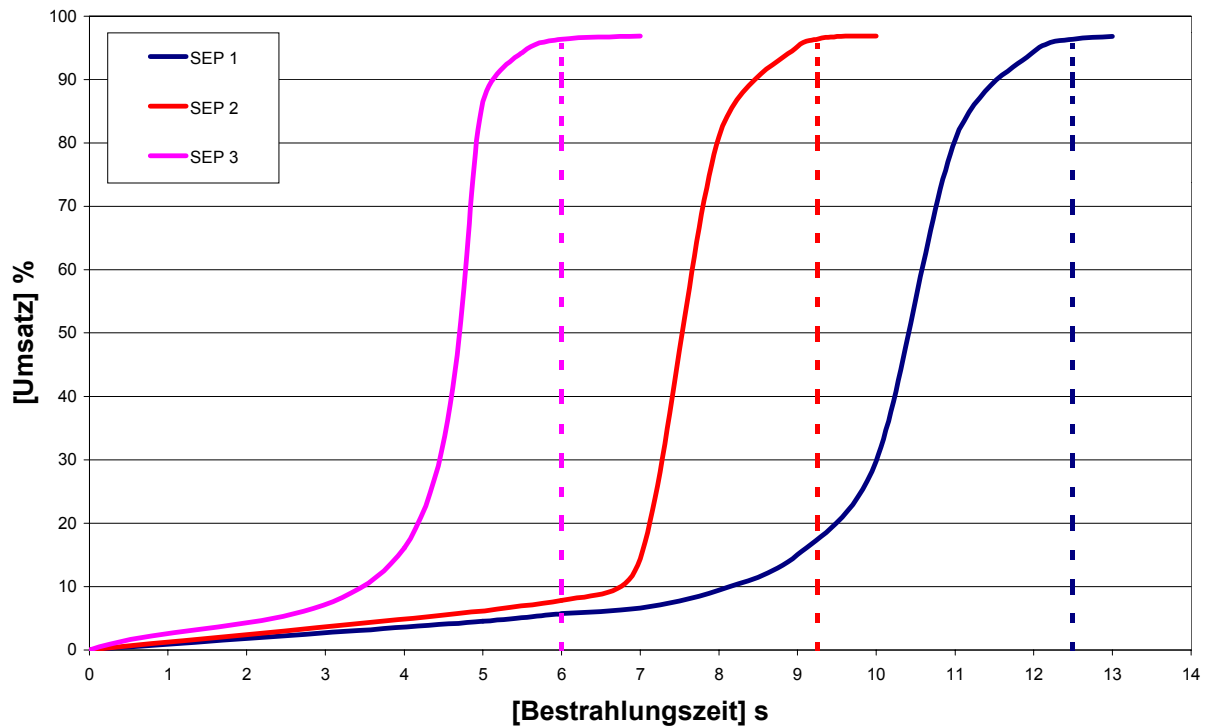


Bild 9-3 Vergleich der Umsatz-Zeit-Diagramme für die Pulverlacke SEP 1, SEP 2 und SEP 3; Bestimmung der Einbrennzeiten für einen Vernetzungsgrad von 97 %

In der Tabelle 9-3 sind die experimentell ermittelten Einbrennzeiten und die berechneten absorbierte Energiewerte der Pulverlackproben SEP 1, SEP 2 und SEP 3 aufgelistet.

Tabelle 9-3 Experimentell ermittelte Einbrennzeiten und berechnete absorbierte Energiewerte der Pulverlackproben SEP 1, SEP 2 und SEP 3

Pulverlack-bezeichnung	Energie (UV-Bereich) [J/s]	Energie (VIS-Bereich) [J/s]	Energie (NIR-Bereich) [J/s]	Einbrennzeiten [s]
SEP1	3,10	17,15	31,91	12,50
SEP2	3,08	44,71	113,92	9,25
SEP3	3,15	430,53	32,05	6,00

Schlußfolgerung

Bereits bei dem Vergleich der Energiewerte für die Pulverlacke SEP 1 und SEP 3 wurde darauf hingewiesen, daß durch den Energiegewinn von SEP 3 gegenüber SEP 1 im VIS-Bereich (die Energiewerte im UV- und NIR-Bereich sind nahezu identisch) eine Verkürzung der Einbrennzeit resultieren sollte. Tatsächlich führt die Energiedifferenz [Δ_{VIS} (SEP 3 – SEP 1)] von

413,38 J/s zu einer Verkürzung der Einbrennzeit um 6,5 s. Mit Hilfe der Energiedifferenz und der Differenz aus den explizit bestimmten Einbrennzeiten kann im weiteren ein Energiewert berechnet werden, der bezogen auf den VIS-Bereich zu einer Verkürzung der Einbrennzeit (im Vergleich zu SEP 1) um 1 s führt. Der Wert liegt für den VIS-Bereich bei etwa 63,60 Joule (entspricht dem Quotienten aus: $413,38 / 6,5$).

Die Bestimmung des Energiewertes für den VIS-Bereich kann in ähnlicher Weise für den NIR-Bereich, der ebenfalls zu einer Verkürzung der Einbrennzeit (auch hier muß der Vergleich zu SEP 1 gezogen werden) um 1 s führt, durchgeführt werden. Dieser Wert wird durch den Vergleich der Energiewerte der Pulverlacke SEP 1 und SEP 2 berechnet.

Bei dem Energievergleich für die Pulverlacke SEP 1 und SEP 2 tritt neben dem Energieunterschied im VIS-Bereich auch ein Energieunterschied im NIR-Bereich auf. Diese Energieunterschiede führen zu einer Verkürzung der Einbrennzeit von SEP 2 gegenüber SEP 1 um 3,25 s. Die Energiedifferenz von SEP 2 und SEP 1 im VIS-Bereich liegt bei einem Wert von 27,56 J/s. Dieser Energiegewinn führt also zu einer Verkürzung der Einbrennzeit von 0,43 s (entspricht dem Quotienten aus: $27,56 / 63,60$). Damit entfällt auf die Energiedifferenz im NIR-Bereich (82,01 J/s) eine Restzeit von 2,82 s. Mit einem Wert von 29,08 J im NIR-Bereich wird also ebenfalls eine Verkürzung der Einbrennzeit um 1 s erreicht.

Die Energiewerte, die demnach im VIS- bzw. im NIR-Bereich zu einer Verkürzung der Einbrennzeit des Pulverlackes um 1 s führen, sind der Übersicht halber in Tabelle 9-4 aufgelistet.

