

Höhere Ressourceneffizienz durch erweiterte Dünnwand-spritzgießtechnik mittels thermischer Barriere-Schichten (TBC) im Werkzeug

Paul Ditjo¹, Anatoliy Batmanov², Ivan K. Kibet¹, Heiko Hofmann¹, Vanessa Frettlöh², Frank Mumme², Jürgen Wieser^{1*}

1 Institut für Kunststofftechnik Darmstadt, Hochschule Darmstadt, Haardtring 100, 64295 Darmstadt
2 KIMW Forschungs-gGmbH, Lutherstraße 7, 58507 Lüdenschied

Informationen zum Artikel

Veröffentlicht am 20.01.2022

Zum IGF-Vorhaben Nr. 20442N
Laufzeit: 01.02.2019 - 31.07.2021

* Korrespondierender Autor
Email: juergen.wieser@h-da.de

Zusammenfassung

Ziel des Projektes war es, thermische Barrierschichten (TBC) für Spritzgießwerkzeuge zu entwickeln und deren Potenzial zur Erweiterung des Dünnwand-spritzgießens zu ermitteln. Beim Einsatz im Spritzgießwerkzeug sollten neben der Wirkung auf die Fließweglänge auch weitergehende Auswirkungen der Beschichtung auf die Formteiloberfläche und das Füllen komplexerer praxisnaher Kavitäten betrachtet werden. Stellvertretend für Verpackungsanwendungen werden dazu Versuche mit PP bei Wandstärken von 0,3 mm durchgeführt. Für technische Anwendungen wurde repräsentativ PC/ABS-Blend mit 0,9 mm Wandstärke eingesetzt. Die Untersuchungen beinhalteten verschiedene Werkzeugtemperaturen, Schmelztemperaturen, Massepolster sowie Einspritzgeschwindigkeiten. Neben dem Vergleich der Fließweglängen in einem offenen Werkzeug sollten insbesondere auch praxisnahe Füllsituationen betrachtet werden. Dazu wurde ein weiterer Werkzeugeinsatz mit Kreuzrippen, unterschiedlichen Oberflächentopographien und Bindenahtsituationen konzipiert und realisiert. Auch hier wurden Einsätze mit einer thermischen Barrierschicht den jeweiligen unbeschichteten Referenzeinsätzen gegenübergestellt. Insgesamt lässt sich zusammenfassen, dass bei den Untersuchungen zu den erreichbaren Fließweglängen grundsätzlich eine tendenzielle Verbesserung beobachtet werden konnte. Der Effekt ist mit den gegenwärtig entwickelten Beschichtungen allerdings nicht so groß, dass er den Aufwand einer Beschichtung für Praxiswerkzeuge rechtfertigen würde. Andererseits konnte bei den praxisnäheren Formteilgeometrien mit Kreuzrippen ein deutlich größerer Effekt auf die Formfüllung gezeigt werden und insbesondere in kritischen Bindenahtsituationen ergeben sich durch die TBC erhebliche Verbesserungen in der Mechanik und Optik der Bindenähte. Strukturierte Werkzeugoberflächen werden durch die Beschichtung nicht vollständig konturfolgend abgebildet, so dass weniger ausgeprägte Topographien nach der Beschichtung zu berücksichtigen sind. Das Verschleißverhalten der Beschichtungen erwies sich als vielversprechend für die Art der Anwendung.

Einleitung

Die Reduktion des Ressourcenbedarfs und damit des ökologischen Fußabdrucks unserer Produkte steht derzeit im Fokus des öffentlichen Interesses. Moderne Verpackungen sind angesichts des weltweiten gesellschaftlichen Wandels zu Kleinsthaushalten und den damit verbundenen Veränderungen der Lebensweisen z.B. mit „Convenience Food“ allgegenwärtig. Die Möglichkeit einer Reduktion des Materialeinsatzes

hat hierbei gleich mehrere positive Auswirkungen auf die Ökologie und Ökonomie solcher Verpackungen und ist dadurch betriebswirtschaftlich und volkswirtschaftlich hochgradig attraktiv. Zum einen wird der Materialeinsatz an sich und damit der Ressourcenaufwand der gesamten Herstellkette des Materials reduziert. Gleichzeitig sinken auch die Materialkosten. Weiterhin werden die Verpackungen leichter, was in der Logistikkette Vorteile bringt. Und nicht zuletzt wird auch das

