

Simulation der Schichtdickenverteilung bei elektrotauchemaillierten Bauteilen

Dipl.-Math. techn. Florian Keller, Institut für Mechanische Verfahrenstechnik und Mechanik, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Straße am Forum 8, 76131 Karlsruhe, E-Mail: florian.keller@kit.edu, Tel.: 0721 608 2410.

Prof. Dr.-Ing. Hermann Nirschl, Institut für Mechanische Verfahrenstechnik und Mechanik, Karlsruher Institut für Technologie (KIT).

Prof. Dr. Erik Woldt, Miele & Cie, Gütersloh.

1. Einleitung

Die Elektrophoretische Abscheidung findet in einer Vielzahl von industriellen Beschichtungsprozessen ihre Anwendung und stellt eine präzise und einfache Beschichtungsmethode für nahezu beliebige Geometrien dar. Eine Vielzahl von Materialien kann mithilfe elektrophoretischer Abscheidung beschichtet werden, siehe [1] und [2]. Die Elektrotauchemaillierung (ETE) stellt ein solches Verfahren zur qualitativ hochwertigen Emaillierung leitender Werkstücke dar und wird insbesondere zur Beschichtung von Waschmaschinenfronten verwendet, siehe Abbildung 1. Dabei findet der Emailauftrag über elektrophoretische Abscheidung statt, d.h. die negativ geladenen Emailpartikel werden durch Anlegen eines elektrischen Feldes auf das als Anode geschaltete Werkstück abgeschieden. Ein Rührwerk sowie die Bewegung des Werkstücks in der Suspension sorgen dabei für eine gute Durchmischung in der Suspension. Das Prinzip der ETE ist in Abbildung 2 schematisch dargestellt. Da die abgeschiedene Emailschiicht im Vergleich zur Schlickersuspension einen erhöhten elektrischen Widerstand aufweist, verändert sich mit der Beschichtungszeit das elektrische Feld, so dass bei der Elektrotauchemaillierung auch elektrostatisch ungünstige Bereiche beschichtet werden können. Dennoch kann es bei umgeformten Werkstücken, welche eine räumlich nicht planare Geometrie aufweisen, zu einer inhomogenen Schichtdickenverteilung kommen. Da die Schichtdicke an der dünnsten Stelle die Beschichtungszeit bestimmt, wird für ein Bauteil deutlich mehr Email verwendet als es bei einer gleichmäßigen Beschichtung notwendig wäre. Ziel ist es daher, durch Anpassung und Optimierung der Gegenelektroden, beispielsweise durch deren Segmentierung, eine möglichst homogene Schichtdicke zu erzeugen und somit den Materialeinsatz so gering wie möglich zu halten. An dieser Stelle bietet sich eine Optimierung mithilfe numerischer Simulation an, um kostenintensive Experimente zu vermeiden. Aus diesem Grund wurde ein mathematisches Modell entwickelt, welches die Schichtdickenverteilung über das Bauteil in Abhängigkeit der Zeit beschreiben kann. Als Parameter treten dabei lediglich das Verhältnis der Leitfähigkeiten in der Schlickersuspension und der abgeschiedenen Schicht, sowie die elektrophoretische

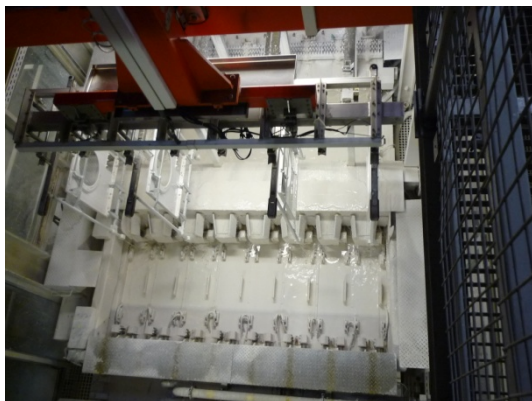


Abbildung 1: ETE-Anlage zur Beschichtung von Waschmaschinenfronten.

