

Günther Heisskanaltechnik GmbH

Thermisch isolierende Schichten für die Kunststoffverarbeitung

Abschlussbericht über ein Entwicklungsprojekt,
gefördert unter dem Az: 32418/01-21/2 von der
Deutschen Bundesstiftung Umwelt

von

Dipl.-Ing. Marco Kwiatkowski und Dipl.-Ing. Frank Mumme

März 2016

Projektkennblatt
der
Deutschen Bundesstiftung Umwelt



Az	32418/01-21/2	Referat	Fördersumme	91.000 €
----	---------------	---------	-------------	-----------------

Antragstitel

Thermisch isolierende Schichten für die Kunststoffverarbeitung

Stichworte

Laufzeit	Projektbeginn	Projektende	Projektphase(n)
12 Monate	8.1.2015	7.01.2016	1

Zwischenberichte: alle 6 Monate Kurzbericht

Bewilligungsempfänger

Günther Heisskanaltechnik GmbH

Tel +49 6451 5008-416

Fax +49 6451 5008-417

Projektleitung: Herr
Marco Kwitakowski

Bearbeiter: dito

Kooperationspartner

Kunststoffinstitut Lüdenscheid GmbH

Zielsetzung und Anlass des Vorhabens

Die Beschichtung der Heißkanalkomponenten mit thermisch isolierenden Schichten ist der innovative Ansatz, die Schmelzwärme des Kunststoffes in dem Schmelzkanal zu konservieren und die von außen zugeführte Heizenergie zu verringern.

Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden

AP1: Im ersten Arbeitspaket wurden die Anforderungen an die Anlagentechnik, der Prozesstechnik und Schichteigenschaften erläutert und in Form eines Pflichtenheftes zusammengefasst.

AP2: In diesem Arbeitspaket wurden die theoretischen Grundlagen für die zu entwickelnden Beschichtungsprozesse und Schichtsysteme erörtert. Insbesondere die Reaktionsverläufe der zugeführten Precursoren (Gasphasenreaktion versus Oberflächenreaktion) bei gegebenen Temperaturen und Gasgeschwindigkeiten wurden hinsichtlich der zu beschichtenden Geometrien und notwendigen höheren Schichtdicken hinterfragt. Die Beschichtungsergebnisse mussten wie vorab beschrieben durch unterschiedlichste Untersuchungsmethoden hinsichtlich verschiedenster Eigenschaftsmerkmale (z.B. Schichthaftung, -porosität, -dicke, thermische Schichteigenschaften etc.) analysiert werden. Daher bildeten das AP 2 zusammen mit AP3 in seiner Gesamtheit auch die beiden größten Arbeitspakete.

AP3: Die Entwicklung der thermisch isolierenden Schichten erforderte das Zusammenspiel unterschiedlicher Analysen der Schichtcharakterisierung. Daher sind in dem AS 3 neben der Entwicklung und Abstimmung spezifischer Schicht- und Prozesseigenschaften auch verschiedenste Untersuchungen zur Schichtcharakterisierung notwendig geworden, um durch

Analytik aber auch durch praktische Versuche wesentliche Qualitätsmerkmale der Schicht zu erforschen. Das Kunststoffinstitut führte hierbei die praktischen Schichtvoruntersuchungen aus, die notwendig sind, um vor allem Aussagen zu thermischen Schichteigenschaften in Abhängigkeit unterschiedlicher Spritzgießprozessbedingungen (was zu unterschiedlichen Schichtzusammensetzungen und Schichtdicken führt) zu analysieren. Die Wärmeleitfähigkeit der Schichten wurde empirisch durch den bei der Firma Günther Heisskanaltechnik vorhandenen Prüfstand ermittelt.

AP4: Für die praktischen Versuche und Untersuchungen unter seriennahen Spritzgießbedingungen mussten verschiedene Heißkanalkomponenten angefertigt werden, um die in AS 2, AS 3 erläuterten Schichtmerkmale und dargestellten Schichten für produktionszwecke umzusetzen.

AP5: In diesem Arbeitspaket wurden die wirtschaftlichen und ökologische Kennzahlen ermittelt. Hierzu wurden die beschichteten Komponenten in einem Spritzgießwerkzeug verbaut und die in AP4 festgestellten Leistungswerte der beschichteten Komponenten unter Spritzgießbedingungen zu testen.

AP6: In diesem Arbeitspaket wurden die projektbegleitenden Managementaufgaben zusammengefasst.

Ergebnisse und Diskussion

Im Projekt ThermProtec wurde das Ziel verfolgt den Energieverbrauch von Heißkanaldüsen für die Fertigung von Kunststoffbauteilen im Spritzgießprozess zu reduzieren. Hierzu wurden verschiedene Komponenten einer Heißkanaldüse mit einer Zirkoniumdioxid Schicht ausgestattet. Mit einer ca. 75µm Schichtdicke konnte die Energieaufnahme von 74Watt auf 50 Watt reduziert werden. Dies entspricht einer Energieeinsparung von 33%. Ebenso konnte die Temperatur zum homogenen Aufschmelzen des Kunststoffes um 20°C abgesenkt werden. Hierdurch kann im nachfolgenden Spritzgießprozess die Gefahr einer thermischen Degeneration reduziert werden. In der Folge ist mit einer höheren Bauteilqualität zu rechnen.

Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation

Die Wirkung der Schichten aus dem Projekt wurden auf der Firmenveranstaltung der Firma TER Hell am 4. April in Form eines Vortrages „Thermische Barrierschichten für die Kunststoffverarbeitung“ vorgestellt. Ebenso wurden beschichtete Muster auf der Hannover-Messe im April dieses Jahres ausgestellt. Vorgesehen ist eine Veröffentlichung in der Fachzeitschrift „Plastverarbeiter“.

Fazit

Der wirtschaftliche Nutzen der abgeschiedenen Schichten für die untersuchten Heißkanalkomponenten ist bei Schichtdicken von ca. 35 µm erfüllt. Neben der Einsparung von elektrischer Energie in Höhe von ca. 15% wird hier die für das homogene Aufschmelzen des Kunststoffes notwendige Temperatur um ca. 10°C abgesenkt. Der Vergleich des Energieverbrauches der Schichtabscheidung und der Energieeinsparung anhand der im Projektverlauf beschichteten PM Heißkanalführungskomponente im Produktionsprozess ergibt eine positive Bilanz: Für den Betrieb eines 192 Fach Werkzeuges kann in einem 4 Jährigen Dauereinsatz eine Energiemenge von 20 MW eingespart werden.

Inhaltsverzeichnis

1	Aufgabenstellung	5
2	Planung der Arbeiten lt. Projektantrag	5
2.1	AP1: Grundlagenuntersuchung und Definition der Anforderungen	5
2.2	AP2: Systemtechnik	
2.3	AP3: Prozesstechnik	6
2.4	AP4: Anwendungstechnik	7
2.5	AP5: Produkte und Anwendungen.....	6
3	Ergebnisse.....	8
3.1	P1: Grundlagenuntersuchung und Definition der Anforderungen.....	5
3.2	AP2: Systemtechnik	
3.3	AP3: Prozesstechnik	6
3.4	AP4: Anwendungstechnik	7
3.5	AP5: Produkte und Anwendungen.....	10
4	Zusammenfassung und Bewertung	38
4.1	Bewertung der thermisch isolierenden Schichten	39
4.2	Vergleich mit dem Stand der Technik	39
4.3	Ausblick.....	40

1 Aufgabenstellung

Die Herstellung von Kunststoffbauteilen mittels Spritzgießverfahren ermöglichen eine hohe erreichbare Oberflächenqualität. Für eine optimale Produktion anspruchsvoller Hochglanz- Kunststoffoberflächen ist eine hochpräzise gearbeitete, einwandfreie Werkzeugoberfläche notwendig. Das Aufschmelzen des Kunststoffes in der Plastifiziereinheit, sowie die exakte Temperaturführung der Schmelze im Angußsystem ermöglicht zusammen mit der beschriebenen Werkzeugoberfläche fehlerfreie und spannungsarme Kunststoffbauteile. Die Beschichtung der Heißkanalkomponenten mit thermisch isolierenden Schichten ist der innovative Ansatz, die Schmelzwärme des Kunststoffes in dem Schmelzekanal zu konservieren und die von außen zugeführte Heizenergie zu verringern. Eine Beschichtung der Innenseite von Heißkanälen würde dazu beitragen, dass der Bedarf an für den Prozess benötigter elektrischer Heizenergie gesenkt werden könnte. Dadurch würden laufende Kosten eingespart und die Umwelt weniger belastet.

2 Planung der Arbeiten lt. Projektantrag

Die Arbeiten sind in fünf Arbeitspakete gegliedert.

2.1 AP1: Anforderung

Dieses Arbeitspaket umfasst eine Literatur- und Patentenrecherche zu thermisch isolierenden Schichtsystemen, sowie der Festlegung der im Projektverlauf relevanten technischen Randbedingungen (**AP1.1** bis **AP1.4**).

Aus all diesen Punkten resultiert das Pflichtenheft mit Anforderungsprofil für die thermisch isolierenden Schichtsysteme festgelegt sein (**AP1.5**).

2.2 AP2: Systemtechnik

Die Arbeiten im zweiten Arbeitspaket umfassen im Wesentlichen die Optimierung der CVD Abscheidebedingungen zur Darstellung einer hohen Abscheiderate zur Erreichung der angedachten Schichtdicken. Hierbei ist eine Analyse der Einflüsse der CVD Prozessparameter auf die Werkstoff-, Schicht- und Geometrie

Eigenschaften durchzuführen. Im ersten Arbeitspaket (**AP2.2.1**) wurden die grundsätzlichen Reaktorkonzepte für die zu beschichtenden Bauteilkomponenten diskutiert. Hier stellte sich die Frage welche Anlagenkonfiguration (Kalt- oder Heißwandreaktor) die für die spätere Anwendung entscheidenden Qualitätskriterien und produktionstechnischen Aspekte bestenfalls erfüllen kann.