Abfallaufkommen insgesamt reduziert, was unabhängig vom Verwertungsszenario in jedem Fall vorteilhaft ist. Aufgrund der immer weiter steigenden Anforderungen hinsichtlich der Funktionalität und der damit verbundenen Komplexität werden Verpackungen immer häufiger spritzgegossen. Der erforderliche Werkstoffeinsatz verhält sich direkt proportional zur Wandstärke der Formteile. Häufig wird die Mindestwandstärke jedoch nicht durch die Gebrauchseigenschaften der Verpackung definiert, sondern durch den Spritzgießprozess. Gleiches gilt auch für zahlreiche technische Bauteile z.B. für dünnwandige, großflächige Gehäuseteile. So wird die Mindestwandstärke oft durch die erreichbaren Einspritzdrücke an den Spritzgussmaschinen limitiert, da durch die geringen Fließquerschnitte von Dünnwandformteilen sehr hohe Einspritzdrücke notwendig werden, um die Kavitäten zu füllen. Alternative werkzeug-technische Lösungen, wie die Reduzierung der Fließweglänge oder die Erhöhung der Anzahl der Anspritzpunkte sind aufgrund von werkzeugtechnischen oder artikel- und qualitätsspezifischen Restriktionen oftmals nicht realisierbar. Ein verbessertes Füllverhalten kann theoretisch auch durch eine generell höhere Werkzeugtemperatur erreicht werden, bewirkt jedoch direkt eine längere Zykluszeit und wirkt sich damit stark negativ auf die Produktivität des Prozesses aus. Eine verbesserte Füllung kann auch durch variotherme Temperierung erreicht werden, bei der die Werkzeugwandtemperatur kurzfristig während der Formfüllphase angehoben wird. Aber auch hier verlängert sich die Zykluszeit und dies verbietet sich insbesondere bei den schnellaufenden Maschinen, wie sie im Verpackungssektor üblich sind. Darüber hinaus führt die Variothermtechnologie zu erhöhten Energieaufwendungen, so dass, neben den erhöhten Kosten für die längere Zykluszeit, noch die Aufwände für die Erwärmung der Kavität und für die aufwändige Implementierung der Technologie in das Werkzeug hinzukommen. Mittels auf die Werkzeugoberfläche aufgebracht thermischen Barriere-Schichten, sogenannter „thermal barrier coatings“ (TBC) kann der Wärmeabfluss aus dem schmelzflüssigen Kunststoff in die Werkzeugoberfläche kurzfristig verzögert [1] und die Formfüllung verbessert werden. Der isolierende Effekt einer TBC auf Werkzeugplatten [2], der Werkzeugkavität [3,4,5] oder Heißkanaldüsen [6] im Spritzguss wurde zwar bereits beschrieben, und die gemeinnützige KIMW Forschungs-GmbH hat den Effekt gemeinsam mit Anwendern aus der Industrie phänomenologisch betrachtet [4], jedoch existierte bislang keine grundlegende Untersuchung des

Effektes einer thermischen Barrierschicht auf Werkzeugen für den Dünnwandstritzguss.