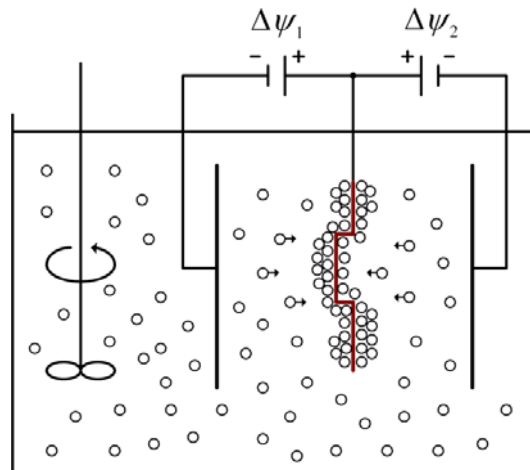


Abbildung 2: Prinzip der Elektrotauchmaillierung. Abscheidung der negativ geladenen Emailpartikel auf dem als Anode geschalteten Werkstück.

Mobilität der Emailpartikel auf. Anhand von einfachen Experimenten mit zweidimensionalen Bauteilgeometrien wurden die Parameter angepasst sowie das Modell validiert.

2. Mathematische Modellierung

Das Ziel der mathematischen Modellierung ist die Umsetzung eines konkreten physikalischen Problems in eine wohldefinierte mathematische Form. D.h. es müssen Gleichungen hergeleitet werden, durch die sich das Problem mathematisch beschreiben lässt. In der Regel sind die physikalischen Vorgänge jedoch sehr komplex, so dass nicht alle Aspekte und Phänomene modelliert werden können. Insbesondere im Hinblick auf die Optimierung ist es wichtig ein effektives Modell mit einer möglichst geringen Rechenzeit zu entwickeln, welches jedoch die wichtigsten Aspekte des ursprünglichen Problems nachbilden kann. Zu Beginn eines Modellierungsprozesses sollte deswegen die Abwägung stehen, welche Effekte in das Modell integriert werden und welche Effekte voraussichtlich nur einen untergeordneten Einfluss auf das Ergebnis besitzen. Die Richtigkeit dieser Annahmen kann letztendlich nur die Validierung durch Experimente zeigen.

Im vorliegenden Fall der Elektrotauchmaillierung ist der grundlegende physikalische Effekt, welcher die Abscheidung auf das Blech bewirkt, die Elektrophorese, also die Wanderung der geladenen Emailpartikel im elektrischen Feld. Die Beschreibung der Emailpartikel erfolgt dabei über den lokalen Feststoffvolumenanteil ϕ . Die Wanderungsgeschwindigkeit u_p eines negativ geladenen Emailpartikels ist dabei gegeben durch, siehe [3],

$$u_p = -\mu E,$$

wobei E das elektrische Feld und μ die elektrophoretische Mobilität bezeichnet. Die Wanderungsgeschwindigkeit der Partikel ist also proportional zur Stärke des elektrischen Feldes und ist in Richtung der elektrischen Feldlinien gerichtet. Allgemein ist die elektrophoretische Mobilität für Partikel mit dünnen Doppelschichten durch folgenden Ausdruck gegeben:

$$\mu = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r \zeta}{\eta} f(\phi).$$

Dabei sind ϵ_0 und ϵ_r die dielektrische Permittivität im Vakuum bzw. die relative dielektrische Permittivität der Suspension, η die Viskosität des Lösungsmittels, sowie ζ das Zetapotential der Emailpartikel. In der abgeschiedenen Schicht gilt außerdem $u_p = 0$. Weiter vernachlässigen wir den Effekt der Strömung aufgrund des Rührers sowie durch die Bewegung des Werkstücks auf die Abscheidung der Partikel. Wir nehmen jedoch an, dass der Rührer eine ideale Durchmischung der Suspension bewirkt,

so dass wir außerhalb der abgeschiedenen Schicht von einem experimentell bestimmten, zeitlich konstanten Feststoffvolumenanteil von $\phi^\infty = 0,35$ ausgehen. Diese Annahme führt auf einen konstanten Wert der elektroforetischen Mobilität

$$\mu_D = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r f}{\eta} f(\phi^\infty) = \text{const.}$$

Insbesondere ist die elektroforetische Mobilität nicht von der Partikelgröße abhängig. Der Feststoffvolumenanteil in der abgeschiedenen Schicht $\phi^c = 0,87$ wurde ebenfalls durch Experimente bestimmt.