Tabelle 9-4 Übersicht der Energiewerte, die zu einer Verkürzung der Einbrennzeit eines Pulverlackes von 1 s im VIS- bzw. im NIR-Bereich führen

	VIS-Bereich	NIR-Bereich
Energie [J]	63,60	29,08

Demnach hat, im Hinblick auf eine Verkürzung der Einbrennzeit des Pulverlackes, der im NIR-Bereich absorbierte Energieanteil einen in etwa doppelt so hohen Einfluß auf die Vernetzungsgeschwindigkeit, wie derjenige im VIS-Bereich.

Simulation der Einbrennzeiten mit dem entwickelten Modell

Mit Hilfe des entwickelten Modells und der berechneten Energiewerte aus Tabelle 9-4 werden nun die Einbrennzeiten von weiteren Pulverlacken (gleiches Bindemittel, aber unterschiedliche Pigmentierung bzw. Füllstoffgehalt) berechnet. Die Pulverlackformulierungen sind der Tabelle 9-5 zu entnehmen.

Tabelle 9-5 Formulierungen der Standard-Pulverlacke SEP 1, SEP 4 und SEP 5

Rohstoffe	SEP1 (weiß)	SEP4 (weiß-modifiziert)	SEP5 (grau)
Araldit® GT 7004 (Harz)	572,11 g	519,67 g	556,71 g
HT 3082 ES (Härter)	170,89 g	155,23 g	166,29 g
Resiflow PV 88 (Verlaufsmittel)	7,00 g	7,00 g	7,00 g
Ti-Pure 706 R (Weißpigment)	250 g	250 g	250 g
funktionelles Pigment	---	10 g	---
anorganisches Schwarzpigment	---	---	20 g
Talkum TWS 60 (Füllstoff)	---	58,10	---

Für die Pulverlacke SEP 4 und SEP 5 müssen zunächst die Absorptions-, Transmissions- und Reflexionsspektren an Freien Filmen für eine Schichtdicke von 50 µm durch spektroskopische Untersuchungen im Wellenlängenbereich von 250 nm – 2500 nm bestimmt werden.

Auf eine spektroskopische Bestimmung des Substrates kann an dieser Stelle verzichtet werden, da für die Simulation ein Aluminiumsubstrat, von dem das Reflexionsspektrum schon bekannt ist, verwendet werden soll (siehe Anhang). Mit Hilfe der stoffspezifischen Kenndaten wird die Berechnung der absorbierten spektralen Strahlungsenergie durchgeführt (vgl. Abbildung 9-4). Hierbei wird analog dem Verfahren, das bereits auf SEP 1, SEP 2 und SEP 3 angewendet wurde, vorgegangen.

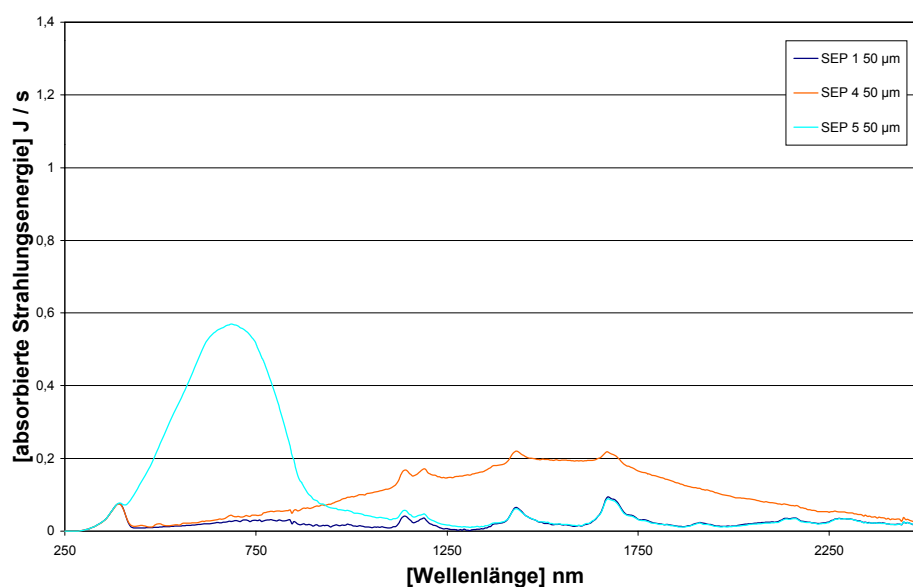


Bild 9-4 Verteilung der absorbierten Strahlungsenergie der Pulverlacke SEP 1, SEP 4 und SEP 5 bei einer Schichtdicke von 50 µm

Durch die Integration der Fläche unterhalb der Kurven nach Gleichung 9-6 wird die Verteilung der absorbierten Gesamt-Strahlungsenergie auf die Wellenlängenbereiche errechnet. Für die Pulverlacke SEP 1, SEP 4 und SEP 5 ergeben sich dabei die in Tabelle 9-6 aufgelisteten Energiewerte.

Tabelle 9-6 Berechnete absorbierte Energiewerte der Pulverlackproben SEP 1, SEP 4 und SEP 5

Pulverlack-bezeichnung	Energie (UV-Bereich) [J/s]	Energie (VIS-Bereich) [J/s]	Energie (NIR-Bereich) [J/s]	Einbrennzeiten [s]
SEP1	3,10	17,15	31,91	12,50
SEP4	3,05	59,90	152,85	---
SEP5	3,12	191,39	31,77	---

Durch die Berechnung der Energiedifferenzen (Δ_{VIS} und Δ_{NIR} zwischen SEP 4 \leftrightarrow SEP 1 und Δ_{VIS} zwischen SEP 5 \leftrightarrow SEP 1 vgl. Tabelle 9-7) und unter Verwendung der in Tabelle 9-4 bestimmten Energiewerte (die zu einer Verkürzung der Einbrennzeit eines Pulverlackes von 1 s im VIS- bzw. im NIR-Bereich führen) werden die Einbrennzeiten für SEP 4 bzw. SEP 5 zu 9,76 s bzw. 8,02 s berechnet.

Tabelle 9-7 Energiedifferenzen Δ_{VIS} und Δ_{NIR}

	$\Delta_{\text{VIS}}(\text{SEP 4} - \text{SEP 1})$	$\Delta_{\text{NIR}}(\text{SEP 4} - \text{SEP 1})$	$\Delta_{\text{VIS}}(\text{SEP 5} - \text{SEP 1})$
Energie [J / s]	42,75	120,94	174,24

Bestimmung der realen Einbrennzeiten

Im Anschluß an die Berechnung der Einbrennzeiten für die Pulverlacke SEP 4 und SEP 5 wurden Probebleche beschichtet und unter Variation der Bestrahlungszeit mit der Strahlungsquelle eingebrannt. Durch DSC-Analysen (Differential-Scanning-Calometrie) werden die Reaktionsenthalpien des bestrahlten und unbestrahlten Pulverlackes bestimmt und gemäß Gleichung 9-7 der Umsatz für jede Bestrahlungszeit berechnet. In Abbildung 9-5 sind die Umsatz-Zeit-Diagramme für die Pulverlacke SEP 4 und SEP 5 dargestellt.

