

AKTUELLE UNTERSUCHUNG

# Spannungsrisssbeständigkeit von Pulverklarlacken

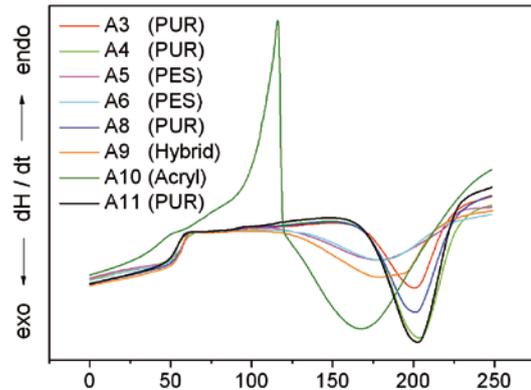
Spannungsrisse bei Pulverklarlacken sind ein altbekanntes Problem. Um mehr über die Spannungsrisanfälligkeit marktüblicher Pulverklarlacke zu erfahren, wurden verschiedene Ein- und Mehrschicht-Systeme in einer breit angelegten Untersuchung verglichen.

Bei der Applikation von Pulverklarlacken aber auch von unbunten pigmentierten Pulvern traten in der Vergangenheit wiederholt Spannungsrisse auf. Dieses bekannte, aber wenig erforschte Problem ist sowohl bei den auf blankem Metall applizierten Klarlacken als auch in Mehrschicht-Pulversystemen zu finden.

In einem von der AiF (Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen) im Programmbereich Pro-Inno geförderten Verbundforschungsvorhaben wurden die Ursachen und Bedingungen, die zur Polymerversprödung von Pulverklarlacken führen, komplex untersucht. Wie im Artikel „Spannungsrisse in Pulverlackbeschichtungen“ in JOT 12/2008 beschrieben, kommen als Ursache für die Ausbildung von Spannungsrisen sowohl chemische (Flexibilität der Matrix, Harz/Härter-Struktur), physikalische (Füllstoff-/Pigment-Anteil der Rezeptur, mechanische und klimatische Beanspruchung des ausgehärteten Filmes) als auch technologische Einflussfaktoren bei der Herstellung und Verarbeitung der Pulver in Frage.

Zudem wurde vermutet, dass Schadensfälle durch komplexe Wechselwirkung verschiedener Einflussfaktoren auftreten. Mit der bereits vorgestellten neuen Testmethode zur Spannungsrisprüfung war es nun möglich, kommerzielle Klarlacke hinsichtlich ihrer Spannungsrisanfälligkeit zu prüfen. In

Bild 1: Reaktivität der Polyadditionssysteme im DSC-Aufheiz-Scan (10 K/min)



Pulverlack	T <sub>c</sub> [°C] / t <sub>c</sub> [min]	ΔH <sub>Pulver</sub> [J/g]	ΔH <sub>Film</sub> [J/g]
A3/ PUR	180/15	32	3 (9%)
A4/ PUR	180/15	56	4 (7%)
A5/ PES	180/15	36	0
A6/ PES	180/15	26	0
A8/ PUR	180/15	45	5 (11%)
A9/ Hybrid	170/15	43	0
A11/ PUR	180/15	63	6 (10%)

Tabelle 1: DSC-Ergebnisse zur Ermittlung des Einflusses einer Untervernetzung auf die Detektion einer Restreaktionswärme (blau: Bedingung der Untervernetzung, T<sub>c</sub> = Einbrenntemperatur; t<sub>c</sub> = Einbrennzeit)

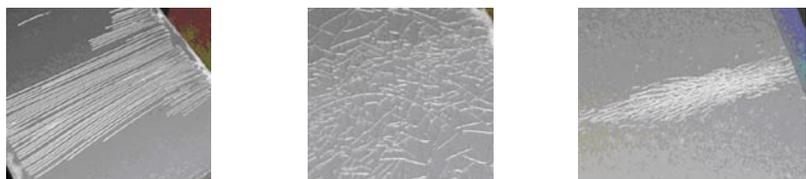


Bild 2: Rissarten bei der Spannungsrisprüfung (von links: stabförmig isotrop, netzartig anisotrop, kurze Risse gebündelt)

Zündende  
Ideen  
& Coole  
Lösungen:  
STS  
Brand-  
schutz



Mehr als 20 Jahre  
Kompetenz  
im Brandschutz.

Neu!  
Geprüfte Branderkennung  
ausgeführt in  
Sicherheitskategorie 3  
gem. EN 954-1

Rufen Sie an!