Das elektrische Feld lässt sich durch das elektrische Potential ψ über die Beziehung $\mathbf{E} = -\nabla\psi$ beschreiben. Für das elektrische Potential gilt die Potentialgleichung, siehe [3],

$$\nabla \cdot (\sigma \nabla \psi) = 0,$$

mit der elektrischen Leitfähigkeit σ . Da wir von einer idealen Durchmischung der Suspension außerhalb der abgeschiedenen Schicht ausgehen, ist die elektrische Leitfähigkeit durch

$$\sigma = \begin{cases} \sigma^c, & \text{in der abgeschiedenen Schicht,} \\ \sigma^\infty, & \text{sonst,} \end{cases}$$

mit $\sigma^c < \sigma^\infty$ gegeben. D.h. die elektrische Leitfähigkeit ist in der Suspension und in der abgeschiedenen Schicht jeweils konstant, weist jedoch einen Sprung an der Grenzfläche auf. Das elektrische Feld ist somit nicht zeitlich konstant, sondern ändert sich mit der Schichtdickenverteilung über das Werkstück. Der Widerstand nimmt an Orten hoher Schichtdicken zu, so dass dies zu einer Beschichtung auch in Bereichen führt, die zu Beginn der Beschichtung noch eine geringe Feldliniendichte aufgewiesen haben. Dieser Effekt wird durch die Zugabe von Natriumaluminat, welches die elektrische Leitfähigkeit in der abgeschiedenen Schicht verringert, verstärkt. Die Lösung der Poisson-Gleichung ist lediglich vom Verhältnis der Leitfähigkeiten σ^c/σ^∞ abhängig. Das elektrische Potential kann nun dazu verwendet werden um die Schichtdicken durch Kenntnis der lokalen Volumenanteile und der lokalen elektroforetischen Wanderungsgeschwindigkeiten zu bestimmen. Dieses Vorgehen wird zunächst an einem einfachen eindimensionalen Beispiel erläutert, bevor es dann auf mehrere Raumdimensionen übertragen wird.

2.1 Eindimensionales Modell

Wir betrachten in diesem Abschnitt die Beschichtung einer ebenen Platte, so dass wir eine eindimensionale Betrachtung durchführen können. Dieser Spezialfall wurde beispielsweise in [4] und [5] für allgemeine elektroforetische Beschichtungsvorgänge behandelt. Wir bezeichnen mit d den Abstand zwischen dem Blech und der Gegenelektrode sowie mit $h(x)$ die aktuelle Schichtdicke zum Zeitpunkt t , siehe Abbildung 3 links. Die Potentialdifferenz zwischen dem Werkstück und der

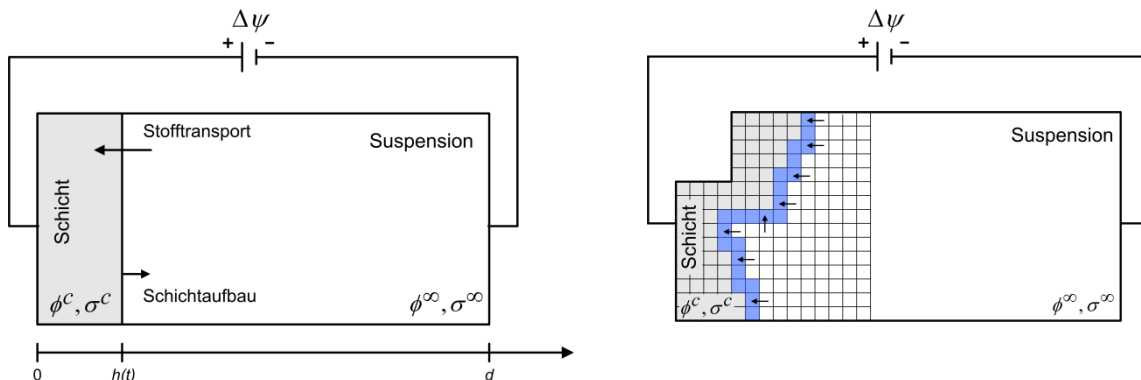


Abbildung 3: Links: Prinzip und Bezeichnungen für das eindimensionale Beschichtungsmodell. Rechts: Übertragung des 1D-Modells auf die Beschichtung im mehrdimensionalen Fall. Definition der Zellzustände „in abgeschiedener Schicht“ (grau), „in

Suspension“ (weiß) und „in aufbauender Schicht“ (blau). Stofftransport wird nur für die Zellen in der aufbauenden Schicht betrachtet.