Schichtentwicklung

Thermische Barrierschichten sind vor allem aus Anwendungen im Bereich von Hochtemperaturapplikationen wie z.B. Turbinen oder Dieselmotoren bekannt. Spritzgießwerkzeuge, auf denen eine TBC abgeschieden werden soll, stellen dagegen Anforderungen, die sich deutlich von denen der Gasturbinen unterscheiden. Die Arbeitstemperaturen sind deutlich geringer, da die Schmelzetemperaturen der zu verarbeitenden Kunststoffe in einem Bereich zwischen 180°C bis 340°C (für Hochleistungskunststoffe bis 400°C) liegt und die beschichteten Werkzeuge auf Temperaturen zwischen 8°C und 170°C (bei Hochleistungskunststoffen wie PEEK bis 210°C) temperiert werden. Zudem stellen Spritzgusswerkzeuge hohe Ansprüche hinsichtlich Oberflächengüte und Geometrieübertragung. Die Methode der Applikation als auch die Ausprägung der TBC müssen an die Bedürfnisse im Spritzguss adaptiert werden.

Eine wichtige Rolle zur Herstellung von thermischen Barrierschichten spielen Metalloxide. Diverse metalloxidische Keramiksichten können als thermische Barrierschichten (TBC) zum Einsatz kommen [7]. Allerdings sind nicht alle mit den Werkzeugstählen hinsichtlich ihrer thermomechanischen Eigenschaften kompatibel. Die Wärmeleitfähigkeit von Yttrium stabilisiertem Zirkoniumdioxid (YSZ) ist erheblich geringer als die der Werkzeugstähle, jedoch sind die Wärmeausdehnungskoeffizienten beider Materialien sehr ähnlich. Yttriumoxid verhindert dabei in einem Niedertemperatur-Beschichtungsverfahren die Umwandlung der Hochtemperaturphase des ZrO_2 -Kristallgitters (kubische bzw. tetragonale Struktur) in die Niedertemperaturphase (monoklin). Außerdem weist YSZ eine hohe Widerstandsfähigkeit gegenüber Feuchtigkeit, geringe elektrische Leitfähigkeit [8], chemische Inertheit [9] und gute thermische Schockbeständigkeit [10] auf. Allerdings entstehen durch die Dotierung mit Yttriumoxid viele Sauerstoffionen-Leerstellen, wodurch das Material sauerstoffleitend wird und das Substratmaterial korrodieren kann. Das kann zu einem Ablösen der TBC kommen. Durch oxidationsstabile Haftsichten wie Siliziumdioxid, Aluminiumoxid und Mullit kann dieses Problem überwunden werden.

Zur Abscheidung von TBC Schichten aus Yttrium-stabilisiertem Zirkoniumoxid gibt es mehrere Verfahren wie PVD, CVD und Sol-Gel-

Beschichtung [11,12,13,14,15]. Ein wichtiger Vorteil der chemischen Gasphasenabscheidung gegenüber der physikalischen Gasphasenabscheidung ist die 3D Fähigkeit dieses Prozesses, so dass auch Spritzgießwerkzeuge mit komplexer Geometrie beschichtet werden können [16]. Zudem ist das CVD Verfahren relativ einfach zu handhaben und erfordert keine komplizierte Ausrüstung. Durch den Einsatz von metallorganischen Vorläuferverbindungen können die Beschichtungen bei deutlich reduzierten Prozesstemperaturen, im Vergleich zur klassischen CVD, abgeschieden werden [17, 18, 19]. Dies erlaubt die Beschichtung von präzise gearbeiteten Werkzeugen ohne die Maße und die Härte des Substrates zu verändern [28, 29]. Aus diesen Gründen war die CVD Technik das Verfahren der Wahl, um die TBC auf den Werkzeugeinsätzen zu applizieren.