 LACKIERANLAGEN  
PULVER- & NASSLACK  
FILTERANLAGEN  
ENTSTAUBUNGSANLAGEN  
BEARBEITUNGSZENTREN

**STS**   
BRANDSCHUTZ

FELDSTRASSE 10  
D-71292 FRIOLZHEIM  
TELEFON +49 (0) 7044 / 94 17-0  
TELEFAX +49 (0) 7044 / 94 17-29  
EMAIL:  
INFO@STS-BRANDSCHUTZ.DE  
INTERNET:  
WWW.STS-BRANDSCHUTZ.DE

BIS ZU

**60%**

ENERGIE SPAREN  
MIT ENERCOAT®

www.wurster.net

**wurster**  
OBERFLÄCHENTECHNIK

**DDF® TO GO!**

DIGITALE DICHTSTROM FÖRDERTECHNIK

**RAMSEIER  
TECHNOLOGIES**

- Drastische Kostensenkung
- Kurze Amortisation
- Einfache- Ergonomische- Effektive Handhabung
- Qualitätssteigerung durch Ultraschallsiebung
- Geschlossen staubfreier Pulverkreislauf
- Kleine Menge Pulver im Kreislauf
- Automatisierter Farbwechsel



**DIE INNOVATION IN DER PULVERBESCHICHTUNG**

MÜHLSTRASSE 88 | D-73547 LORCH-WALDHAUSEN  
TELEFON: +49 (0)7172 - 183543 | TELEFAX: +49 (0)7172 - 183544  
OFFICE@R-TECHNOLOGIES.COM | WWW.R-TECHNOLOGIES.COM

Kombination mit anderen Analysemethoden lassen sich so Erkenntnisse über die Entstehung von Spannungsrissen in Pulverklarlacken ableiten. Diese Ergebnisse nutzten die Forscher für die Entwicklung einer neuen Basisrezeptur.

### Charakterisierung kommerzieller Pulverklarlacke

Grundlage der Tests bildeten elf kommerzielle Pulverklarlacke verschiedener Hersteller und Vernetzungschemie (PES: A5, A6; PES-Primid: A1, A2, A7; PUR: A3, A4; A8, A11; Hybrid: A9; Acryl: A10). Die Reaktivitätsunterschiede der nach Polyadditionsreaktion vernetzenden Pulver sind aus nicht-isothermen DSC-Messungen ersichtlich (Bild 1). Für die unter Polykondensation reagierenden PES-Primid-Pulver zeigten thermogravimetrische Messungen (10 K/min) ein Maximum für die Abspaltung des Kondensats zwischen 175 bis 180 °C, was dem Reaktionsmaximum entsprechen sollte.

Über die Applikation dieser Pulverklarlacke auf Gradientenbleche im empfohlenen Verarbeitungsfenster, bei leichter Untervernetzung beziehungsweise leichtem Überbrennen (Einbrenntemperatur  $T_c$  oder Einbrennzeit  $t_c$  zu 10 % außerhalb der im technischen Datenblatt angegebenen Bedingungen), wurden Rückschlüsse zur Flexibilität der Klarlackfilme gezogen. Diese beeinflusst letztlich auch die Spannungsrisssbeständigkeit (Schichtdicke 60 bis 80  $\mu\text{m}$ ).

Als Maß für die Flexibilität wurde die Resistenz der ausgehärteten Lackfilme gegenüber Schlagbeanspruchung (Impact-Werte nach ASTM 2794) ausgewählt. Die Erichsen-Tiefung ermöglichte insbesondere bei hochflexiblen Systemen eine nur ungenügende Differenzierung. Lediglich

zur Charakterisierung der Beschichtung im Zustand des Unter- beziehungsweise Überbrennens waren die Erichsen-Tiefungswerte aussagekräftig.

Bei den PES-Primid-Systemen erwies sich A2 als der flexibelste Film (Impact dir. >160 inch x lb, Erichsen >10 mm) und außerdem unanfällig gegenüber den zuvor erwähnten Unter- und Überbrennprozessen. A1 und A7 zeigten unter statischer Beanspruchung ebenfalls Erichsen-Werte >10 mm, zeigten sich jedoch gegenüber Schlagbeanspruchung nur wenig resistent (A7: 60 inch x lb außer bei Untervernetzung; A1: 60 inch x lb

dass die Probleme bei der Filmmechanik offensichtlich auf unzureichende Vernetzung zurückzuführen sind, da sich zum Teil erhebliche Restreaktivität ( $\Delta H_{\text{Film}}$ ) detektieren ließ (Tabelle 1). Bei den Untersuchungen zur Flexibilität fiel zudem mit Ausnahme von A9 auf, dass sich die Filmoberfläche der meisten Klarlacke in der Umformzone von klar nach milchig-trüb verfärbte ohne dass makroskopisch Fehlstellen wie Risse oder Enthaftungen erkennbar waren.

Über Tests zur Spannungsrisssbeständigkeit an Einschichtsystemen konnten zwischen den einzelnen Klarlacken Unterschiede detektiert werden. Während PES-Primid sowie die PES-Systeme durchweg ein relativ niedriges Level aufwiesen, wurde bei den PUR-Systemen eine gewisse Abstufung gefunden: A4 ragte als bester Lackfilm mit einem Niveau zwischen Acryl (keine Spannungsrisse im Testbereich des Gerätes/ 6 mm) und den anderen Systemen heraus. Nach der Applikation des Klarlackes auf einen Basislack sinkt die Spannungsrisssbeständigkeit im Vergleich zum Einschichtsystem ab.