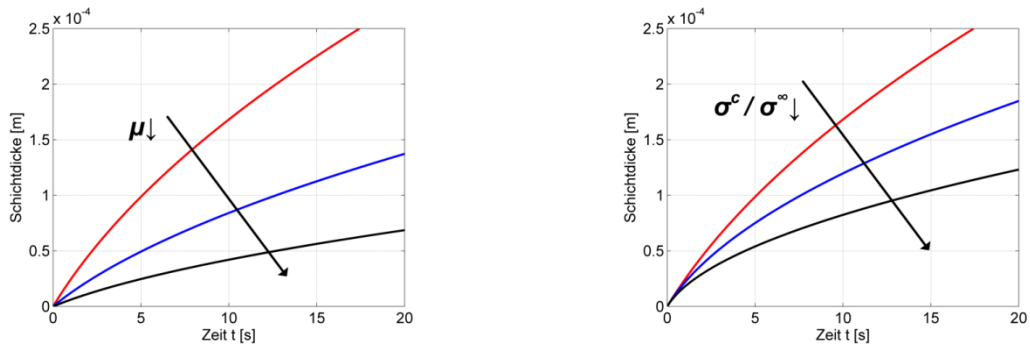


Abbildung 4: Abhängigkeit des Schichtdickenverlaufs von der elektrophoretischen Mobilität μ_0 und dem Verhältnis der elektrischen Leitfähigkeiten σ^c / σ^∞ .

Gegenelektrode sei $\Delta\psi$. Unter der Annahme, dass sich die Schicht nicht kompaktiert, liefert eine einfache Bilanz des Stofftransports am Rand der sich aufbauenden Schicht,

$$v_p \phi^\infty A dt = \mu_0 |E_z| \phi^\infty A dt = (\phi^c - \phi^\infty) A dh$$

mit der elektrischen Feldstärke in der Suspension E_z . Somit erhalten wir eine gewöhnliche Differentialgleichung für die Schichthöhe h ,

$$\frac{dh}{dt} = \frac{1}{(\phi^c / \phi^\infty - 1)} \mu_0 |E_z|$$

mit der Randbedingung $h(0) = 0$. Für den eindimensionalen Fall lässt sich die elektrische Feldstärke E_z analytisch berechnen und ergibt sich nach [4] zu

$$E_z = \frac{-\Delta\psi}{\left(\frac{\sigma^c}{\sigma^\infty} - 1\right)h + d}$$

Unter der Annahme, dass ϕ^c , ϕ^∞ , $\Delta\psi$ und d bekannt sind, ist die Lösung der gewöhnlichen Differentialgleichung für h nur noch abhängig von der elektrophoretischen Mobilität μ_0 sowie dem Verhältnis der Leitfähigkeiten σ^c / σ^∞ . Der Einfluss dieser beiden Größen auf den zeitlichen Verlauf der Schichtdicke ist in Abbildung 4 exemplarisch dargestellt. Während μ_0 als Proportionalitätsfaktor in die Schichtdicke eingeht, bestimmt das Verhältnis der Leitfähigkeiten wie stark die Änderung der Schichtdicke abnimmt. Je kleiner σ^c / σ^∞ , desto höher ist der elektrische Widerstand in der abgeschiedenen Schicht und desto mehr wird der Schichtaufbau mit zunehmender Zeit verlangsamt. Der Einfluss des Verhältnisses der Leitfähigkeiten nimmt somit mit wachsender Schichtdicke immer mehr zu.