Die im CVD Prozess ablaufenden Zersetzungsprozesse werden durch eine Vielzahl von Stellgrößen beeinflusst. Zur Darstellung reproduzierbarer Schichtsysteme ist es daher unbedingt notwendig über den avisierten Beschichtungszeitraum eine genaue Regelung aller Stellgrößen zu erreichen. Im (**AP2.2.2**) wurden mögliche Konzepte der Precursorodosierung geprüft. Im letzten Arbeitspaket (AP2.2.3) wurde die grundsätzliche Konfiguration einzelner Anlagenkomponenten sowie die Halterungstechnik für die zu beschichtenden Substrate erörtert.

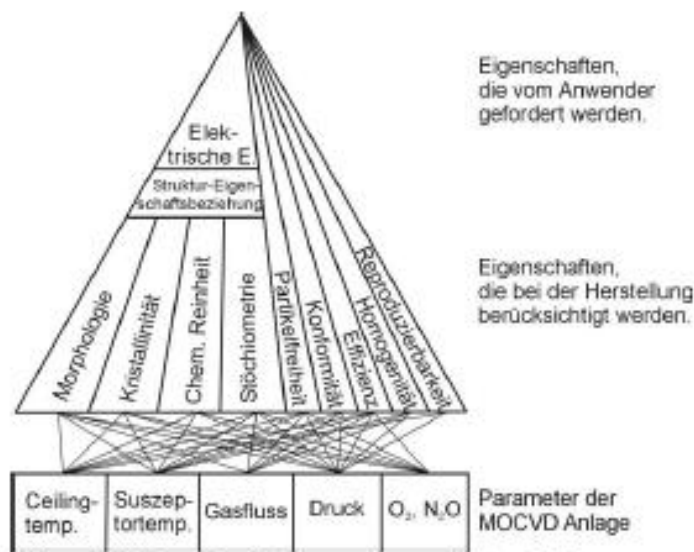


Bild 1: Stellgrößen für die Beeinflussung von Schichteigenschaften im CVD Prozess [5]

2.3 AP3: Prozesstechnik

In drittem Arbeitspaket werden die weiteren Arbeiten mit den entwickelten Schichten und optimierten Parametern durchgeführt. Hierzu werden Probekörper beschichtet, die eine Aussage über Schichtkenngößen ermöglichen (**AP3.2.1-3.2.4**)

Wesentliche Kenngößen im Projekt sind hierbei;

- Wachstumsgeschwindigkeit (nm/h)

- Spaltgängigkeit der Schichtsysteme
- Wärmeleitfähigkeit der entwickelten Schichten
- chemisch physikalische Wechselwirkung der abgeschiedenen Schichten mit zu verarbeitenden Kunststoffen
- Haftung der abgeschiedenen Schichten
- Elektrische Isolierwirkung der Schichtsysteme

Für die Schichtabscheidung wurden in den Arbeitspaketen (**AP 3.1.1-3.1.3**) die notwendigen Vorrichtungen und Prüfkörper erstellt um die notwendigen Kenngrößen zu ermitteln.



Bild 2: Beispielhafter Versuchsträger zur Prüfung der Schichtverteilung (umgebauter Formeinsatz)

2.4 AP4: Anwendungstechnik

In diesem Arbeitspaket sollen Versuche in der Praxis durchgeführt werden, wo sich die entwickelten Schichtsysteme an realen Bauteilen bewähren müssen.

In **AP4.1.1 bis 4.1.2** werden praxisnahe Heißkanalkomponenten hergestellt und in **AP4.1.3** mit thermisch isolierenden Schichten appliziert.

AP4.2.1 bis 4.2.5 umfasst die Analyse der Schichtsysteme die auf praxisnahe Komponenten abgeschieden werden;

- Messung der elektro-mechanischen Barriereigenschaften der Schichtsysteme mittels eines elektrohydraulischen Hydropulsers
- Messung der Oberflächenenergien abgeschiedener Schichten mittels Kontaktwinkelmessung zur Feststellung der polar- dispersen Anteile

- Messung der Haftkräfte thermisch isolierender Schichten im Verarbeitungsprozess mittels Spritzgießtribometer
- Untersuchung der Wärmeeindringfähigkeit und Wärmeleitfähigkeit mittels Thermowellenanalyse

In den weiteren Arbeitspaketen (**AP4.3.1-4.3.2**) werden die mechanischen Eigenschaften der mit hoher Schichtdicke applizierten Bauteile untersucht.

2.5 AP5: Produkte und Anwendungen

In diesem Arbeitspaket werden die Heißkanalbauteile mit größtem Potential für die Anwendung mit ausreichender Dicke thermisch Isolierender Schichten ausgestattet (**AP 5.1-5.4**).

Im letzten Arbeitspaket (AP5.5) werden die im Projektverlauf unter dem Aspekt der technischen Funktionalitäten, Marktrelevanz und Umsetzbarkeit abschließende bewertet und etwaige Patentansprüche geltend gemacht.

3 Ergebnisse

Erste Ergebnisse wurden bereits im Zwischenbericht vom 15.9.2015 zusammengefasst. Hierauf wird nachfolgend verwiesen.

3.1 AP1: Anforderung

Die in dem Konsortium mitarbeitenden Firmen KIMW GmbH und Günther Heißkanaltechnik GmbH stellten die für die technische Evaluation der entwickelten Schichten notwendigen produktionstechnischen Vorgaben;

Verfahrenstechnik:

- Günther Heißkanaltechnik GmbH:
 - o Einsatz von stationär betriebenen Heißkanalsystemen die bis zu einer Temperatur von 350° betrieben werden können.

- Heißkanalkomponenten die im verbauten Zustand hohe mechanische Druckkräfte übertragen müssen.
 - Thermische Wärmeleitfähigkeit der abzuschneidenden Schichten die mindestens auf dem Niveau von Zirkoniumdioxid liegen
 - Beschichtung von komplexen Bauteilgeometrien (z.B. innenliegende Bohrungen).
 - Beschichtung von wärmebehandelten Stählen und Titanwerkstoffen bis zu einer maximalen Prozeßtemperatur von 550°C
- KIMW GmbH:
- Abscheidung von thermisch Isolierenden Schichten auf Basis von Aluminium-, Zirkonium-, Chrom-, Yttrium- und Siliziumdioxid.
 - Variation der Beschichtungstemperaturen und Druckbereiche zur Beeinflussung der Wachstumsgeschwindigkeit und Spaltgängigkeit der jeweiligen Schichtsysteme
 - Erzeugung von amorphen und kristallinen Schichtsystemen
 - Erzeugung monolithischen oder multiphasen Schichtsystemen.
 - Einsatz von CVD Prozesstechnik bei maximal 550°C

Werkzeugtechnik:

- Günther Heißkanaltechnik GmbH:
- Geschliffene Oberflächen
 - Formeinsätze in kleiner Abmessung ausgelegt
 - Formstahl 1.2344 oder ähnliche, > 500°C angelassen.
 - Titan mit einer Anlaßbeständigkeit von 600°C
 - Beständigkeit von beschichteten Oberflächen gegenüber heißen Kunststoffschmelzen und der bei der Firma Günther eingesetzten Prüfmedien (z.B. Wasserstoffperoxid)

3.2 Systemtechnik

Zu den im Projektzusammenhang zu betrachtenden Oberflächenbehandlungen gehören die verschiedenen thermischen Verfahren des Härtens, die thermochemischen Verfahren wie Nitrieren, Borieren und Carbonitrieren sowie die elektrochemischen Verfahren wie die des Verchromens oder Vernickelns. Angesichts der notwendigen aber unerwünschten Nacharbeitung der Oberflächen bei Aufbringung der Schichten durch Auftragsschweißen und Plasmaspritzen, haben sich diese Techniken nicht durchgesetzt, stattdessen werden vermehrt PVD- und PACVD Prozesstechniken angewendet. Der Vorteil dieser Verfahren liegt in der Möglichkeit vielfältigste Schichtwerkstoffe aufzubringen und diese auch zu einer Multilayerschicht zu kombinieren. Thermische und elektrochemische Verfahren können auch mit den plasmagestützten Techniken kombiniert werden, Die Kombination führte jedoch bisher nicht zu der Erzeugung einer optimalen Schicht. Plasmapolymerschichtungen wurden in anderen Forschungsvorhaben erprobt und bieten bei bestimmten Anwendungen (Slash Verfahren) Vorteile, sind aber für die angestrebte konforme Schichtabscheidung an komplexen Geometrien aufgrund von Restriktionen der Plasmaausbildung (z.B. Hohlkathodeneffekten in Bohrungen oder engen Spalten) sowie der thermischen Wirkung der Schichten nicht geeignet.

Die derzeit am weitesten verbreitete Methode, um produktiv thermisch isolierende Schichten zu erzeugen ist das thermische Spritzen und das Hochtemperatur CVD Beschichten. Beim thermischen Spritzen werden die Beschichtungswerkstoffe als Pulver oder in Drahtform verwendet. Ein breites Spektrum an Grundwerkstoffen, zum Beispiel Metalle, Keramik, Kunststoffe, Faserverbunde und Naturstoffe wie Stein und Holz können mit dieser Methode auch mit hochschmelzenden Metallen oder Keramiken beschichtet werden. Mit den verfügbaren Spritzverfahren: Lichtbogen-Spritzen, Flammspritzen, Hochgeschwindigkeits- Flammspritzen und Plasmaspritzen können Schichtdicken von einigen 10 Mikrometern bis zu mehreren Millimetern erzeugt werden. Die für die Anbindung an die Substratoberfläche notwendig hohe Partikelgeschwindigkeit schränkt das Beschichten von Hohlräumen jedoch stark ein, so dass vornehmlich Außenkonturen beschichtet werden können. Zur Beschichtung werden die Beschichtungswerkstoffe in die Flamme oder das Plasma eingeblasen,

dadurch aufgeschmolzen und beschleunigt und haften schließlich an den sauberen Werkstückoberflächen. Dabei wird das Substrat auf maximal 200°C aufgeheizt. Eine Nacharbeitung der Oberfläche ist jedoch in jedem Fall notwendig, um eine reproduzierbare Oberflächenrauigkeit einzustellen. Sehr dünne Bleche und Bauteile können aufgrund der zugeführten kinetischen Energie nicht mit dem Verfahren behandelt werden und an scharfen Körperkanten tritt eine einschränkte Haftung auf. Beim Suspensionsspritzen wird statt eines Pulvers eine Suspension verspritzt. Dadurch können Schichtdicken von wenigen Mikrometern mit hoher Haftfestigkeit erzeugt werden. Damit schließt diese Technik die Lücke zwischen Dickschichten (>50 µm) die mittels thermischen Spritztechniken aufgebracht werden und anderen Oberflächentechnologien. Als Werkstoff für thermisch isolierende Schichten werden Oxidkeramiken aus ZrO_2/CaO , ZrO_2/Y_2O_3 , ZrO_2/MgO und Al_2O_3/MgO verwendet.