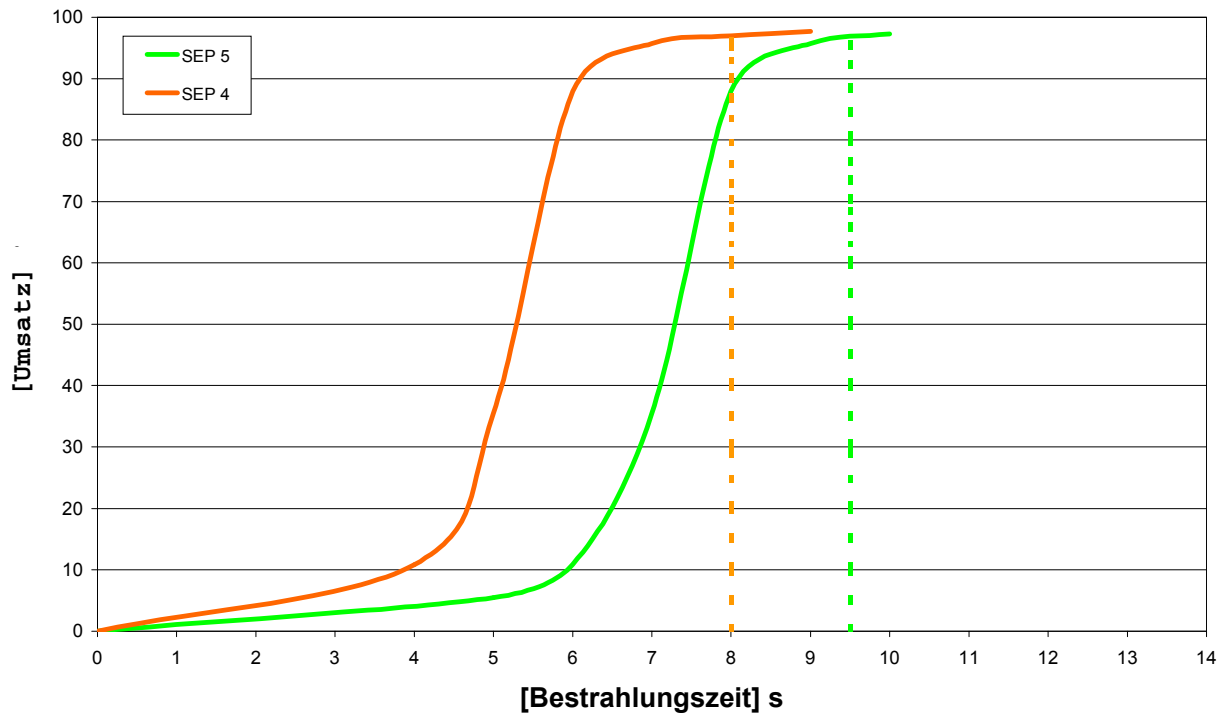


Bild 9-5 Umsatz-Zeit-Diagramme für die Pulverlacke SEP 4 und SEP 5;
Bestimmung der Einbrennzeiten für einen Vernetzungsgrad von 97 %

Auch hier wurden die Einbrennzeiten für einen Vernetzungsgrad von 97 % bestimmt. Für den Pulverlack SEP 4 ergibt sich eine Vernetzungszeit von 8,00 s und für SEP 5 eine von 9,50 s. Die prozentuale Abweichung der berechneten bzw. der gemessenen Einbrennzeiten beträgt für SEP 4 bzw. für SEP 5 4,13 % bzw. 2,74 %.

In der Tabelle 9-8 sind die berechneten und realen Einbrennzeiten und deren prozentuale Abweichung noch einmal gegenübergestellt.

Tabelle 9-8 Vergleich der Simulationsergebnisse mit den realen Einbrennergebnissen

	SEP 5	SEP 4
Einbrennzeit (bestimmt)	9,50 s	8,00 s
Einbrennzeit (berechnet)	9,76 s	7,67 s
prozentuale Abweichung	2,74 %	4,13 %

Die Kenntnis über das spektrale Absorptions-, Transmissions- und Reflexionsverhalten von Pulverlacken und Substraten sowie der Bestrahlungsstärke der Strahlungsquelle ist für die Vorhersage bzw. Berechnung der Einbrennzeit eines Pulverlackes von großer Bedeutung.

Da für die direkte Berechnung der Einbrennzeit von Pulverlacken derzeit keine analytischen Meßinstrumente zur Verfügung stehen, muß dieser Part mit Hilfe eines Modells beschrieben werden.

Unter einem Modell ist in diesem Fall eine mathematische Funktion zu verstehen, mit deren Hilfe die Einbrennzeit von reaktiven Pulverlacksystemen berechnet werden kann.

Mit Hilfe des neu entwickelten Modells und der dazugehörigen Auswertungssoftware können befriedigende Simulationsergebnisse erhalten werden.

Bevor jedoch mit einer Simulation der Einbrennzeit begonnen werden kann, müssen anhand von Standard-Pulverlacken (bezogen auf ein Bindemittel-System!), deren Rezeptierungen durch bestimmte Kriterien bezüglich der Absorptionseigenschaften festgelegt wurden, Energiewerte für die Bereiche des VIS- und NIR-Wellenlängenbereichs berechnet werden, die aus energetischer Sicht gesehen zu einer Verkürzung der Einbrennzeit von 1 s führen. Diese Energiewertberechnung kann durch den Vergleich experimentell bestimmter Einbrennzeiten und der berechneten absorbierten Strahlungsenergieverteilung der Standard-Pulverlacke erfolgen.

Stehen die Energiewerte für ein Pulverlacksystem zur Verfügung kann die Einbrennzeit für einen beliebigen Pulverlack (Bindemittelsystem muß das gleiche sein) berechnet und im Vorfeld Optimierungsmaßnahmen in Richtung der Pulverlackrezeptur vorgenommen werden.

10. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Dissertation wurden grundlegende Untersuchungen bezüglich der Härtung von Pulverlacken mit NIR-Strahlung durchgeführt. Der Einfluß der erreichbaren Beschichtungsqualität wurde anhand verschiedener Verfahrensparameter untersucht und durch Einbrennversuche quantifiziert.

Um Aussagen über die realen spektralen Bestrahlungsstärken direkt am beschichteten Werkstück zu erhalten, wurden umfangreiche Strahlungsfeldvermessungen an einem mit High-Burn-Emittern bestückten Modul durchgeführt. In den Versuchsreihen wurde sowohl der Einfluß des Abstandes zwischen Strahlungsquelle und Strahlungsaufnehmer als auch der Einfluß verschiedener Schutzscheiben untersucht.