Intensive und detaillierte Untersuchungen an der gemeinnützigen KIMW Forschungs-GmbH haben gezeigt, dass durch eine gezielte Wahl der CVD-Prozessparameter eine bemerkenswerte 3D Fähigkeit der Beschichtung erreicht wird. Eine homogene Beschichtung von nicht ebenen Werkzeugflächen sowie Vertiefungen und Spalten mit Aspektverhältnissen von bis zu 1:60 sind mit der Technologie realisierbar [20, 21]. Im Rahmen bisheriger Untersuchungen (445°C-540°C und 1-5 mbar) wurde eine homogenere Schichtdickenverteilung bei geringeren Beschichtungstemperaturen und niedrigeren Drücken erreicht. Dies spielt auch im Bereich des Dünnwandspritzguss eine wichtige Rolle, da hier sehr kleine Bereiche mit Vertiefungen präzise zu beschichten sind, um die entsprechende Oberflächengüte, Entformung und Funktionalität zu erreichen. Zur Erzeugung der Beschichtungen kann entweder kristallines ZrO_x oder aber alternierende Schichten aus kristallinen und amorphen Lagen abgeschieden werden (siehe Abb. 1). Durch diesen Aufbau werden die inneren Spannungen reduziert und die Beschichtung besonders flexibel und belastbar [22]. Um die unterschiedlichen Schichten zu realisieren, kommen Yttrium dotierte sowie mit einem Phosphat-Additiv versetzte Zirkoniumprecursoren zum Einsatz [23, 24].

Die CVD Technologie zur Abscheidung von ZrO_2 Schichten aus flüssigen metallorganischen Vorläuferverbindungen wurden an der KIMW Forschungs-gGmbH weiterentwickelt, um Beschichtungen mit optimierten thermischen Barriere Eigenschaften auf die Spritzgießwerkzeuge zu applizieren. Die abgeschiedenen Schichten wurden mittels unterschiedlicher Untersuchungsmethoden hinsichtlich ihrer chemischen und physikalischen

Eigenschaften charakterisiert. Es wurde festgestellt, dass die Schichten, die bei höheren Temperaturen abgeschieden wurden, bessere mechanische sowie thermisch isolierende Eigenschaften, aufgrund der höheren Porosität, aufweisen.

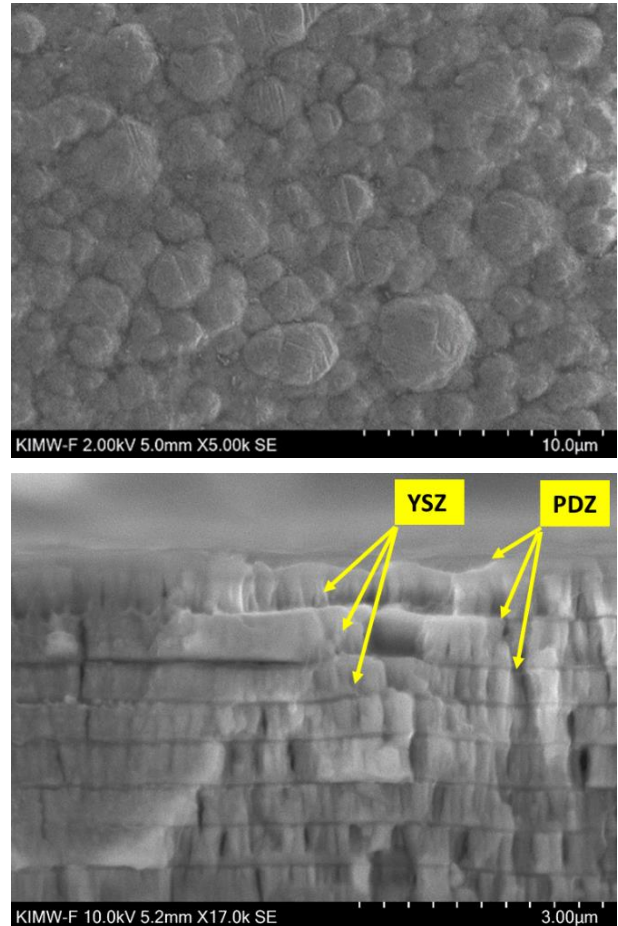


Abb. 1: REM Aufnahmen der Oberfläche einer Multilagen Beschichtung aus kristallinem Yttrium stabilisiertem Zirkoniumoxid (YSZ) und amorphem Phosphor dotiertem Zirkoniumoxid (PDZ), das untere Bild zeigt die Schichtaufbau.