Wärmedämmende Schichtsysteme aufbauend auf Oxiden des Zirkons, Siliziums und Aluminiums werden mittels CVD im Bereich von ca. 1000°C abgeschieden und scheiden aufgrund der hohen Prozesstemperatur für die hier vorgesehenen Präzisionsanwendungen aus.

Um die Beschichtung von Werkzeugoberfläche mit thermisch isolierenden Schichten mittels der chemischen Gasphasenabscheidung zu ermöglichen wird auf das beschichten mittels metallorganischer Vorläufer (MOCVD) im Entwicklungsprojekt eingegangen. Diese Technologie ist für das Beschichten von Halbleiterbausteinen gut etabliert aber nicht für Werkzeuganwendungen aufgegriffen wurden.

3.2.1 MoCVD Prozeßtechnik

Die Technik, mit der thermische Isolierschichten auf komplexen Geometrien oberflächenkonform abgeschieden werden sollen, ist die metallorganische Gasphasenabscheidung (MOCVD). Das Verfahren beruht darauf, das zu beschichtende Werkzeug einem oder mehreren gasförmigen Stoffen auszusetzen, welche sich auf der Oberfläche anlagern, dort zu dem gewünschten Material reagieren und schließlich als Schicht abscheiden. Der Prozess lässt sich dabei in folgenden 7 Schritten unterteilen (Bild 3);

1. Erzeugung eines Reaktionsgasgemisches (Vorläuferchemikalie aus Verdampfer + Reaktionsgas)
2. Transport des gasförmigen Vorläufer in den Reaktor
3. Bildung von gasförmigen Zwischenprodukte, die;
 - a.) Bei Temperaturen oberhalb der Zersetzungstemperatur der Vorläufer bereits in der Gasphase zu Partikeln reagieren (Gasphasenreaktion).
 - b.) Bei Temperaturen die unterhalb der Zersetzungstemperatur der Vorläufer durch die Grenzschicht diffundieren und dann die Prozessschritte 4-7 durchlaufen.
4. Adsorption der gasförmigen Zwischenprodukte auf der Werkzeugoberfläche und heterogene Reaktion unter Abscheidung der gewünschten Materials sowie von Nebenprodukten
5. Diffusion der abgeschiedenen Atome entlang der Substratoberfläche und Kristallisation (Schichtwachstum)
6. Desorption der entstandenen Nebenprodukte von der Substratoberfläche und Entfernung durch die Grenzschicht (Diffusion).
7. Abtransport der in der Gasphase oder an der Oberfläche erzeugten Nebenprodukte.

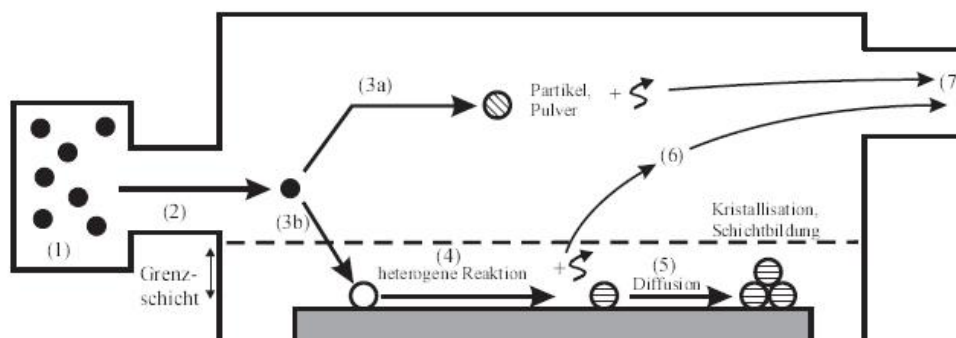


Bild 3: Prinzip der chemischen Gasphasenabscheidung [4]

Abhängig der Abscheidetemperatur zeigen CVD Prozesse eine typische Kennlinie welche in Form eines Arrheniusdiagramms dargestellt wird (Bild 4). Die Kennlinie stellt die Reaktionszeiten der Oberflächenreaktion zu der Gasphasenreaktion da;

Bereich 1: Bei geringen Temperaturen verläuft die Oberflächenreaktion des abreagierten Vorläufers langsam im Vergleich zu der Transportgeschwindigkeit der Moleküle.

Bereich 2: Mit steigender Temperatur steigt auch die Reaktionsgeschwindigkeit (Schichtwachstum) an der Oberfläche stark an bis sie von der Geschwindigkeit des zugeführten Moleküls bestimmt wird.

Bereich 3: Bei sehr hohen Temperaturen findet keine Schichtbildung mehr auf der Werkstückoberfläche statt. Es wird ausschließlich eine Reaktion in der Gasphase ablaufen (Partikelbildung).

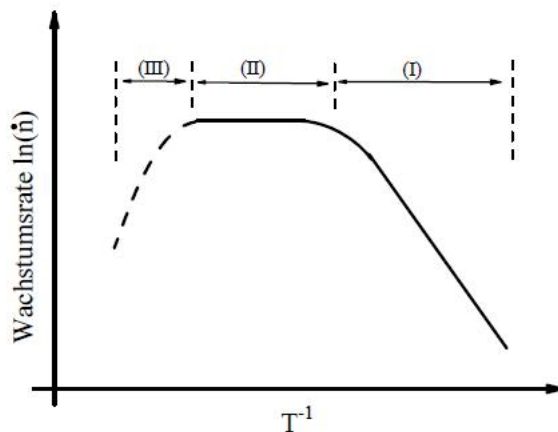


Bild 4: Arrheniusdiagramm: Ideale Temperaturabhängigkeit der Wachstumsrate bei der CVD Beschichtung.[4]

Diese prinzipiellen thermisch induzierten Prozessabläufe können durch zwei Reaktorkonzepte erreicht werden. Unterschieden wir hierbei zwischen einer heißen und kalten Reaktorwand (Bild 5 und 6).

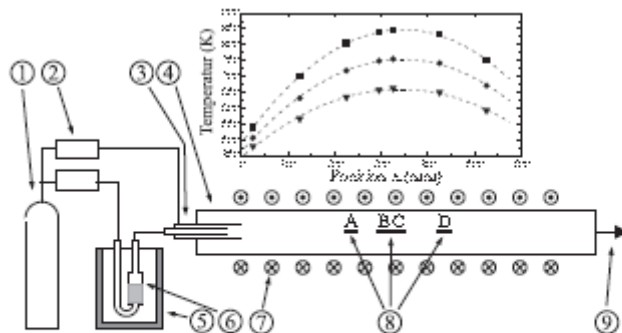


Abbildung 3.1: Anlagenskizze des verwendeten Heißwandreaktors: (1) Synthetische Luft, (2) Gasflußregler, (3) Düse, (4) Reaktionsrohr, (5) Thermobad, (6) $Al(OxO)_2$, (7) Heizspulen, (8) Substratpositionen, (9) Gasauslaß

Bild 5: prinzipieller Aufbau eines Heisswandreaktors [4]

Konzeptionell ist der Wärmeeintrag in den Beschichtungsprozess deutlich gleichmäßiger (homogener) durch den Heißwandreaktor möglich. Hierbei werden neben der Substratoberfläche auch sämtliche Halterungen bzw. heißen Oberflächen beschichtet.

Vorteile:

- Gleichmäßige Beschichtung aller im Prozess befindlichen Komponenten
- Variable Chargierung mit unterschiedlichen Geometrien möglich
- Einfache Skalierung des Beschichtungsprozesses

Nachteile:

- Hoher Precursorverbrauch
- Eingeschränkte Schichtwachstumsrate
- Regelmäßige Reinigung von Anlagenkomponenten notwendig

Da beim Betrieb des Kaltwandreaktors nur die Substratoberfläche auf die spezifische Beschichtungstemperatur erwärmt wird, besteht hier der Vorteil, dass die Precursormoleküle nicht mit Anlagenkomponenten in Reaktion treten und das Schichtwachstum auf die Substratoberfläche konzentriert werden kann. Weiter können die Beschichtungstemperaturen deutlich höher angesetzt werden da die Verweildauer der Precursormoleküle im gewünschten Prozesstemperaturbereich deutlich kürzer (kurze Beschichtungsängen) gehalten werden können.

Vorteile:

- Höhere Wachstumsraten aufgrund höherer Prozeßtemperatur

- Geringerer Precursorverbrauch

Nachteile:

- Ungleichmäßige Schichtabscheidung aufgrund nur begrenzt genau einstellbarer Temperaturverläufe an der Substratoberfläche
- Schwierige Skalierbarkeit des Beschichtungsprozesses

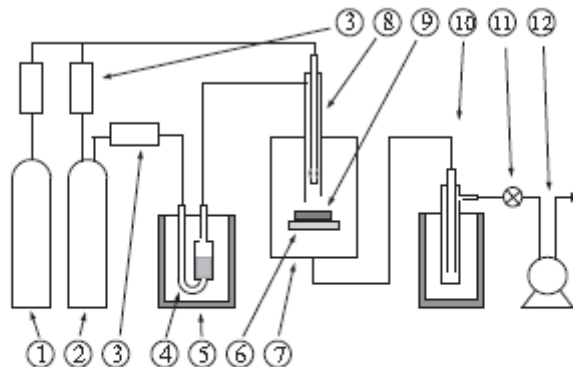


Abbildung 3.7: Anlagenschema des verwendeten Versuchsaufbaus: (1) Sauerstoff, (2) Argon, (3) Gasflussregler, (4) Verdampfer/ $Al(OAc)_3$, (5) Thermobad, (6) Heizplatte, (7) Vakuumkammer, (8) Düse, (9) Substrat, (10) Kühlfalle, (11) Dosierventil, (12) Rotationspumpe

Bild 6: prinzipieller Aufbau eines Kaltwandreaktors [4]

Ziel des Projektes ist es, die abzuschheidenden wärmedämmenden Schichten für Anwendungen in der Werkzeugtechnik nutzbar zu machen. Hierzu müssen die bestehenden hohen Qualitätsanforderungen der zu beschichtenden Bauteiloberflächen erfüllt werden;

- Haftfestigkeit
- Wärmeisolierwirkung
- Wiedergabetreue der Oberflächenstruktur (u.a. Morphologie der Schicht)
- Konformität der Beschichtung
- Effizienz des Beschichtungsprozesses (Wachstumsrate, Ausbeute und Beschichtungsbereich)

Für die konforme Abscheidung und zur Abdeckung einen ausreichend großen Beschichtungsbereiches wurde hierfür im Projekt die in Bild 7 abgebildete Beschichtungsanlage verwendet.