Unter Berechnungen unter Zuhilfenahme des Planckschen Strahlungssatzes konnte die Bestrahlungsstärke auch für ein mit Normal- bzw. Super-Burn-Emitter bestücktes Modul für unterschiedliche Abstände und Schutzscheiben erzeugt werden.

Danach folgten Einbrennversuche an diversen Pulverlacken, wobei der Abstand, der Emittertyp und die Schutzscheibe variiert wurden. Dabei stand bei diesen Versuchsreihen eindeutig der Einfluß der Schutzscheiben und der Bestrahlungsstärke hinsichtlich der erzielbaren Beschichtungsqualität im Vordergrund.

Während bei den Schutzscheiben aus Quarz und Robax unabhängig vom Abstand (Bestrahlungsstärke) und Emittertyp gravierende Mängel in Richtung der Beschichtungsqualität auftraten, konnten diese durch die Schutzscheibe aus Borofloat beseitigt werden. Der Borofloatfilter wurde daher als optimale Standardschutzscheibe für alle weiteren Einbrennversuche ausgewählt.

Durch den Einsatz eines Doppelstrahlspektrometers mit Integrationskugel steht ein geeignetes analytisches Meßinstrument zur Verfügung, mit dem über die Aufnahme eines qualitativen Übersichtsspektrums hinaus die quantitative Bestimmung des Absorptions-, Transmissions- und Reflexionsverhaltens (stoffspezifische Kenndaten) von Beschichtungsstoffen und Substraten vorgenommen werden kann.

Um die stoffspezifischen Kenndaten der Bindemittel (Harze, Härter) zu charakterisieren wurden umfangreiche spektroskopische Untersuchungen an Freien Filmen durchgeführt. Anhand der Ergebnisse konnte festgestellt werden, daß trotz der unterschiedlichen chemischen Eigenschaften innerhalb einer Stoffklasse keine Unterschiede hinsichtlich der stoffspezifischen Kenndaten zu erkennen sind.

Anhand eines binären thermoreaktiven Stoffgemisches (Epoxidharz / phenolischer Härter) wurde durch den Vergleich berechneter und gemessener Absorptionsspektren gezeigt, daß sich die Einzelkomponenten wegen innerer Streuung keinesfalls additiv verhalten.

In weiteren Versuchsreihen wurden unterschiedliche Füllstoffe mit unterschiedlichem prozentualem Gewichtsanteil eingesetzt und in ein Master-Batch (Pulverklarlack) eingearbeitet. Auch hier wurden spektroskopische Untersuchungen an Freien Filmen durchgeführt, um deren unterschiedlichen Einfluß auf das Absorptionsverhalten im Vergleich zum Pulverklarlack zu charakterisieren. Anhand der Spektren konnte gezeigt werden, daß die meisten Füllstoffe einen positiven Effekt (Erhöhung der Absorption) zeigen, der durch die zeitliche Verfolgung der Oberflächentemperatur während des Einbrennvorgangs eindrucksvoll bestätigt werden konnte. Mit Talkum TWS 60, Talkum TWS 40, Zinndioxid, Aluminiumoxid MDS-6 und Talkum FM-325 stehen (in dieser Reihenfolge) demnach einige vielversprechende Füllstoffe zur Verfügung, mit denen das spektrale Absorptionsverhalten von Pulverlackbeschichtungen gezielt gesteuert werden kann.

In abschließenden Versuchsreihen wurden unterschiedliche Farbpigmente, deren prozentualer Gewichtsanteil variiert wurde, in einen Master-Batch eingearbeitet, um auch hier den Einfluß auf das Absorptionsverhalten zu untersuchen. Der farbtionspezifische Einfluß im VIS-Bereich konnte für alle Pigmente anhand der Absorptionsspektren dargelegt werden. Mit Ruß Printex 300 und dem funktionellen Pigment stehen aber auch Materialien zur Verfügung, mit denen das Absorptionsverhalten im NIR-Bereich gezielt beeinflusst werden kann.

Die Kenntnis über das spektrale Absorptions-, Transmissions- und Reflexionsverhalten von Pulverlacken und Substraten sowie der Bestrahlungsstärke der Strahlungsquelle ist für die Vorhersage bzw. Berechnung der Einbrennzeit eines Pulverlackes von großer Bedeutung.

Da für die direkte Berechnung der Einbrennzeit von Pulverlacken derzeit keine analytischen Meßinstrumente zur Verfügung stehen, muß dieser Part mit Hilfe eines Modells beschrieben werden. Mit Hilfe des neu entwickelten Modells und der dazugehörigen Auswertungssoftware können befriedigende Simulationsergebnisse erhalten werden.

11. Ausblick

Durch den Einsatz von geeigneten Absorbern soll das spektrale Absorptionsverhalten von Pulverlacken gezielt beeinflusst und somit der Einbrennprozeß weiterhin verkürzt werden. Durch handelsübliche Füllstoffe wie Talkum TWS 60, Talkum TWS 40, Talkum FM-325, Zinndioxid und Aluminiumoxid MDS-6 sowie Pigmente wie Ruß Printex 300 und funktionellen Pigmenten kann dies schon jetzt erreicht werden. Die genannten Substanzen sind aber, infolge ihrer Farbigkeit, entweder nur in geringen Konzentrationen oder in dunkel pigmentierten Pulverlacken zu verwenden. In den nachfolgenden Forschungsarbeiten müssen daher transparente NIR-Absorber entwickelt und zum Einsatz gebracht werden, um einen universellen Einsatz für alle Farbtöne zu gewährleisten. Zudem sollte darauf geachtet werden, daß die c-m-t-Eigenschaften der Beschichtung durch diese Absorber nicht negativ beeinflusst werden.

Die Ergebnisse der NIR[®]-Technologie stimmen äußerst optimistisch. Erste Anwendungsgebiete dieser Hochgeschwindigkeitshärtungstechnologie beispielsweise im Coil-Coating-Bereich oder im Bereich der Ölfilter-, Gasfedern-, und Sandwich-Plattenbeschichtung sind in Planung oder bereits erfolgreich umgesetzt worden.

Um das Anwendungsfeld auch auf temperatursensible Substrate, wie Holz und Kunststoff, auszudehnen sind umfangreiche Grundlagenforschungen auf diesem Gebiet durchzuführen.

Das Strahlungsfeld ist in der jetzigen Form zu inhomogen. Infolge dieser Inhomogenität kann, zur Gewährleistung einer homogenen Oberflächenqualität, nur eine begrenzte Strahlungsfläche für den Einbrennprozeß genutzt werden. Durch den gezielten Einsatz von neuen Reflektorsystemen oder der Variation der Strahleranordnung kann ein homogeneres Strahlungsfeld erzeugt werden. Simulationsprogramme und On-Line Meßsysteme können hierbei zur schnellen Problemlösung eingesetzt werden.