Wirkung und Potenziale der TBC beim Spritzgießen

Ziel der Spritzgießversuche war es, die Wirkungsweise von thermischen Barrierschichten bei der Formfüllung besser zu verstehen, mögliche Einsatzgebiete solcher Beschichtungen zu identifizieren und die Grenzen der Anwendung auszuloten. Als Formmassen wurden dazu repräsentativ für Verpackungsanwendungen ein Polypropylen (PP 194-NA25 von INEOS) und stellvertretend für technische Anwendungen ein PC/ABS-Blend (Bayblend T85 XF von Covestro) eingesetzt.

Für die spritzgusstechnischen Untersuchungen kamen zwei Werkzeugeinsätze aus 1.2343 zum Einsatz. Zum einen ein Werkzeugeinsatz für ein

200 mm langes streifenförmiges Formteil, mit dem die erreichbaren Fließwege unter verschiedenen Verarbeitungsbedingungen und mit verschiedenen Beschichtungsvarianten untersucht werden können (siehe Abb. 2)

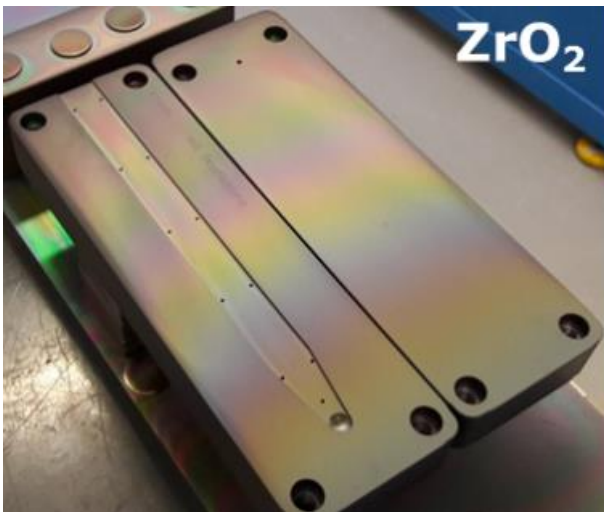


Abb. 2: Aufnahme eines mit ZrO_2 beschichteten Versuchswerkzeugeinsatzes).

Neben den Einsätzen zur Fließweglängenmessung wurden Einsätze konzipiert, um weitere Eigenschaften der thermischen Barrierschichten zu untersuchen. Ziel war es hier, Aussagen zum Füllverhalten in komplexen Füllsituationen mit z.B. Rippenstrukturen, Aussagen zum Potenzial der Barrierschichten zur Verbesserung von Bindenahteigenschaften, Aussagen zur Beeinflussung der abbildbaren Oberflächenstrukturen durch die Beschichtung sowie Aussagen zur Dauerhaftigkeit und Verschleißbeständigkeit der Beschichtungen zu erhalten (siehe Abb. 3).

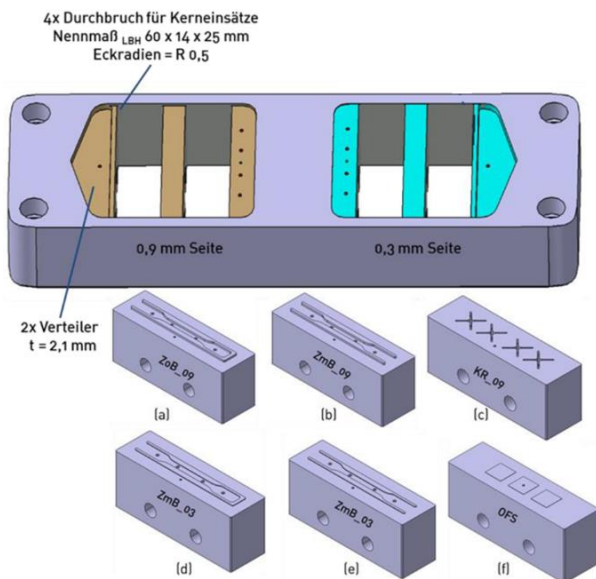


Abb. 3: CAD-Modell eines Wechseleinsatzes und der Teileinsätze zur Realisierung komplexer Füllsituationen.