2.1 Mehrdimensionales Modell

Bei der Simulation der Schichtdickenverteilung im mehrdimensionalen Fall ist es nicht mehr möglich die Schichtdicke über eine einfache gewöhnliche Differentialgleichung zu beschreiben. Um dennoch das Problem effizient berechnen zu können, vernetzen wir zunächst das Gebiet der Suspension mit einem Rechengitter, siehe Abbildung 3 rechts. Dabei sollte die Größe der Zellen wesentlich kleiner sein, als die zu erwartende Schichtdicke. Wie im eindimensionalen Modell seien die Feststoffvolumenanteile in der Suspension bzw. in der abgeschiedenen Schicht konstant. Aufgrund der idealen Durchmischung

der Suspension durch die Hubbewegung des Werkstücks sowie durch den Rührer, nehmen wir an, dass die Abscheidung nur durch die Partikel in der unmittelbaren Nähe der Oberfläche bestimmt wird. Aus diesem Grund unterscheiden wir drei Zustände für die Zellen im Rechengitter, siehe Abbildung 3 rechts:

- Die Zelle befindet sich in der abgeschiedenen Schicht. Der Feststoffvolumenanteil beträgt $\phi^f = 0.97$.
- Die Zelle befindet sich in der ideal durchmischten Suspension. Der Feststoffvolumenanteil beträgt $\phi^{ss} = 0.35$.
- Die Zelle befindet sich in der aufbauenden Schicht, d.h. sie grenzt direkt an die abgeschiedene Schicht an. Der Feststoffvolumenanteil beträgt ϕ , mit $\phi^{ss} \leq \phi \leq \phi^f$.

Um die zeitliche Entwicklung des Schichtdickenverlaufs berechnen zu können, wählen wir zunächst eine Folge von diskreten Zeitpunkten $0 = t_0 < t_1 < t_2 < \dots < t_n = T$, mit $t_{k+1} - t_k = \Delta t = \text{const.}$, wobei T die Beschichtungsdauer bezeichnet. Da sich der Volumenanteil nur in der sich aufbauenden Schicht ändern soll, genügt es den Feststoffvolumenstrom nur in diesen Zellen zu berechnen. Sei ϕ_k der Volumenanteil in einer dieser Zellen Ω zum Zeitpunkt t_k , dann ergibt sich der Volumenanteil ϕ_{k+1} zum Zeitpunkt t_{k+1} durch Bilanzierung über den Zellrand Γ zu

$$\phi_{k+1} = \phi_k - \frac{\Delta t}{\text{volums}(\Omega)} \int_{\Gamma} \phi^{ss} (\alpha_p \cdot n) d\sigma = \phi_k - \frac{\Delta t}{\text{volums}(\Omega)} \int_{\Gamma} \phi^{ss} (\alpha_p \nabla \psi \cdot n) d\sigma$$

mit dem äußeren Normalenvektor n . Falls $\phi_{k+1} \geq \phi^f$, so wird die Zelle als abgeschieden definiert. Da sich nach einem Zeitschritt die abgeschiedene Schicht vergrößert hat, muss nun auch die sich aufbauende Schicht neu bestimmt werden. Zur Berechnung von ϕ_{k+1} wird wiederum das elektrische Potential benötigt, welches durch die Lösung der Potentialgleichung gegeben ist. Zur numerischen Lösung dieser partiellen Differentialgleichung verwenden wir die Finite Elemente Methode (FEM). Somit ergibt sich folgender Algorithmus zur Berechnung der Schichtdicke:

Algorithmus

- Vernetzung des Suspensionsgebiets
- Definition der Zellzustände
- Für $k = 0, \dots, n$
 - Berechnung die Lösung der Potentialgleichung mit FEM.
 - Berechnung der neuen Feststoffvolumenanteile in den Zellen der sich aufbauenden Schicht.
 - Aktualisierung der Zellzustände.

Der Hauptaufwand der vorliegenden Methode liegt in der Berechnung des elektrischen Potentials, da die Poisson-Gleichung im gesamten Rechengebiet betrachtet werden muss. Die Aktualisierung der Feststoffvolumenanteile sowie der Zellzustände beschränkt sich lediglich auf den geringen Anteil der Zellen am Rand der abgeschiedenen Schicht und ist somit sehr effizient. Analog zum eindimensionalen Modell ergibt sich auch im mehrdimensionalen Fall eine Abhängigkeit der Lösung von der elektrophoretischen Mobilität μ_0 sowie vom Verhältnis der Leitfähigkeiten σ^f/σ^{ss} . Da diese beiden Größen im vorliegenden Fall nicht direkt bestimmbar sind, werden wir μ_0 und σ^f/σ^{ss} als Parameter für die Anpassung der numerischen Simulation an die experimentell bestimmten Schichtdicken verwenden.