Hierbei handelt es sich um einen horizontal installierten Heißwandreaktor. Dieser wurde einem Kaltwandreaktorkonzept vorgezogen da hiermit die gewünschten konformen Abscheidebedingungen und Skalierungsmöglichkeiten für einen industriellen Beschichtungsprozess besser darstellbar sind.

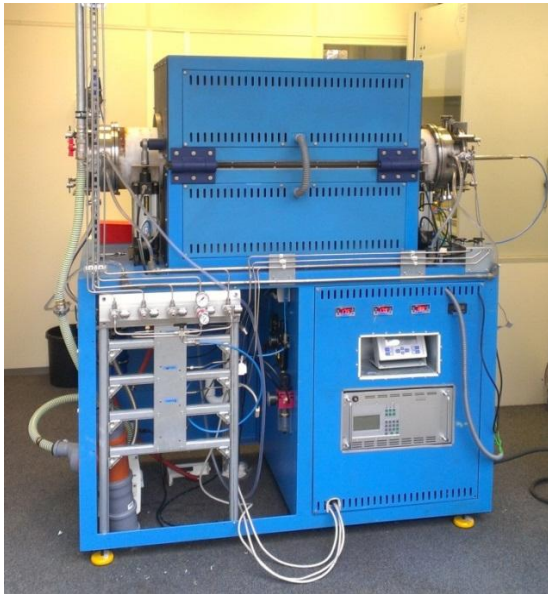


Bild 7: Beschichtungsanlage zur Abscheidung von CVD Schichten (KIMW)

3.2.2 Dosiertechnik für Precursoren und Reaktionsgase zur Schichtabscheidung

Die gleichmäßige Zuführung der chemischen Vorläufersubstanzen und Reaktionsgase ist entscheidend für die Stöchiometrie der sich bildenden Schichtsysteme und deren Wachstumscharakteristik.

Precusoren können in unterschiedlichsten Aggregatformen vorliegen (fest, flüssig, gasförmig). Dem CVD Prozess eigen ist die Überführung sämtlicher Reaktionsprodukte in die Gasphase wo sie unter Zersetzung zur Schichtabscheidung oder Partikelentstehung neigen. Für bei Raumtemperatur und atmosphärischen Bedingungen vorliegende Reaktionsmedien stellt sich die Zuführung mittels Gas-Mass-Flow Controller als problemlos dar. Der CVD Abscheideprozess wird gewöhnlich bei erhöhten Temperaturen und reduzierten Drücken ablaufen. Gasförmige Vorläufersubstanzen sind hierbei die idealen Kandidaten für eine

gleichmäßigen Prozessverlauf da keine Vorkehrungen gegen Ablagerungen durch z.B. auskondensierende Precursorbestandteile zu befürchten ist.

Flüssige oder feste Verbindungen stellen eine weitaus größere Herausforderung für den Stofftransport dar. Als wichtige Kenngrößen für die Precursorauswahl für den CVD Prozess ergeben sich somit;

- Schmelz- oder Sublimationstemperatur
- Dampfdruck
- Viskosität

Flüssige Medien können mittels Liquid-Mass-Flow Controller zuverlässig dosiert werden. So kann z.B. TEOS aufgrund seines hohen Dampfdruckes und geringen Viskosität bei Raumtemperatur problemlos dosiert und unter Vakuumbedingungen schon bei Raumtemperatur in die Gasphase überführt werden.

Feste Vorläufersubstanzen müssen vor dem Zutritt in die CVD Reaktionszone in die Gasphase überführt werden. Die hierfür notwendigen Bedingungen sind eine große Hürde in der Umsetzung des CVD Beschichtungsprozesses. Eine Vielzahl von technischen Ansätzen wurden hierzu erprobt. Als technologisch anspruchsvoll stellt sich die Dosierung von Feststoffen unter Temperatur und Vakuumbedingungen dar. Hierbei variiert die Verdampfungsrate meistens dramatisch was eine gleichmäßige Schichtabscheidung sehr schwierig gestaltet.

Aus diesem Grund wird der Feststoff mit geeigneten Lösemitteln in Lösung gebracht um anschließend mit geeigneten Flüssig-Dosiersystemen zugeführt zu werden. Bei der Auswahl geeigneter Lösemittel sind neben dem molaren Löseverhalten auch die Verdampfungseigenschaften, die Reaktion im Beschichtungsprozess und der Verbleib im Abgastrakt zu beachten. Daher ist eine spezifische Lösung der Precursorzuführung immer im Einzelfall zu bestimmen.

Neben den angesprochenen Mass-Flow-Controller Technologie werden folgende Technologien für die Zuführung von lösemittelhaltigen Precursor eingesetzt;

- Peristaltikpumpen
- Ultraschallzerstäuber
- Injektionsdüsen
- Hochdruckpumpen

Aufgrund der aktuell kleinen Reaktorabmessung und der damit verbundenen geringen zuzuführenden Reaktionsmedien wurde für die Dosierung zum Projektbeginn auf folgende Systeme zurückgegriffen;

- Gasdosierung: Massflowcontroller (Brooks)
- Precursorzufuhr: Peristaltikpumpen (Index)

Die Regelung von Gasströmen ist mittels Gasflowcontrollern in allen Durchflussbereichen problemlos für unterschiedlichste Medien darstellbar. Die Dosierung von flüssigen oder festen Medien ist technologisch eine größere Herausforderung. Die im Projekt eingesetzten Precusoren basieren auf Alkoxiden und β -diketonat. Diese kommen bei Raumtemperatur in flüssiger (TEOS) oder fester Form vor (Acetylacetonate).

Erfahrungen mit der Zuführung oder Dosierung von TEOS zur Schichtabscheidung von Siliziumdioxid hatten zu Projektbeginn die Eignung der Peristaltiktechnik (Schlauchpumpe) als Vorteilhaft angesehen. Mit dieser Technologie können sehr geringe Mengen flüssiger Substanzen mit hoher Genauigkeit gefördert werden. Als begrenzender Faktor stellt sich ausschließlich der mit dem Fördermedium in Kontakt tretende Schlauch bzw. Schlauchwerkstoff dar.

Die zum Einsatz kommenden Schlauchmaterialien müssen für eine gleichmäßige Zuführung die folgenden Eigenschaften erfüllen;

- Chemikalien und Temperaturbeständigkeit gegenüber den zu fördernden Medien
- Alterungsbeständigkeit gegenüber der Walkbeanspruchung im Förderprozess

Die Schichtabscheidung von Siliziumdioxidschichten konnte problemlos dargestellt werden da der Zeitraum der Precursorzuführung nur im Bereich einiger Stunden

notwendig ist. Zudem ist TEOS als Reagenz sehr gut zu handhaben. Es besitzt keine ausgeprägte Lösemittleigenschaften so dass für den Schlauchpumpenbetrieb eine Vielzahl unterschiedlicher Schlauchwerkstoffe zur Verfügung stehen die eine hohe Walkbeständigkeit aufweisen.

Für die Zuführung der als Feststoff vorliegenden Acetylacetonate wurde zu Projektbeginn versucht diese über einen Miniextruder in den Beschichtungsprozess zu überführen. Die Funktionsfähigkeit konnte im Ansatz bestätigt werden. Allerdings konnte mit dieser Vorgehensweise keine dauerhafte Schichtabscheidung erreicht werden.

Die Auflösung von Acetonaten ist mit verschiedenen Lösemitteln mehr oder wenig gut darstellbar. Unter dem im Projektverlauf vorherrschenden Temperatur und Druckbedingungen wurden ein Gemisch von Benzylalkohol und Acetylaceton zur Auflösung der Acetylacetonate angewendet.

Diese Lösemittel sind gegenüber Kunststoffen sehr aggressiv und schränken die Auswahl möglicher Schlauchwerkstoffe für den Betrieb der Percussionspumpe auf ein Minimum ein. Somit stellte sich die Zuförderung mittels Schlauchpumpe für den Dauerbetrieb des CVD Prozesses als nicht zielführend dar.

Als geeignete Technologie für eine reproduzierbare Förderung der lösemittelhaltigen Feststoffprecursor erweist sich die Regelung der Flüssigkeitsströme mittels einem Liqui-Mass-Flow Systems der Firma Bronkhorst (μ Liqui-Flow Controller). Diese weisen eine ausreichende Durchgängigkeit gegenüber nicht aufgelöstem Precursor und sehr gute Medienbeständigkeit auf (Bild 8).



Bild 8: μ Liqui-Flow Massflowcontroller für die Dosierung von lösemittelhaltigem Precursor (KIMW)

Mit der Anordnung mehrere dieser Controllersysteme konnte über ca.150 Stunden die Förderung verschiedener lösemittelhaltiger Feststoffprecursorlösung reproduzierbar dargestellt werden.

3.2.3 Anlagenkonfiguration, Precursorzuführung

Die Abscheidung der gewünschten Schichtdicken setzt einen kontinuierlichen Betrieb der Anlagenkonzeption über einen Zeitraum von ca. 100 Stunden voraus.