Um den Effekt von TBC auf dünnwandige Spritzgießanwendungen zu betrachten, wurden zunächst die erreichbaren Fließweglängen in typischen Dünnwandsituationen mit 0,3 mm bzw. 0,9 mm Wanddicke ermittelt. Mit allen thermischen Barrierschichten konnten zwar erhöhte Fließweglängen gegenüber dem unbeschichteten Stahleinsatz erzielt werden, allerdings waren diese Effekte klein und erscheinen zunächst zur Erzielung längerer Fließwege in der industriellen Anwendung noch nicht ausreichend (siehe beispielhaft Abb.4). Bei elektrisch hoch isolierenden Formmassen (PP natur) zeigten sich während der Verarbeitung in den beschichteten Werkzeugen starke elektrostatische Aufladungseffekte, die Entformungsprobleme nach sich zogen.

Vergleich der mittleren Fließweglänge

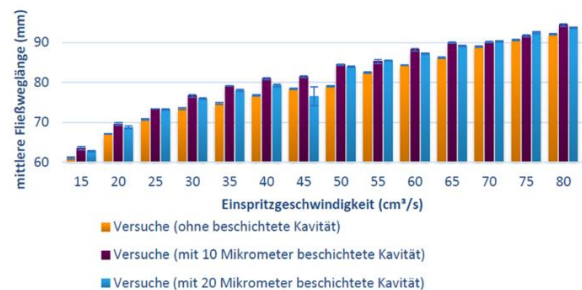


Abb. 4 Fließwege in Abhängigkeit der Beschichtungsdicke und Einspritzgeschwindigkeit bei einer Massetemperatur von 250°C und einer Werkzeugtemperatur von 65°C.
Material: Bayblend T85 XF

Andererseits konnte die Füllung von schlecht entlüfteten Formteilbereichen, wie beispielsweise bei Rippenstrukturen im Formteil deutlich verbessert werden. Es wird vermutet, dass die Oberflächentopographie der TBC zu einer verbesserten Entlüftung kritischer Werkzeugbereiche beiträgt. Dies verbessert insbesondere auch die Bindenahteigenschaften von kritischen Bindenähten in schwierig zu füllenden Formteilbereichen. In kritischen Bindenahtsituationen konnte die Bindenahtfestigkeit erheblich verbessert (siehe Abb. 5) und die Ausprägung der Bindenaht (siehe Abb. 6) deutlich reduziert werden.

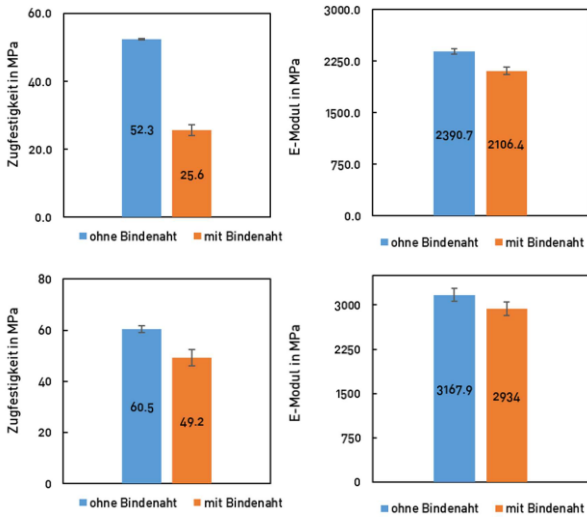


Abb. 5: Zugfestigkeit und E-Modul bei Abformung auf der Stahloberfläche (oben) und auf einer TBC WZ-Oberfläche (unten). Formmasse: Bayblend T85 XF