12. Anhang

12.1 Geräteübersicht

DSC

Meßgerät:	Mettler TA 8000
Aufheizrate:	10 K min ⁻¹
Einwaage:	10 - 20 mg
Meßmethode: dynamisch	Segment 1: -20 °C – 80 °C Heizrate: 10 K min ⁻¹ Segment 2: 80 °C – -20 °C Heizrate: - 40 K min ⁻¹ Segment 3: -20 °C – 240 °C Heizrate: 10 K min ⁻¹ Segment 4: 240 °C – -20 °C Heizrate: - 40 K min ⁻¹ Segment 5: -20 °C – 240 °C Heizrate: 10 K min ⁻¹
Zubehör:	a) Tiegelschließapparat b) Aluminium-Tiegel, 40 µl, mit Zentriernocken

Bildanalyse

Bildverarbeitungssystem	Lucia M, Version 3.5.1 der Fa. Nikon
Kamera	Sony CCD/ RGB
Mikroskop	Nikon Labophot- 2

Partikelanalyse

Meßgerät	Sympatec Helos/ Rodos 12 KA/ LA
Meßsystem	Trockendispersierung
Meßmethode	Laserbeugung

Strahlungsfelderzeugung

Modultyp:	MPP-480-10-SBB-1-S-S-MLL-Q-G2-PG der Fa. Adphos (NIR [®] -Testing Facility)
Strahlertypen:	Normal-Burn-/ High-Burn-/Super-Burn-Emitter der Fa. Radium

Extruder

Extrudertyp:	ZSK 25 der Fa. Werner und Pfleiderer
--------------	--------------------------------------

Mühle

Mühlentyp:	Stiftmühle Alpine 100 UPZ
Drehzahl:	8000 U min ⁻¹

Handsprühpistole

Gerätetyp:	Super-Corona IPW Gema Opti Tronic CG 02
Stromstärke:	35 µA
Spannung:	70 kV
Förderluft:	1,5 bar
Zerstäuberluft:	3,0 bar

Strahlungsfeldfeldvermessung

Cosinus-Diffusor	Fa. Gigahertz-Optic, Modell Radin
Rechner (Meßwerterfassung)	486 / 66 MHz 16MB Arbeitsspeicher 540 MB Festplatte 3 COM Netzwerkkarte
Rechner (Auswertung)	Pentium 120 MHz 96 MB Arbeitsspeicher 15 GB Festplatte 3 COM Netzwerkkarte
Transferstandard Zubehör:	CL 6-34202 der Fa. Gigahertz-Optic a) Halterung b) Lichtwellenleiter 1,5 m
Doppelmonochromator Meßzelle: Meßbereich: Einfachmonochromator Meßzelle (variabel):	Fa. Gigahertz-Optic Photomultiplier 250 nm – 800 nm a) Siliziumzelle Meßbereich: 600 nm – 1200 nm b) InGaAs-Zelle Meßbereich: 800 nm – 1800 nm c) Bleisulfidzelle (gekühlt) Meßbereich: 1500 nm – 2500 nm

Siebmaschine

Gerätetyp	Fa. Retsch, Typ EML Nr.5984
Zubehör:	Analysensiebe Maschenbreite 90 µm / 125 µm

Spektroskopie

Doppelstrahlspektrometer	Lambda 900 UV/VIS/NIR mit 150 mm Integrationskugel
Spektrenaufnahme:	alle 33 ms ⁻¹
Meßzeit pro Wellenlänge:	1 min
Zubehör:	a) Probenhalterung (Center-Mount-Position) b) bikonvexe Linsen (Fokuslänge: 75/100 mm)