Für eine hohe Reproduzierbarkeit und Effizienz des Beschichtungsprozesses in diesem Zeitraum erforderten die folgenden Anlagenkomponenten eine Weiterentwicklung im Projektverlauf;

- Precursorzufuhr
- Automatisierung der Controller-Regelung
- Entwicklung eines Leitbleches zu Wachstumssteigerung im Beschichtungsprozesses (u.a. Aufbau eines Simulationstool (Comsol))
- Weiterentwicklung einer Kühlfallenkonzeption im Absaugtrakt

Im Projektverlauf wurde es notwendig die Schichtarchitektur den erreichten Schichtdicken und Schichteigenschaften anzupassen. Die Abscheidung eines Multilayer-Schichtsystems machte eine alternierende Zuförderung verschiedener Precursor notwendig. Hierzu wurden wie vorher beschrieben, mehrere μ Flow Regeleinheiten installiert und mittels SPS Steuerung angesteuert. Diese Vorgehensweise (Automatisierung) ermöglicht eine zeitliche und von der Fördermenge unabhängige Dosierung unterschiedlicher Precursorlösungen.

Im Weiteren wurde die Chargierung der zu beschichtenden Bauteile für eine optimale Wachstumsgeschwindigkeit geändert. Durch den Einsatz einer für die Strömungssimulation geeigneten Software (Comsol) wurde ein Leitblech entwickelt welches eine Konzentration der schichtbildenden Moleküle bewirkt (Bild 9).

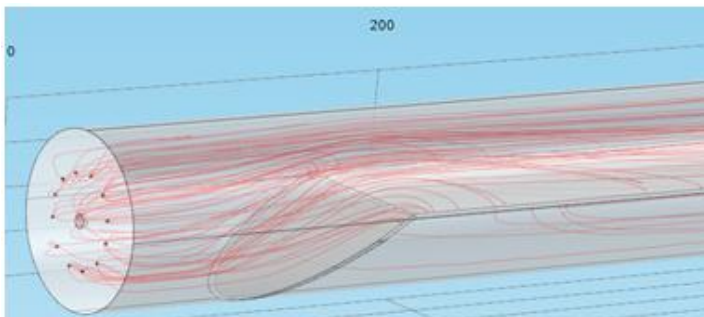


Bild 9: Leitblech zur Stoffkonzentration im CVD Beschichtungsprozess

Im Weiteren wurden die Flussraten der Reaktionsmedien (Precursor und Reaktionsgas) im CVD Prozess hinsichtlich einer möglichst kurzen Verweildauer im Reaktionsbereich durch Simulation der Gasströmung optimiert (Bild 10).

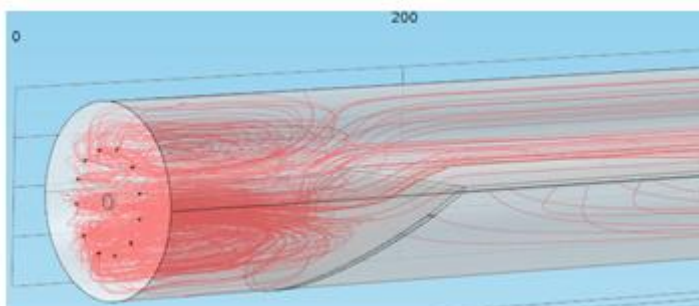


Bild 10: Simulation der Gasströmung bei hohen Gasgeschwindigkeiten (Verwirbelung der Precursormoleküle im Gaseingang und Verlängerung der Reaktionsweglänge)

Diese Vorgehensweise bewirkte eine deutliche Steigerung der maximalen Abscheiderate im Beschichtungsprozess.

Die verwendeten Precursor-Lösemittel Acetylaceton und Benzylalkohol werden im Beschichtungsprozess nur zu einem sehr geringen Anteil oder nicht im sich bildendem Schichtsystem eingebunden. Aufgrund der hohen Beschichtungstemperaturen von bis zu 550°C wurden diese oxidiert und somit in gasförmige (CO₂) oder in ungiftige Aldehyde oder Carbonsäuren überführt. Um die im Absaugtrakt befindlichen Vakuumpumpen zu schützen und den unkontrollierten Austritt der austretenden Lösemittel zu verhindern wurde eine Kühlfalle installiert (Bild 11). Diese gewährleistet einen kontinuierlichen Betrieb des Beschichtungsprozesses für ca. 50 Stunden.



Bild 11: Kühlfalle im Vakuumtrakt (KIMW)

3.3 Prozesstechnik

3.3.1 Erstellung eines geeigneten 3D Formdesigns und Variation der Topographie

Für die Überprüfung der 3D Fähigkeit des Beschichtungsprozesses wurden bestehende Formwerkzeuge für Beschichtungsversuche umgebaut (Bild 12). Hierbei wurden unterschiedliche Aspektverhältnisse realisiert (Breite/Tiefenverhältnis).

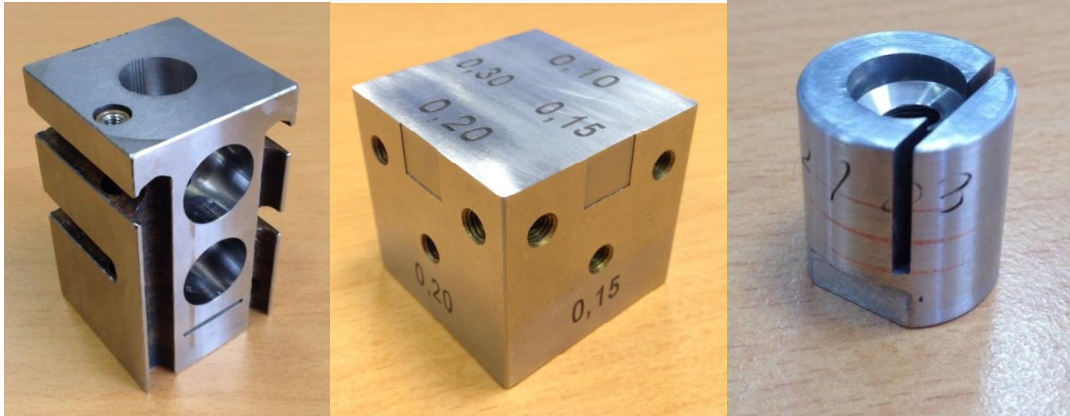


Bild 12: unterschiedliche Probenträger z.T.aus bestehenden Formeinsätzen entnommen

Die Versuchsträger weisen schlitzförmige Aussparungen auf um für die Schichtentwicklung geeignete Probekörper aufnehmen zu können. Diese werden in der jeweiligen Position mitbeschichtet und können anschliessend entnommen werden um nachfolgenden untersucht zu werden.

3.3.2 Beschichtung der Versuchsträger

In diesem Arbeitspaket wurden sämtliche Entwicklungsarbeiten für die Darstellung geeigneter Beschichtungen und Prozessabläufe abgearbeitet. Abschließend wurde untersucht in welcher Form die Beschichtungen von der Substratoberfläche abgelöst werden kann.

3.3.2.1 thermisch isolierende Schichtsysteme

Die für eine erfolgreiche Projektdurchführung einzusetzenden Schichtsysteme müssen neben guter thermischer Isolierwirkung folgende Eigenschaften zeigen;

- Zum Formstahl ausgeglichene Wärmeausdehnungskoeffizient
- Mechanische Stabilität gegenüber dem Spritzgießumfeld
- Chemisch Stabilität, geringe Reaktivität zu den eingesetzten Kunststoffen

- Gute Hafteigenschaften zur Erreichung größerer Schichtdicken

Schichttyp	Wärmeleitfähigkeit Wm/k	Wärmeausdehnungskoeffizient 10 ⁻⁶ /k
Al ₂ O ₃	28	8
SiO ₂	1,4	0,54
TiO ₂	9	7
Al ₂ O ₃ *SiO ₂ (Mullite)	3,2	4
ZrO ₂	2,5	7-12
Natron-Kalk Glas	0,8	9
Borsilikat-Glas	1,2	3,3
1.2343	25	12
Pernifer 36*	14	1-5

Tabelle 1: Wärmeleitfähigkeit und Dehnung projektspezifischer Werkstoffe

Thermisch isolierende Schichten die die obigen Anforderungen gut erfüllen werden mit größtem Erfolg und in großem Umfang für das Beschichten von Triebwerkskomponenten ausgeführt. Üblicherweise werden hier Schichtdicken von einigen 1/100mm angestrebt um den auftretenden hohen Temperaturen ausreichend schlechte Wärmeleitfähigkeit entgegenzusetzen. Die eingesetzten Schichtsysteme basieren ausschließlich auf Oxiden der Metalle, Aluminium, Silizium, Zirkonium und der seltenen Erden, z.B. Samarium (Bild 13).

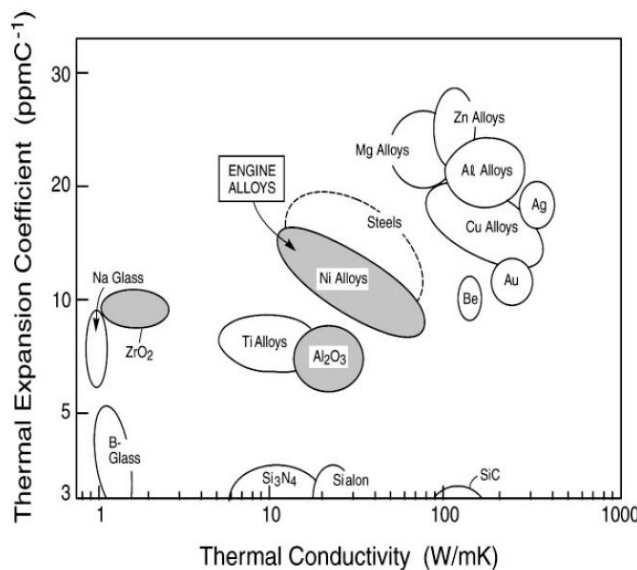


Bild 13: Thermal-Barrier-Coating für Triebwerksanwendungen [6]

Neben der thermischen Leitfähigkeit ist auch die Wärmedehnung zur Eignung der geeigneten Oxidkeramiken unbedingt zu beachten. Die im Projekt eingesetzten Stähle haben jeweils eine thermische Dehnung von ca. 12×10^{-6} . Als idealer Kandidat erscheint hierbei Zirkoniumdioxid zu sein.