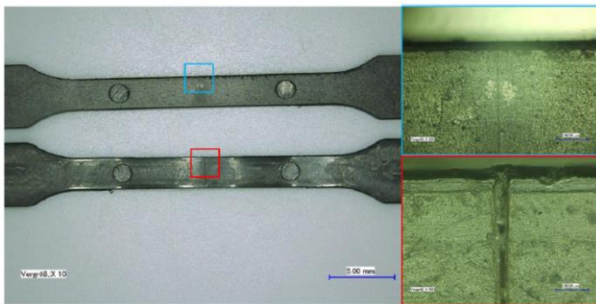


Abb. 6: Fließwege in Abhängigkeit der Beschichtungsdicke und Einspritzgeschwindigkeit bei einer Massetemperatur von 250°C und einer Werkzeugtemperatur von 65°C. Material: Bayblend T85 XF

Im Hinblick auf die Abformung spezieller Oberflächenstrukturen konnte gezeigt werden, dass die eingebrachten Erodier-Strukturen (VDI 3400) abgeformt werden konnten, es jedoch zu einer Veränderung bzw. Einebnung der abgeformten Strukturen kam. Bei strichpolierten und polierten Oberflächen findet eine Aufräumung der Oberflächen statt, die den Glanzgrad der abgeformten Formteile reduzieren.

Die gesamten Forschungsergebnisse können einem umfangreichen Forschungsbericht entnommen werden. Dieser ist über den Kontakt zu den beteiligten Instituten erhältlich.

Danksagung

Das IGF-Vorhaben 20442N der Forschungsgesellschaft Kunststoffe e.V. (FGK) wurde über die



im Rahmen des Programms zur Förderung der industriellen Gemeinschaftsforschung und -entwicklung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Klimaschutz aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.

Gefördert durch:



aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages

Für diese Förderung sei gedankt.

Ebenso gilt der Dank der Forschungsgesellschaft Kunststoffe e.V.



Weiterhin danken wir den im projektbegleitenden Ausschuss vertretenen Unternehmen für ihre fachliche Unterstützung.

Die Autoren bedanken sich bei den beteiligten Kolleginnen und Kollegen für die hervorragende Zusammenarbeit. Ebenso danken die Autoren den Studierenden, die als Hilfskräfte oder durch ihre Studien- und Abschlussarbeiten zum Gelingen des Vorhabens beigetragen haben.

Die ungekürzte oder auszugsweise Wiedergabe dieses Artikels und seiner Verwendung zu Werbezwecken bedarf einer schriftlichen Genehmigung durch die beteiligten Institute.

Reprints of this report or parts of it or its use for promotion purposes require the prior written permission of the institutes involved.