3. Ergebnisse

Der im vorigen Abschnitt vorgestellte Algorithmus wird nun verwendet, um in einem ersten Schritt die beiden Parameter μ_0 und σ^f/σ^{ss} durch ein Experiment mit einem Blech der Querschnittsgeometrie A aus Abbildung 5 anzupassen. Die Länge des Blechs beträgt dabei 770 mm. Dabei wird sowohl die Schichtdicke auf der Vorder- als auch auf der Rückseite des Blechs betrachtet.

Das Blech hat von beiden Gegenelektroden einen minimalen Abstand von 7cm. Zwischen der Blechvorderseite bzw. der Blechrückseite und der entsprechenden Gegenelektrode beträgt die Potentialdifferenz 145V bzw. 135V. Die Gesamtbeschichtungszeit beträgt 22s, wobei die Gegenelektrode der Vorderseite bereits nach 14s ausgeschaltet wird. Die Anpassung erfolgte mithilfe des sogenannten Downhill-Simplex Algorithmus von Nelder und Meade, siehe [6], und lieferte folgende Werte für die beiden Parameter:

$$R_0 = 0.694 \cdot 10^{-8} \left[\frac{m^2}{Vs} \right], \quad \frac{\sigma^c}{\sigma^a} = 1.6 \cdot 10^{-3}$$

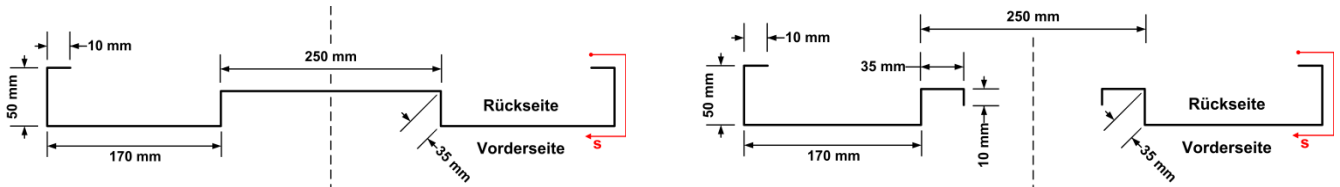


Abbildung 5: Abmessungen der Blechgeometrie A (links) und B (rechts). Definition von Vorder- und Rückseite sowie der Abwicklung s.

In Abbildung 6 ist der Vergleich zwischen den mit diesen beiden Parametern erzielten numerischen Ergebnissen und den Experimenten zu sehen. Dabei ist die zeitliche Entwicklung der Schichtdicke auf der Vorder- und Rückseite über die Abwicklung s des Blechs aufgetragen, vgl. Abbildung 6. Aufgrund der Symmetrie sind die Ergebnisse nur bis zur Symmetrieebene des Bleches dargestellt. Man erkennt eine sehr gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Simulation. An den Schichtdickenverläufen erkennt man ebenfalls, dass die jeweils kritischen Stellen, d.h. die Stellen an denen die Schichtdicke minimal ist, jeweils innenliegende Ecken sind. An diesen Stellen ist sowohl die Feldliniendichte als auch die elektrische Feldstärke am geringsten. Dies lässt sich besonders gut in Abbildung 7 erkennen, in der das elektrische Potential mit den elektrischen Feldlinien zu Beginn des Beschichtungsvorgangs, den Zeitpunkten $t=9s$, $t=18s$ sowie am Ende der Beschichtung dargestellt sind. Mit zunehmender Beschichtungsdauer nimmt die Feldlinienkonzentration aufgrund der erhöhten elektrischen Widerstände in der abgeschiedenen Schicht an den innenliegenden Ecken zu. Da die Gegenelektrode der Blechvorderseite nach 14s ausgeschaltet wird, kommt es ab diesem Zeitpunkt zu einem Umgreifen des elektrischen Feldes von der Gegenelektrode der Rückseite auf die Vorderseite. Allerdings lässt sich an den Abständen der Isolinien des elektrischen Potentials erkennen, dass die Feldstärke sehr gering ist und es somit nur noch zu einer geringen Beschichtung im weiteren Verlauf kommt.