Bei einer Wärmeleitfähigkeit von ca. $2,5 \text{ W/mxK}$ bei einer Dehnung vergleichbar von Formbaustahl sollten nur geringe Delaminationseffekte bei durchzuführenden Beschichtungen zu erwarten sein.

3.3.2.2 Entwicklung von wärmeisolierenden Schichten auf Basis von kristallinen Zirkoniumdioxid

Zirkoniumdioxid hat im Vergleich zu weiteren oxidkeramischen Materialien zwar eine etwas höhere Wärmeleitfähigkeit, der Ausdehnungskoeffizient ist aber nahe an dem von Stahl (Tabelle 2), was eine günstige Prognose für die Haftung auch dickere Schichtsysteme ermöglicht.

Schichttyp	Wärmeleitfähigkeit Wm/k	Wärmeausdehnungskoeffizient $10^{-6}/\text{k}$
SiO ₂	1,4	0,54
ZrO ₂	2,5	7-12
1.2343	25	12

Tabelle 2: Stoffkennwerte für den Formstahl 1.2343, Siliziumdioxid und Zirkoniumdioxid

Aufgrund des kristallinen Schichtaufbaus von Zirkoniumdioxid ist auch davon auszugehen, dass im Vergleich zu amorphen Schichten geringere Innere Spannungen zu erwarten sind. Für die Schichtbildung wurde auf den Precursor Zirkonium-Acetylacetonat (Zr-acac) zurückgegriffen.

- Filmbildner: Zr-acac
- Oxidator: Luft
- Temperatur: 400-550°C
- Druck: 2– 5 mbar

Die eingesetzten Stoffe sind minder giftig und kostengünstig in der Anschaffung. Das Schichtsystem konnte im CVD Prozess bis zu einer Schichtdicke von ca. 30µm abgeschieden werden. Es stellte sich heraus, dass bei entsprechender Parameterwahl relativ hohe Wachstumsraten, sowie eine gute Haftung der Zirkoniumdioxid Schichten auf poliertem Stahl erzielt wurden. Die Abscheidung war bei Temperaturen unterhalb von 550 °C möglich, ein niedriger Druck stellte sich als vorteilhaft heraus. Die Schichtverteilung im Beschichtungsbereich des verwendeten Heißwandreaktors war mit guter Gleichmäßigkeit möglich (Bild 14).

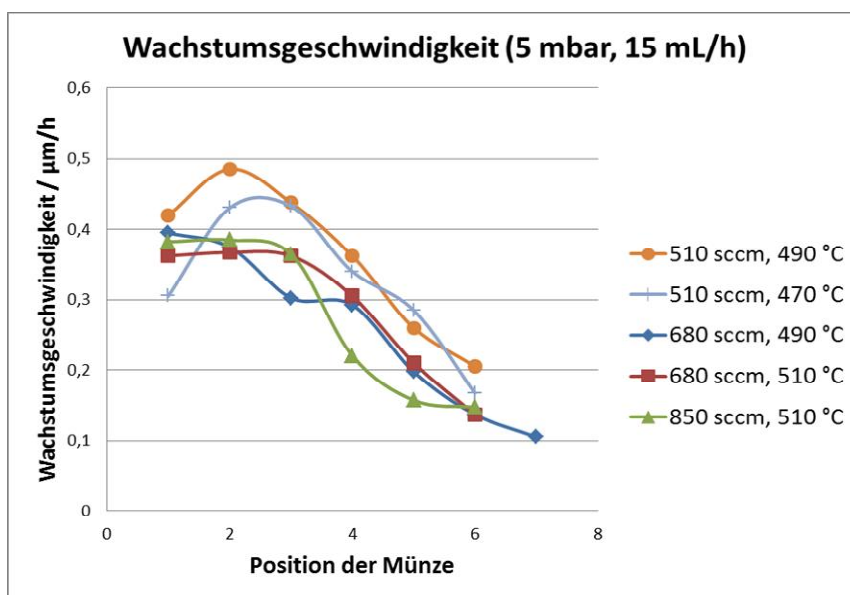


Bild 14: Schichtabscheidung von Yttrium stabilisiertem Zirkoniumdioxid (KIMW)

Erkennbar ist hier der Zusammenhang der Beschichtungstemperatur und Gasgeschwindigkeit über die zu optimierende Wachstumsgeschwindigkeit. Bei gegebenen Precursorfluss und Prozessdruck stellt sich ein Optimum des Schichtwachstums bei einer Reaktortemperatur von 490°C heraus. In Verbindung mit einer Gasmenge von 510cm³ pro Minute ergibt sich ein durchschnittliches Wachstum von 330nm/h. Alle anderen Parametrierungen reduzieren das Wachstum. So bewirken höhere Temperaturen weniger Schichtbildung durch verstärkte Gasphasenreaktion (Partikelbildung).

Die abgeschiedenen Schichten besitzen einen kristallinen Aufbau (Bild 15)

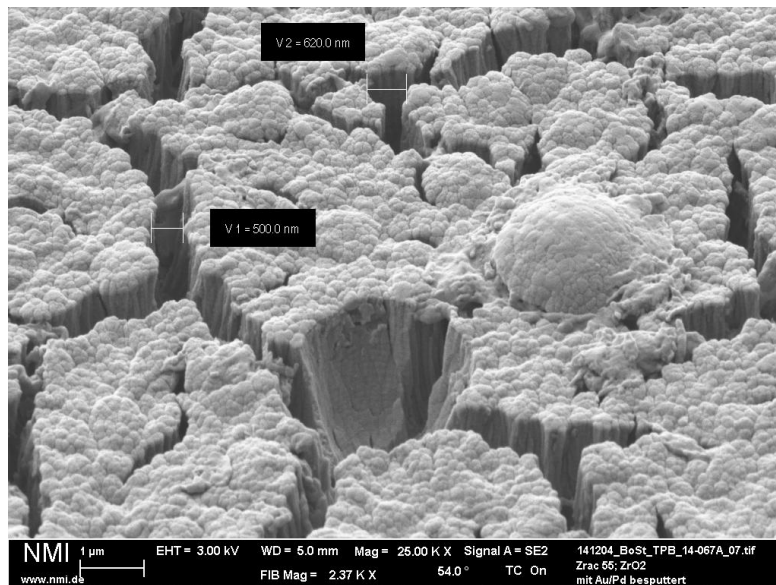


Bild 15: Kristalline Schichtstruktur von yttriumstabilisiertem Zirkoniumdioxid

Die Ausprägung der Kristallinität der Schichtbildung läßt sich durch die Konfiguration des Precursors beeinflussen (Bild 16).

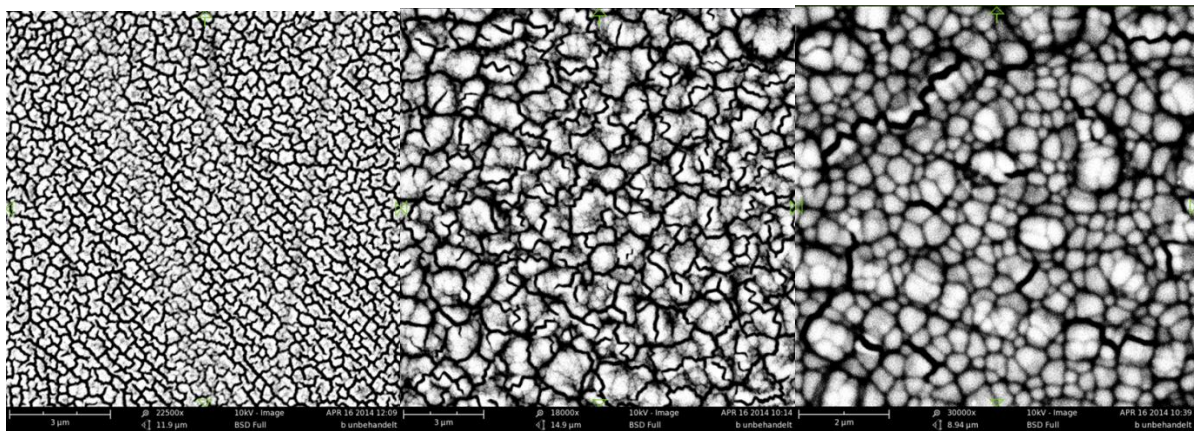


Bild 16: Aufsicht auf mit Zirkoniumdioxid beschichtete Werkzeugoberfläche. Links Zracac als Feststoffprecursor (500°C) . Mitte: Zracac in dem Lösungsmittel AcAc/BzAl aufgelöst. Rechts: Zracac in BzAl gelöst (Beide 415°C)

Zu erkennen ist in allen drei Fällen die kristalline Schichtstruktur. Die beiden mit Lösungsmittelanteil abgeschiedenen Schichtsysteme weisen eine vergleichsweise grobe Kristallitstruktur auf. Die bei höherer Temperatur ohne Lösungsmittel abgeschiedene Schicht ist vergleichsweise feinkörniger ausgebildet. Aufgrund der im Abschnitt 3.2.2 besprochenen

problematischen Förderung des Feststoffprecursors wurde im weiteren Verlauf ausschließlich der im Lösemittel aufgelöste Precursor weiterverfolgt.