Literatur

- [1] Wübken, G.: Einfluss der Verarbeitungsbedingungen auf die innere Struktur thermoplastischer Spritzgussteile unter besonderer Berücksichtigung der Abkühlverhältnisse, Dissertation - RWTH Aachen, (1974).
- [2] Blais, P. R.; Macleod, D. A.; Mold-tool system including cooling-insert assembly being positioned proximate to nozzle assembly. Patent WO 2012112473A1 (2012).
- [3] Valls Anglés, I.; Hamasaiid, A.; Method of material forming processes in preheated or melted state to strongly reduce the production cost of the produced parts; Patent EP 2 684 627 A1 (2012).
- [4] Atakan, B.; Khlopyanova, V.; Mausberg, S.; Mumme, F.; Kandzia, A.; Pflitsch, Ch.; Chemical vapor deposition and analysis of thermally insulating ZrO₂ layers on injection molds, Phys. Status Solidi C12, No. 7 (2015) 878-885.
- [5] Bobzin, K; Hopmann, Ch.; Öte, M.; Knoch, M. A.; Alkhasli, I.; Dornebusch, H.; Schmitz, M.; Tailoring the heat transfer on the injection moulding cavity by plasma sprayed ceramic coatings; IOT Conf. Series: Materials Science and Engineering 181 (2017) 012013.
- [6] Bouti, A.; Gray, S. L.; Non-stringing hot tip, Patent WO 2009097257A1 (2009).
- [7] X.Q. Cao, R. Vassen, D. Stoeber, Ceramic materials for thermal barrier coatings., Journal of the European Ceramic Society, Vol.: 24(1), (2004) 1–10.
- [8] M. Levichkova, V. Mankov, N. Starbov, D. Karashanova, B. Mednikarov, K. Starbov, Surf. Coat. Tech. 141 (2001) 70.
- [9] N.Q. Minh, J. Am. Ceram. Soc. 76 (1993) 563.
- [10] R. Rampon, O. Marchand, C. Filiatre, G. Bertrand, Surf. Coat. Tech. 202, 18 (2008) 4337.
- [11] J. Izquierdo, G. Bolat, N. Cimpoesu, L.C. Trinca, D. Mareci, R.M. Souto, Electrochemical characterization of pulsed layer deposited hydroxyapatite-zirconia layers on Ti₂₁-Nb₁₅-Ta₆-Zr alloy for biomedical application., Appl. Surf. Sci., 385 (2016), pp. 368-378R.
- [12] G.I. Cubillos, M. Bethencourt, J.J. Olaya, Corrosion resistance of zirconium oxynitride coatings deposited via DC unbalanced magnetron sputtering and spray pyrolysis-nitriding., Appl. Surf. Sci., 327 (2015), pp. 288-295.
- [13] Z. Lei, Q. Zhang, X. Zhu, D. Ma, F. Ma, Z. Song, et al., Corrosion performance of ZrN/ZrO₂ multilayer coatings deposited on 304 stainless steel using multi-arc ion plating., Appl. Surf. Sci., 431 (2018), pp. 170-176.
- [14] Z. Cheng, J. Yang, F. Shao, X. Zhong, H. Zhao, Y. Zhuang, et al., Thermal stability of YSZ coatings deposited by plasma spray-physical vapor deposition., Coatings, 9 (8) (2019), p. 464.
- [15] D. Wang, G.P. Bierwagen, Sol-gel coatings on metals for corrosion protection., Prog. Org. Coating, 64 (4) (2009), pp. 327-338.
- [16] J. D. Plummer, M. Deal, P. B. Griffin, Silicon VLSI Technology: Fundamentals, Practice and Modeling, Upper Saddle River, NJ: Prentice Hall, 2000.
- [17] Krumdieck, S. P., Sbaizero, O., Bullert, A., Raj, R., Solid Ytria-Stabilized Zirconia Films by Pulsed Chemical Vapor Deposition from Metal-organic Precursors, J. Am. Ceram. Soc. 85 [11] (2002) 2873-2875.
- [18] Harasek, S. et al., Metal-organic chemical vapor deposition and nanoscale characterization of zirconium oxide thin films, Thin Solid Films 414 (2002) 199-204.
- [19] Andrieux, M. et al.: Residual stress study of nanostructured zirconia films obtained by MOCVD and by sol-gel routes, Applied Surface Science 276 (2013) 138-146.
- [20] Fornalczyk, G.: 3D-konforme CVD-Beschichtungen von Werkzeugformeinsätzen, Kunststoffverarbeitung Deutschland 2016, S. 170-171.
- [21] Fornalczyk, G.: Anwendungsbereiche deutlich erweitert – CVD-Beschichtung dreidimensionaler Konturen schützt Formeinsätze, VDWF im Dialog 2/2017, S. 38-39.
- [22] Daniel, R.; Meindlhuber, M., Zalesak, J., Sartory, B., Zeilinger, A., Mitterer, C., Keckes, J., Materials and Design 104 (2016) 227.
- [23] Fornalczyk, G., Sommer, M., Mumme, F.: Ytria-Stabilized Zirconia Thin Films via MOCVD for Thermal Barrier and Protective Applications in Injection Molding, Key Engineering Materials 742 (2017) 427-433; KEM.742.427
- [24] Fornalczyk, G.: Verschleiß gebändigt – Neue Lösungsansätze für CVD-Beschichtungen von Werkzeugformeinsätzen, Magazin für Oberflächentechnik 70 [11] (2016) 40-42.