12.2 Spektren

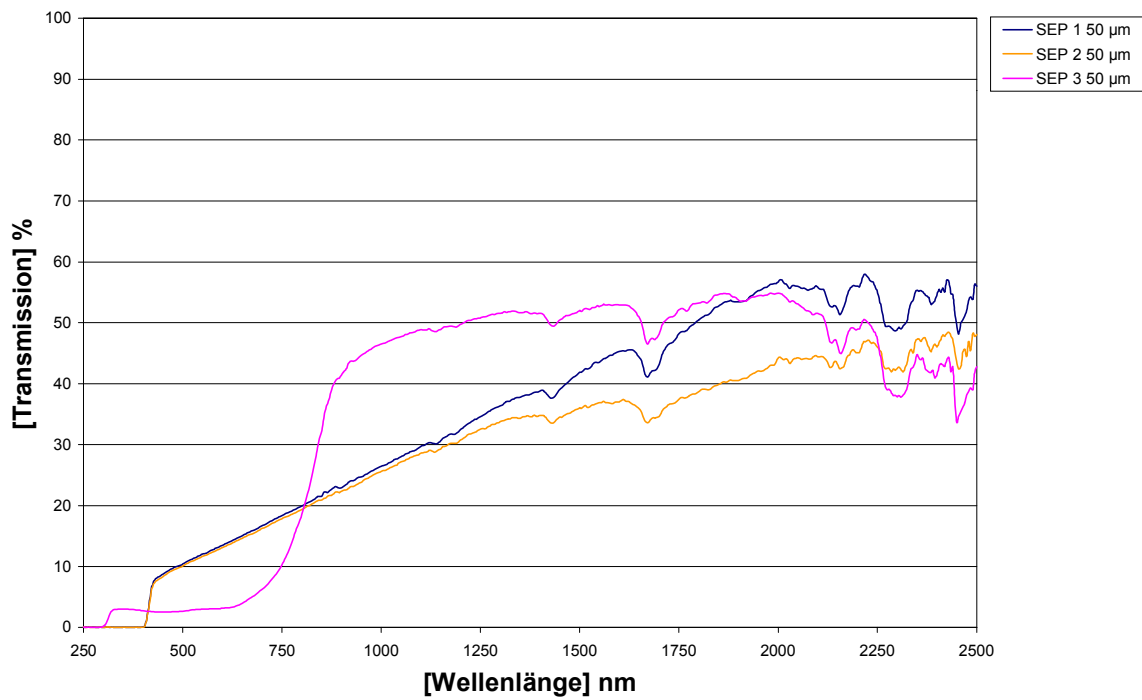


Bild 12-1 Transmissionsspektren der Standard-Pulverlacke SEP 1, SEP 2 und SEP 3

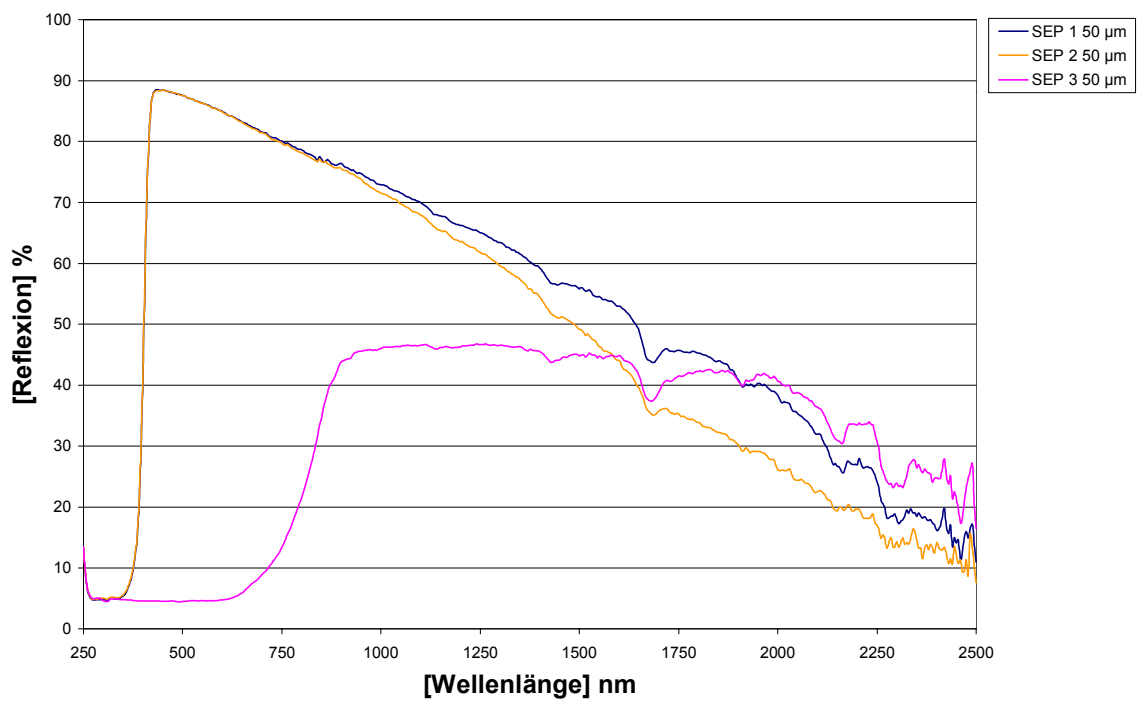


Bild 12-2 Reflexionsspektren der Standard-Pulverlacke SEP 1, SEP 2 und SEP 3

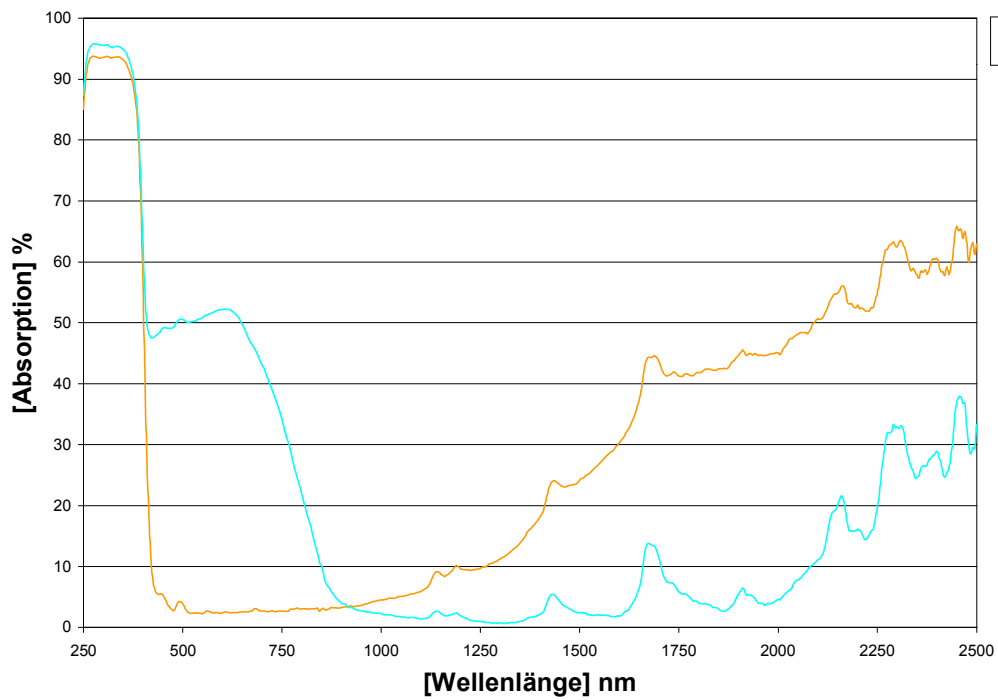


Bild 12-3

Absorptionsspektren der Pulverlacke SEP 4 und SEP 5

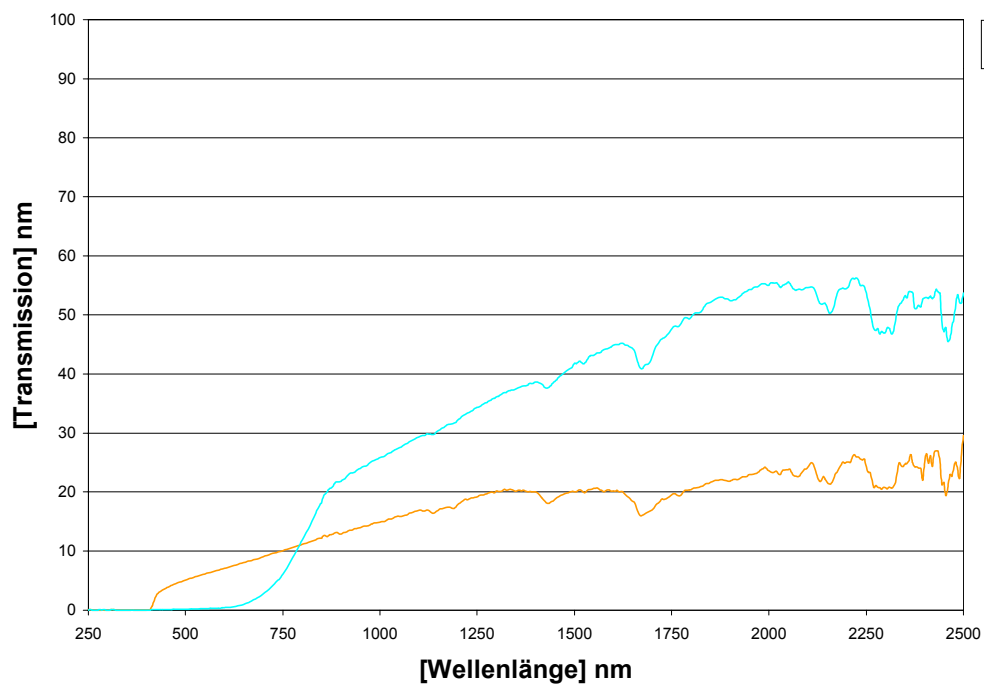


Bild 12-4

Transmissionsspektren der Pulverlacke SEP 4 und SEP 5

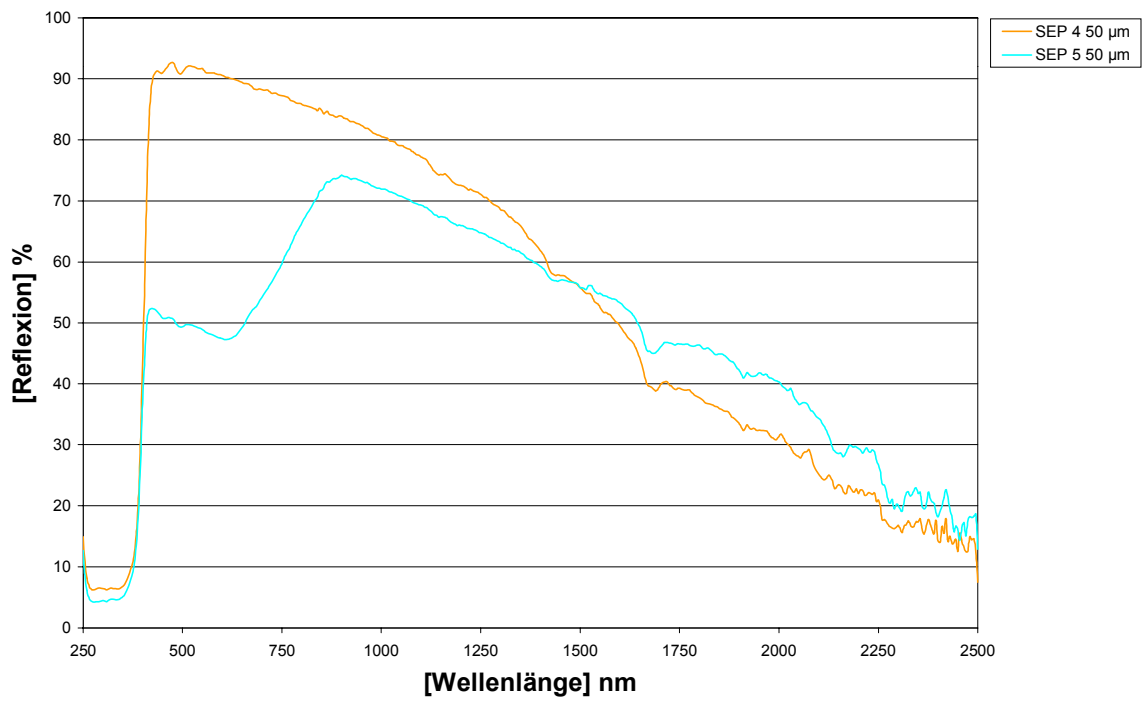


Bild 12-5

Reflexionsspektren der Pulverlacke SEP 4 und SEP 5

13. Literaturverzeichnis

1. Goldschmidt / Streitenberger:
BASF-Handbuch Lackiertechnik
Vincentz Verlag (2002) S. 596
2. Strouhal, R.:
Pulvern ist die Lösung
PCE Tagungsband 2002
3. Hohmann, G.:
Beschreibung und Beeinflussung der Filmbildung von Pulverlacken durch chemische
und verfahrenstechnische Maßnahmen
Düsseldorf, VDI Verlag, Reihe 3, Verfahrenstechnik 1994
4. Berry, G.C.:
The viscosity of polymers and their concentrated solutions
Fortschr. Hochpolm.-Forsch. 5 (1968) 261
5. Münstedt, H.:
Fließverhalten von Stoffen und Stoffgemischen – Polymerschmelzen
Hüthig & Wepf, (1986), 239-279
6. Elias, H. G.:
Makromoleküle, Grundlagen: Struktur, Synthese, Eigenschaften
Hüthig & Wepf, 5. Aufl. Band 1, (1990)
7. Williams, M.L., Landel, L. F., Ferry, J. D.:
J. Am. Chem. Soc., 77 (1952) 3701
8. Orchard, S. E.:
Appl. Sci. Res., Sect. A, 11, 451 (1962)
9. Patton, T. C.:
Paint Flow and Pigment Dispersion
Interscience, New York, (1964) Chapter 5, 109-155
10. Rhodes, J. R.:
Ph. D. Thesis
Rheology of Vitreous Coatings
Ohio State University (1968)
11. Mattern, R.:
Chemische und verfahrenstechnische Maßnahmen zur Verbesserung des optischen
Eigenschaftsprofils von Pulverlacken
Dissertation, Universität-Paderborn (1998)
12. Bär, K. K. O., Gaus R.:
Sekundenschnelle Aushärtung von Pulverlacken
Sonderdruck JOT (2/98)

13. Bär, K. K. O., Gaus R.:
Fokussierte Wärme – Gezielte Wärmebehandlung mit Infrarottechnologie
Firmendruck Ausgabe 2/96
14. Bär, K. K. O., Gaus R.:
Mit aller Gewalt – aber nur ganz kurz
Vincentz Verlag, Industrie Lackierbetrieb 10/98, (1998) S. 574-576, 584-586
15. Kuchling, H.:
Taschenbuch der Physik
Verlag Harri Deutsch (1991), S. 265-269, 382-394
16. DIN 5496:
Temperaturstrahlung
Berlin und Köln: Beuth 1971
17. Richtmeyer, F. K.; Kennard, E. H.:
Introduction to modern physics. 4th ed.
New York: McGraw-Hill 1947
18. Tribus, M.:
Thermomatics and thermodynamics.
An introduction to energy information and states of matter, with energineering applications.
Princeton, N. J.: Van Nostrand 1961
19. Planck, M.:
Über das Gesetz der Energieverteilung im Normalspektrum.
Ann. Phys. IV (1901) 553-563
20. Pivovonsky, M.; Nagel, M.R.:
Tables of blackbody radiation functions.
New York: Macmillan 1961
21. Pisa, F. J.:
Tables of blackblackbody radiation functions and their derivatives.
NAVWEPS Rep.8646, NOTS TP 3687, U.S. Naval Ordnance Test Station,
China Lake, Calif., December 1964
22. Gebel, R. K. H.:
The normalized cumulative blackbody functions, their applications in thermal radiation calculations, and related subjects.
ARL-69-00004, Aerospace Research Laboratories, January 1969
23. Stefan, J.:
Über die Beziehung zwischen der Wärmestrahlung und der Temperatur.
Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien 79 Teil 2 (1879) 391-428