3.3.2.3 Bestimmung der Haftfestigkeit der entwickelten Zirkoniumdioxid Schichten



Bild 17: Härteeindruck in 1.2343, 52HRC mit Zirkoniumdioxid, 20µm

Eine ausreichende Haftung der abgeschiedenen Schichten ist ein hauptsächliches Kriterium für eine spätere Anwendung im Spritzgießbetrieb. Zur Prüfung der Haftung wurde die Methode nach der VDI Richtlinie 3198 angewendet. Hierbei wird die gehärtete und beschichtete Oberfläche mit einer Härte Rockwell C Messung geprüft. Die verbleibende deformierte Oberfläche wird hinsichtlich Schichtdefekte bewertet. Aufgrund der plastischen Deformation im Bereich des Härteeindrucks kommt es zu Spannungen im Schichtaufbau. Haftet die Schicht schlecht, kommt es im Bereich der größten Deformation zu Rissen oder Abplatzungen (Delamination). Die Bewertung erfolgt dann anhand von Schulnoten im Bereich HF1 (sehr gut, keine Risse) bis HF 6 (sehr schlecht, großflächige Abplatzungen). Grundsätzlich gilt diese Methode für gehärtete Oberflächen und für Schichtdicken bis zu 4µm. Da die Schichten mit großer Schichtdicke abgeschieden wurden, ist die Aussagekraft der vorliegenden Ergebnisse zu relativieren. Werden Schichtdicken >4µm untersucht ist neben der für

eine gute Haftung zu bewertende Adhäsion (Anhangskraft) auch kohäsive (innerer Zusammenhalt) Versagensursachen zu berücksichtigen. In Bild 17 ist der Härteeindrücke einer 20µm Beschichtung dargestellt. Diese zeigt eine gute Haftung zum Untergrund mit einem kohäsiven Versagen des Schichtaufbaues im Bereich der größten Deformation (Auskolkung). Zusammenfassend ist die Haftung für das Schichtsysteme als sehr gut anzusehen (HF1). Für die spätere Anwendung ist der schwache kohäsive Zusammenhalt der Beschichtung hinderlich. Wie im Bild 15 dargestellt ist der Schichtaufbau der Zirkoniumdioxid -Schichten kristallin und rissig. Entlang der kristallinen Phasen können bei größeren Schichtdicken eingeleitete Spannungen zum Ausbrechen von Schichtbestandteilen führen (Bild 18).

Insgesamt ist die Beschichtung bis zu einer Schichtdicke von 22µm als stabil zu bezeichnen.

Größere Schichtdicken führen hingegen zu einem problematischen

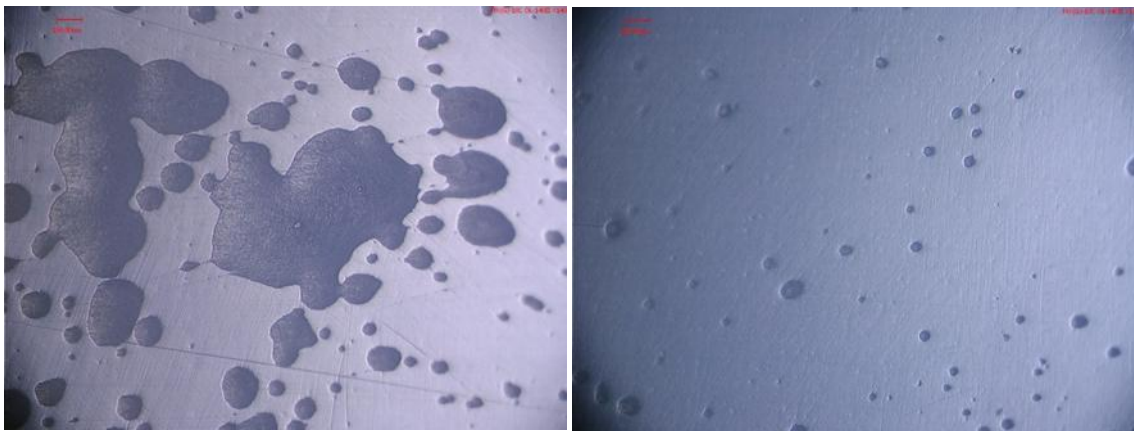


Bild 18: Zirkoniumdioxid/Siliziumdioxid mit einer Schichtdicke von 28µm. links: stellenweise massive Schichtausbrüche nach Politur der Beschichtung mit 1µm Diamant-Paste, rechts: porige Ausbildung der nachpolierten Oberfläche

Verhalten. Generell zeigt die beschichtete Oberfläche nach der Politur mit 1µm Diamant-Paste eine porige Oberfläche. Wird die Polierleistung weiter erhöht, wobei verstärkt Druckspannungen in den Schichtaufbau initiiert werden, bricht die Oberfläche der Beschichtung auf (Bild 18 links). Dieses Verhalten ist auch bei dem polieren von weichen Vergütungsstählen bekannt. Hier liegt die Ursache in einer unzureichenden Festigkeit des Stahlgefüges. Härtere Bestandteile des Stahls

werden in diesem Fall aus einer weicherer umliegenden Struktur herausgerissen. Eine ähnliche Versagensursache ist für die Schichtdicken größer 22µm anzunehmen. Vermutlich ist die stengelförmige Schichtausbildung ab der kritischen Schichtdicke bei äußerer Krafteinwirkung zunehmend instabil.

3.3.2.4 Entwicklung von oxidkeramischen Multilayer-Schichtsystemen

Zur Darstellung großer Schichtdicken über 20µm ist im Projekt das kristalline Schichtsystem Zirkoniumdioxid abwechselnd mit einer amorphen oxidkeramischen Phase „verstärkt“ worden. Diese wird in einer alternierenden Zugabe unterschiedlicher Precusoren im kontinuierlichen CVD Prozess ermöglicht. Im Projekt wurden zwei unterschiedliche amorphe Schichtsysteme für Ihre Eignung als Bestandteil einer thermisch isolierenden Multilayerschicht untersucht.

3.3.2.4.1 Abscheidung von amorphen Siliziumdioxid-Schichten

Am KIMW wurden Beschichtungsversuche und Bemusterungen für das Schichtsystem Siliziumdioxid durchgeführt.

Siliziumdioxid ist ein sehr temperaturstabilen Oxid welches im Allgemeinen mit amorpher Struktur vorliegt. Die Wärmeleitfähigkeit von ca. 1 W/(mK) bei gleichzeitig hoher mechanischer Stabilität sollte als geeignete Schichtvariante zur Abscheidung von kompakten Filmen geeignet sein.

Als chemische Vorläufer (Precursoren) werden in der Literatur eine Vielzahl chemischer Vorläufer benannt. Unter Anderem werden Silan und Sauerstoff als geeignet genannt sehr dichte und konforme Schichten zu bilden. Aufgrund der hohen Abscheidetemperatur von ca. 600-800°C und der schweren Kontrollierbarkeit der hochreaktiven Reagenzien wurde der Einsatz nicht weiter verfolgt.

Daher wurde ein alternativer Precursor gesucht, der bei deutlich geringerer Temperatur eine konforme Siliziumdioxid-Abscheidung ermöglicht. Die Auswahl fiel auf ein Precursorgemisch aus TEOS und Ozon.

- Filmbildner: TEOS (Tetra-Ethoxysilan)
- Reaktionsgas: O₃ (Ozon)/Sauerstoff
- Temperatur: 300°C
- Druck: 5mbar

Die Reaktion von TEOS und Ozon geschieht unter reduzierten Druck schon ab Temperaturen von ca. 200°C. Somit ist das Beschichten im geforderten Temperaturbereich (<550°C) möglich. Die Beschaffung des Precursors TEOS ist kostengünstig und bei verschiedenen Lieferanten möglich (Strem-Chemicals, Sigma-Aldrich, u.a.). Ebenso ist die Lagerung dauerhaft problemlos und die Chemikalie minder giftig. Das benötigte Ozon wurde in einem Plasmagenerator aus in Gasflaschen bereitgestelltem Sauerstoff erzeugt.

Siliziumdioxidschichten konnten in einem weiten Parameterbereich dargestellt werden. Niedrige Drücke, moderate Temperaturen sowie hohe Strömungsgeschwindigkeiten stellten sich als günstig für die Schichtbildung heraus.

Für die Einbindung in den Schichtaufbau des Multilayer-Schichtsystems erweisen sich die geringen Schichtbildungstemperaturen (300°C) der Siliziumdioxidschicht als nachteilig. Die deutlich höhere Prozesstemperatur der kristallinen Zirkoniumdioxidphase (500°C) führt zu einer Prozessunterbrechung aufgrund von notwendigen Kühl- und Heizphasen. Dieses führte zu einer unzulässigen Prozesslaufzeitverlängerung.

Eine weitere Entwicklung des Multilayeraufbaues mittels Siliziumdioxid wurde daher nicht weiter im Projekt verfolgt.

3.3.2.4.2 Abscheidung von phosphor-dotierten amorphen Zirkoniumdioxid-Schichten

Für eine kontinuierliche Abscheidung des geplanten Multilayerschichtsystems wurde eine Dotierung des für die kristalline Schichtabscheidung eingesetzten Precursors untersucht. Nach [7] ist die Dotierung von Zirkoniumdioxid mit Phosphorionen ein möglicher Weg eine amorphe Schichtausbildung von Zirkoniumdioxid zu

ermöglichen. Hierzu ist die Zugabe von phosphorhaltigen organischen Stoffen (z.B. Tributylphosphat) zum bestehenden Acetylacetonat - Precursor notwendig.

Der Weg über die Phosphor - Dotierung des bestehenden Precursors erwies sich als geeignet einen alternierenden Beschichtungsprozess ohne Prozessverlängernde zu entwickeln.

In Bild 19 sind die Oberflächen der amorphen Schicht der einer kristallinen und unbeschichteten Probe gegenüber gestellt. Zu erkennen ist, ausgehend von der unbeschichteten Probe, eine makroskopische Kristallitstruktur im Stahlgefüge. Eine gleiche Stahlprobe mit dem abgechiedenem Yttrium-Zirkoniumdioxid Schichtsystem besitzt neben den makroskopischen Kristallstrukturen eine feingliedrige nanoskalige Kristallitstruktur. Keine weiteren Nano-Strukturen sind auf der Stahlprobe mit der amorph abgeschiedenen phosphor-dorierten Yttrium-Zirkoniumdioxid zu erkennen.