### Verschiedene Rissarten

In der Regel lassen sich die Rissbilder folgenden Rissarten zuordnen (Bild 2):

- stabförmig isotrop, diese Risse treten primär beim Unterbrennen auf;
- stabförmig anisotrop, die Risse sind netzartig über die gesamte Probe verteilt, zum Beispiel nach Klimawechselbeanspruchung von unterbrannten Proben;
- kurze Risse gebündelt, auf den Bereich maximaler Beanspruchung konzentriert, bei optimal eingebrennten beziehungsweise überbrannten Filmen zum Beispiel nach QUV-Belastung.

Die edle Oberfläche

...lebt vom perfekten Finish!

Pulverbeschichtung und Anodisation: unsere Profession!



KÖNIG

...edle Oberflächen

---

KÖNIG Metallveredelung GmbH • D-79787 Lauchringen  
Telefon 0049 (0) 7741 6097-0 • www.koenigmetall.de

nur im Stadium des Überbrennens, sonst nur 20 inch x lb).

Bei den polyadditionsvernetzenden Pulvern wurde für A6 und A9 eine hervorragende Flexibilität mit Impactwerten von durchgängig >160 inch x lb ermittelt. Die Pulver A3, A4, A5, A8 und A11 wiesen im Vergleich dazu nur Werte bis 100 inch x lb auf, die zudem stark von den Einbrennbedingungen abhängig waren. Im Stadium der Untervernetzung ließ sich für diese Proben ausnahmslos keine Stabilität gegenüber Schlagbeanspruchung feststellen. Auch die Tiefungswerte liegen im untervernetzten Zustand, mit Ausnahme von A5 (>10 mm), bei Werten zwischen 3 und 7 mm.

Über ergänzende DSC-Untersuchungen an diesen Filmen ließ sich herausfinden,

Daneben wurden noch filigrane Risse – insbesondere für kommerzielle PUR-Systeme nach Einfluss von Temperaturgradienten im Film – und vereinzelte Risse in Belastungsrichtung mit langsamem Risswachstum katalogisiert, die hauptsächlich nach Sofortprüfung von nicht optimal eingebrannten Filmen auftraten.

Die Auswertung der Untersuchungen zur Flexibilität gegenüber Schlag- beziehungsweise statischer Dehnbeanspruchung der Pulverklarlacke auf Stahl-Gradientenblechen und der Ergebnisse zur Überprüfung der Spannungsrisssbeständigkeit nach Einschicht- (Klarlack auf Stahlblech) oder Zweischichtaufbau (Metallic-PES-Primid-Pulver + Pulverklarlack, mittlere Flexibilität bei Einschichtauftrag/Impact: 100 inch x lb) auf Gradientenblechen zeigte, dass der Grad der Flexibilität des Klarlackfilmes ein notwendiges, jedoch nicht hinreichendes Kriterium für eine gute Spannungsrisssbeständigkeit ist.

Während die kommerziellen PUR-Systeme im Einschichtauftrag durchweg eher ein mittleres Flexibilitätsniveau gegenüber Schlag- und Dehnbeanspruchung aufwiesen, zeigten sie im Ein- und Zweischichtaufbau eine differenzierte Spannungsrisstabilität. Neben den in der Automobilindustrie verwendeten Acrylpulvern wies das PUR-System A4 die höchste Spannungsrisssbeständigkeit auf, während A8 das Schlechteste aller getesteten Klarlacksysteme darstellte.

Offensichtlich spielen im Mehrschichtaufbau weitere Faktoren, wie Flexibilitätsgradienten, Art und Qualität der Haftung zwischen den einzelnen Schichten in Zusammenhang mit klimatischer/mechanischer Beanspruchung sowie Verträglichkeit der Systeme eine entscheidende Rolle. —

*Im zweiten Teil des Beitrags in JOT 3/2009 werden neu entwickelte spannungsrisssbeständige Pulverklarlack-Basisrezepturen vorgestellt.*

#### Die Autoren:

Dr. Michaela Gedan-Smolka, Dipl.-Ing. Marcel Tuschla,  
IPF Dresden, Tel. 0351 4658-448, mgedan@ipfdd.de;  
Dipl.-Ing. Christoph Winkler,  
LOV Oberflächenveredlung GmbH, Limbach,  
Tel. 03722 776-400, cwinkler@lov.de;  
Dipl.-Ing. (FH) Hans-Jürgen Alfort, Inver GmbH,  
Tel. 08703 906583, alf@inver.com;  
Dr. Thomas Herrmann,  
Gutachter für Pulverbeschichtungstechnologien, Dresden,  
Tel. 0351-4961103, dr.th.herrmann@t-online.de

BIS ZU  
**60%**  
ENERGIE SPAREN  
MIT ENERCOAT®

wurster  
OBERFLÄCHENTECHNIK



**JUMBO-COAT®**  
**MEEH**  
PULVERBESCHICHTUNGSTECHNOLOGIE

- Vorbehandlung
- Nasslackierung
- Pulverbeschichten
- Fördertechnik

**JUMBO-COAT®**  
Pulverbeschichtungs-  
und Nasslackier-Anlagen  
auch für Großteile **bis 8000 kg**

MEEH Pulverbeschichtungs-  
und Staubfilteranlagen GmbH  
Tel. 07044 95151-0 · www.jumbo-coat.de