24. Boltzmann, L.:
Ableitung des Stefanschen Gesetzes, betreffend die Abhängigkeit der Wärmestrahlung von der Temperatur aus der elektromagnetischen Lichttheorie.
Ann. Phys. Ser. 2, 22 (1884) 291-294
25. Wien, W.:
Temperatur und Entropie der Strahlung.
Ann. Phys. Ser. 2, 52 (1894) 132-165
26. Wien, W.:
Über die Energieverteilung im Emissionsspectrum eines schwarzen Körpers. Ann. Phys. Ser. 3, 58 (1896) 662-669
27. Lewis, H. R.:
Einstein's derivation of Planck's radiation law.
Am. J. Phys. 41 (1973) 38-44
28. Kangro, H.:
Vorgeschichte des Planckschen Strahlungsgesetz.
Wiesbaden: Steiner 1970
29. Drude, P.:
Physik des Aethers auf elektromagnetischer Grundlage.
1. Aufl. 1894. 2. Aufl. bearb. V. W. König. Stuttgart: Enke 1912
30. Weast, R. C. (ed):
Handbook of chemistry and physics. 44th ed.
Cleveland: Chemical Rubber Company 1962
31. Hagen, E.: Rubens, H.:
Das Reflexionsvermögen von Metallen und belegten Glasspiegeln.
Ann. Phys. 1 (1900) 352-375 (s. auch: Hagen, E.: Rubens, H.: Emissionsvermögen und elektrische Leitfähigkeit der Metallegierungen. Verh. Dtsch. Phys. Ges. 6 (1904) 128-136 2. Aufl. bearb. V. W. König. Stuttgart Enke 1912)
32. Aschkinass, E.:
Die Wärmestrahlung der Metalle
Ann. Phys. 17 (1905) 960-976
33. Davisson, C.: Weeks Jr., J. R.:
The relation between the total thermal emissive power of a metal and its electrical resistivity.
J. Opt. Soc. Am. 8 (1924) 581-605
34. Schmidt, E.: Eckert, E. R. G.:
Über die Richtungsverteilung der Wärmestrahlung von Oberflächen.
Forsch. Geb. Ingenieurwes. 6 (1935) 175-183

35. Parker, W. J.: Abbott, G. L.:
Theoretical and experimental studies of the total emittance of metals.
Symp. Therm. Radiat. Solids. NASA SP-55 (1964) 11-28
36. Sievers, A. J.:
Thermal radiation from metal surfaces.
J. Opt. Soc. Am. 68 (1978) 1505-1516
37. Garbuny, M.:
Optical physics.
New York: Academic Press 1965
38. Brandenburg, W. M.:
The reflectivity of solids at grazing angles.
In : Richmond, J. C. (ed): Measurement of thermal radiation properties of solids.
NASA SP-31 (1964) 313-320
39. Goldsmith, A.: Watermann, T. E.:
Thermophysical properties of solid materials.
WADC TR 58-476, Armour Research Foundation, January 1959
40. Sadykov, B. S.:
Temperature dependence of the radiating power of metals.
High Temp. 3 (1965) 352-356
41. Poteus, J. O.:
Relation between the height distribution of a rough surface and the reflectance at normal incidence.
J. Opt. Soc. Am. 53 (1963) 1394-1402
42. Liebert, C. H.:
Spectral emittance of aluminium oxide and zinc oxide on opaque substrates.
NASA TN D-3115 1965
43. Sarofim, A. F.: Hottel, H. C.:
Radiative exchange among non-Lambert surfaces.
J. Heat Transfer 88 (1966) 37-44
44. Hsieh, C. : Su, K. C.:
Thermal radiative properties of glass from 0.32 to 206 μm .
Sol. Energy 22 (1979) 37-43
45. DeVos, J. C.:
A new determination of emissivity of tungsten ribbon.
Physica 20 (1954) 690-714
46. Williams, D. A.: Lappin, T. A.: Duffice, J. A.:
Selective radiation properties of particulate coatings.
J. Eng. Power 85 (1963) 213-220

-
47. Perlmutter, M.: Howell, J. R.:
A strongly directional emitting and absorbing surface.
J.Heat Transfer 85 (1963) 282-283
48. Blanke, W. (Hrsg.):
Thermophysikalische Stoffgrößen
Berlin: Springer 1988
49. Incropera, F. P. and Dewitt, D. P.:
Chapter 12 in Fundamentals of Heat and Mass Transfer, 4th Edition,
John Wiley & Sons, New York, 1996
- 50.CMF Report No. 93-2:
Technology Guidebook for Electric Infrared Process Heating,
Center of Materials Fabrication (CMF), Columbus, OH, August 1993
51. Electric Powder Research Institute:
Electric Infrared Process Heating: State-of-Art Assessment,
Palo Alto, CA, March 1987
52. Fostoria Industries, Inc.:
Electric Infrared for Industrial and Process Heating Applications,
Bulletin 50-580-87, Fostoria, OH, 1987
53. Bedard, N.:
Laboratory Testing of Radiant Gas Burners and Electric Infrared Emitters
Experimental Heat Transfer, 11(3),(1998)
54. Carr, W. W.: Sarma, D. S.: Johnson M. R.: Do, B. T.: Williamson, V. A.: Perkins, W. A.
Infrared Absorption Studies of Fabrics,
Textile Res. J.. 67(10), 725-738 (1997)
55. Hollas, J.M.:
Moderne Methoden in der Spektroskopie
F. Vieweg + Sohn Verlagsgesellschaft mbH, Braunschweig / Wiesbaden 1995
56. Siegel, R., Howell, J. R., Lohrengel:
Wärmeübertragung durch Strahlung
Teil 1: Grundlagen und Materialeigenschaften
Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York-London-Paris-Tokyo, 1988
57. Günzler / Böck
IR-Spektroskopie: eine Einführung
2. überarbeitete Aufl., 2. Nachdruck-Weinheim: VCH, 1990
58. Williamson, V. A.
Investigation of the Infrared Spectral Absorptivity of Polymeric Materials
M. S. Thesis, Georgia Institute of Technology, 1994

-
59. Ojala, K. T., Koski, E. , Lampinen, M. J.
Reflection and Transmission Measurement with an Integrating Sphere and Fourier-
Transform Infrared Spectrometer
Applied Optics, 31 (22), 4582-4589 (1992)
60. Carr, W. W., Williamson, V. A., McFarland, E. G., Johnson, M. R., Steward, A. L.,
Pasley, W. E.
Characterisation of Infrared Absorption by Powder Coatings on Steel Panels
Georgia Institute of Technology Vol. 71, No. 889 (February 1999)
61. Becker, Stefan.:
Monomere und polymere Rylenfarbstoffe als funktionelle Materialien
Dissertation, Universität Mainz (2000)