Zur Validierung werden nun in einem zweiten Schritt die angepassten Parameter an einer zweiten Geometrie angewendet, siehe Geometrie B in Abbildung 5. Die Querschnittsgeometrie weist insbesondere ein Loch in der Mitte des Blechs auf, so dass das Umgreifen des elektrischen Feldes von der Rückseite auf die Vorderseite auch in diesem Bereich möglich ist. Der Vergleich der Schichtdicken in Abbildung 8 von Simulation mit dem Experiment weist wiederum eine hervorragende Übereinstimmung für beide Blechseiten auf.

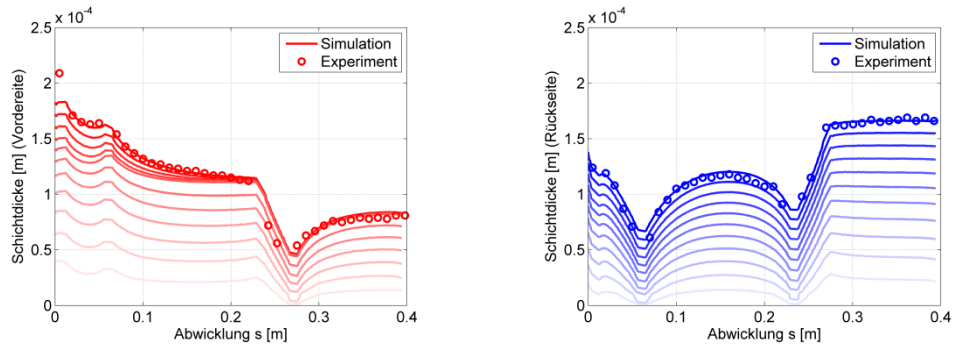


Abbildung 6: Ergebnis der Anpassung der elektroforetischen Mobilität und des Verhältnisses zwischen den Leitfähigkeiten in der abgeschiedenen Schicht zur Suspension. Schichtdickenverlauf auf Vorder- und Rückseite des Bleches im zeitlichen Verlauf.

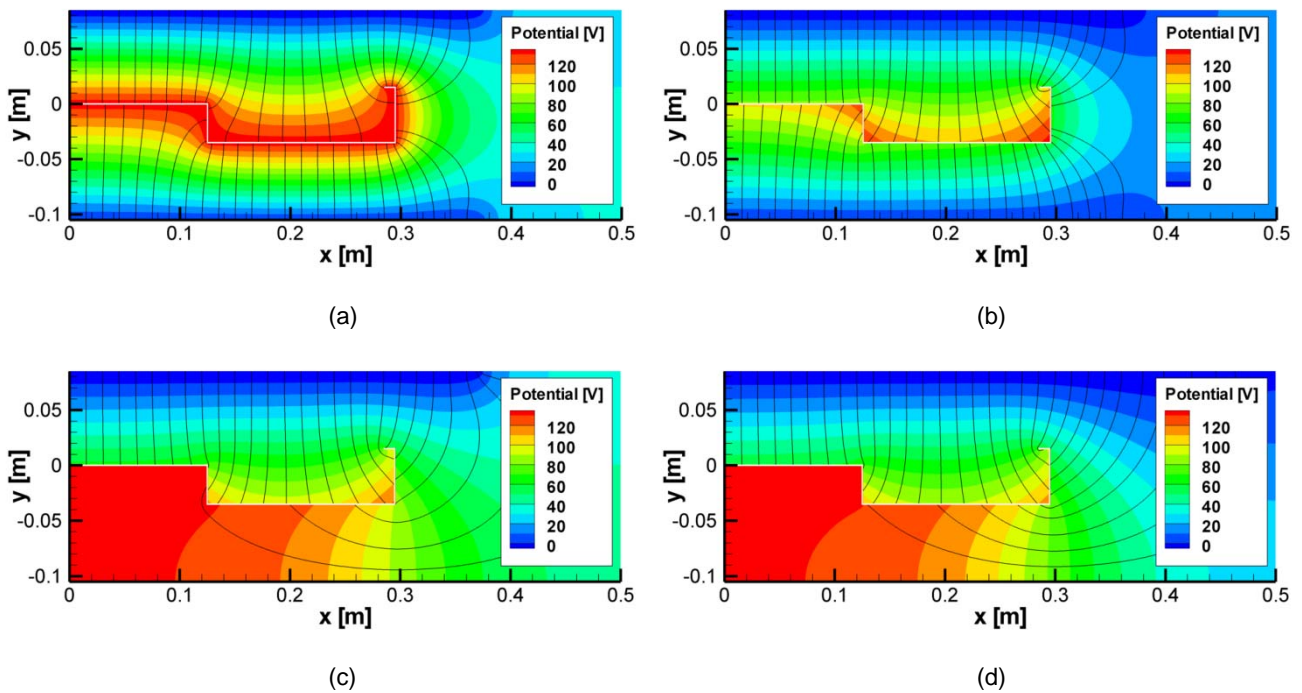


Abbildung 7: Elektrisches Potential und Verlauf der elektrischen Feldlinien zu verschiedenen Zeiten während des Beschichtungsvorgangs: $t = 0$ s (a), $t = 9$ s (b), $t = 18$ s (c), $t = 22$ s (d).

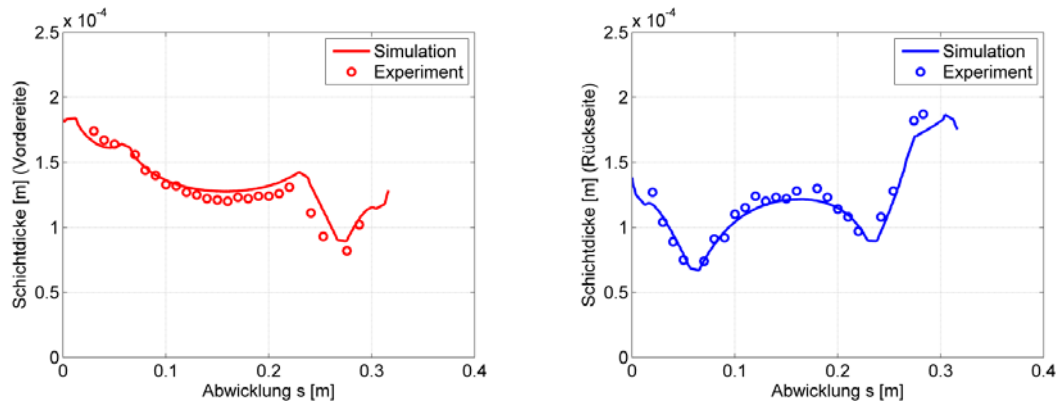


Abbildung 8: Vergleich der experimentell bestimmten Schichtdicken mit den Simulationen für die Geometrie B.

4. Zusammenfassung und Ausblick

Mithilfe eines einfachen mathematischen Modells konnte der Beschichtungsvorgang eines elektrotauchemaillierten Bauteils zuverlässig und effizient berechnet werden. Das vorliegende Modell kann nun als Grundlage für eine Optimierung des Verfahrens benutzt werden, um eine möglichst homogene Schichtdicke über das gesamte Blech zu erreichen und um somit Materialkosten einzusparen.

Literaturverzeichnis

- [1] Van der Biest, O. O. and Vandeperre, L. J.: Electrophoretic Deposition of Materials, Annu. Rev. Mater. Sci., 29:327-352, 1999.
- [2] Besra, L. and Liu, M.: A review on fundamentals and applications of electrophoretic deposition (EPD), Progress in Material Science, 52:1-61, 2007.
- [3] Russel, W. B., Saville, D. A.: Colloidal dispersions, Cambridge Univ. Press, 1999.
- [4] Biesheuvel, P. M. and Verweij, H.: Theory of Cast Formation in Electrophoretic Deposition, Journal Am. Ceram. Soc., 82(6):1451-1455, 1999.
- [5] Gonzáles-Cuenca, M., Biesheuvel, P. M. and Verweij, H.: Modeling Constant Voltage Electrophoretic Deposition from a Stirred Suspension, AIChE Journal, 46(3):626-631, 2000.
- [6] Alt, W.: Nichtlineare Optimierung : eine Einführung in Theorie, Verfahren und Anwendungen, Vieweg Verlag, 2002.