Bild 19: Aufsicht amorphe Zirkoniumdioxid Beschichtung (mitte), Aufsicht kristalline Zirkoniumdioxid Beschichtung (links), unbeschichteter Probekörper (rechts)

3.3.2.4.3 Abscheidung von Multilagenschichtsystem

Die Entwicklung von funktionalen Schichten im Bereich der Werkzeugtechnologie hat eine Reihe von Schichtarchitekturen hervorgebracht die einen Ausgleich der sich widerstrebenden Eigenschaften von Substrat und Beschichtung ermöglichen. Hierzu werden Schichteigenschaften wie z.B. Reibeigenschaften, Oxidationsfestigkeit mit einer hohen Schichthärte oder erhöhten Schichtdicke verbunden. Durch den Schichtbildungsprozess werden hierbei zunehmend Zug- oder Druckspannungen induziert die ein Ablösen des Schichtaufbaus bewirken können. Auch ist die Rissvortbreitung durch den Schichtaufbau beeinflussbar. Zur Minderung dieser

Effekte werden die in Bild 20 dargestellten Schichtaufbauten verwendet. Als sehr effektiv hat sich hierbei die Ausbildung einer Multilagenschichtarchitektur erwiesen;

- Reduzierte Rissausbreitung
- Überlagerung von Fehlstellen im Schichtaufbau
- Minderung von internen Schichtspannungen

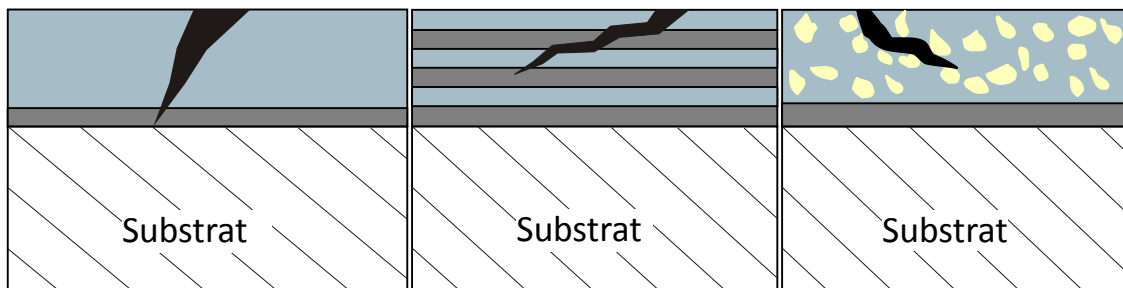


Bild 20: schematische Darstellung unterschiedlicher Schichtarchitektur: monolithischer- (links), multilayer -und nanokristalliner Schichtaufbau

Die Entwicklung von Multilayerschichten wurde im Projektverlauf über die Schichtsysteme Zirkoniumdioxid und Siliziumdioxid begonnen (Bild 21). Zu erkennen ist die Überlagerung der unterschiedlichen Wachstums-Charakteristika im Schichtaufbau. Kristalline Wachstumsstrukturen wie Risse und Spalten werden durch die amorphe Schicht zugedeckt. Eine nachfolgend aufwachsende kristalline Schicht kann ohne vorgegebene „Störstellen“ neu aufwachsen.

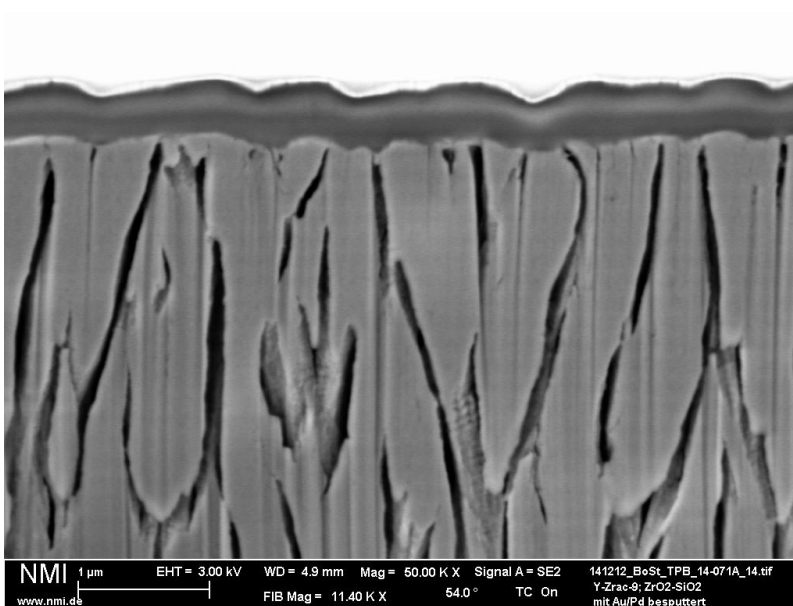


Bild 21: amorpher Siliziumdioxid-Layer (oben) auf kristalliner Zirkoniumdioxid-Schicht

Aus den Voruntersuchungen haben sich zwei Schichtsysteme für den Aufbau eines Multilayer-Schichtsystems als aussichtsreich erwiesen. In beiden Fällen wird ein Basis Precursor (Yttrium/Zirkonium-Acetylacetonat) verwendet. Für die amorphe Ausbildung der Yttrium-Zirkonoxidphase wird dem zweiten Precursor ein Phosphor-Spender zugegeben (Tributylphosphat). Für eine kontinuierliche Abscheidung des geplanten Multilayerschichtsystems wurde eine Dotierung des für die kristalline Schichtabscheidung eingesetzten Precursors untersucht. Nach [7] ist die Dotierung von Zirkoniumdioxid mit Phosphorionen ein möglicher Weg eine amorphe Schichtausbildung von Zirkoniumdioxid zu ermöglichen. Hierzu ist die Zugabe von phosphorhaltigen organischen Stoffen (z.B. Tributylphosphat) zum bestehenden Acetylacetonat - Precursor notwendig. In Bild 22 ist der Aufbau des Multilayer-Schichtsystems zu erkennen.

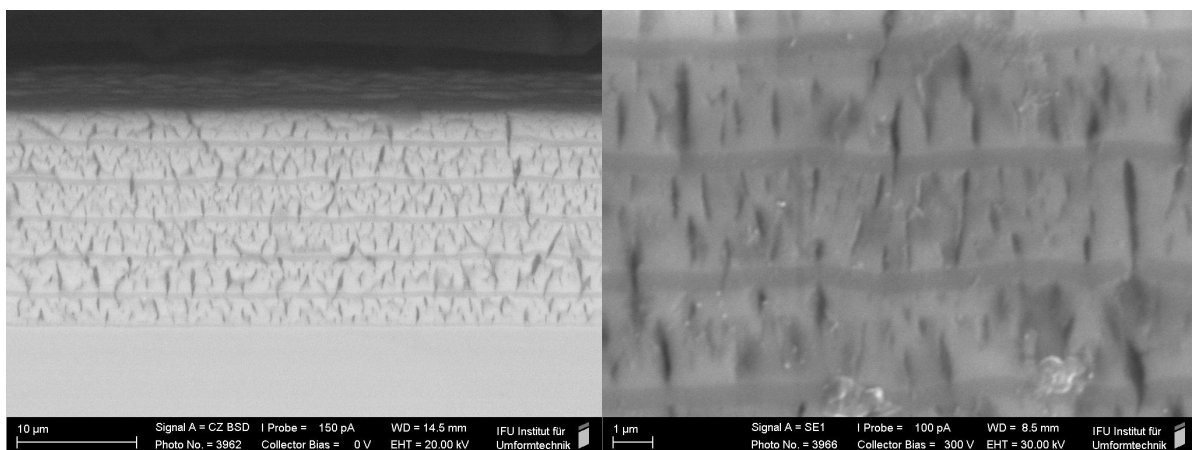


Bild 22: oxidkeramischer Multilayer mit 16µm Schichtdicke (links), Vergrößerung x7000

Für die Langzeitbeschichtungsversuche wurde ein Verhältnis der sich abwechselnden Schichtdicken (amorph/kristallin) von 400nm/2,4µm (1/6) als geeignet für eine Stabilisierung des Multilayers angenommen.

3.3.2.4.4 Schichtbildung und Bildung von Sphäroliten

Aufgrund der gewünschten hohen Wachstumsrate konnten nicht alle Eigenschaften der Beschichtung optimal dargestellt werden. In den nachfolgenden Bildern sind die

beschichteten Oberflächen der Heißkanalkomponenten dargestellt. Zu erkennen ist eine raue von kugelförmigen Artefakten übersäte Oberfläche. Diese sind auf Gasphasenprozesse im CVD Prozess zurückzuführen. Mit zunehmender Beschichtungstemperatur und einem vorliegenden Precursorüberschuss verkürzt sich die Reaktionszeit der Schichtbildung an der Substratoberfläche und steigt die Wahrscheinlichkeit der Partikellbildung (parasitäre Gasphasenreaktion)

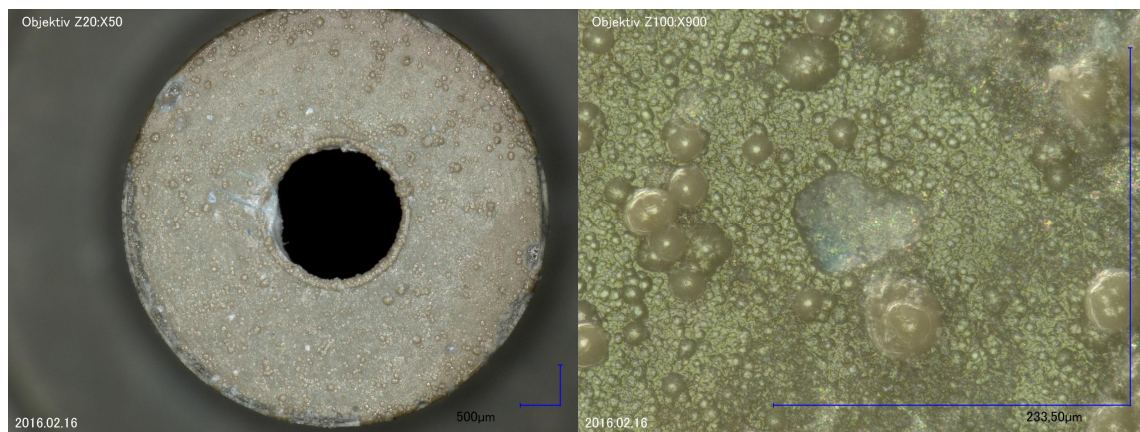


Bild 23: Aufsicht auf beschichtete Nadelführung, kugelförmige Schichtausbildung

3.3.3 Abscheidung von Multilagenschichtsystem an dreidimensionalen Geometrien

Die Beschichtung komplexer Geometrien wird anhand des Beispiels im Bild 24 verdeutlicht.

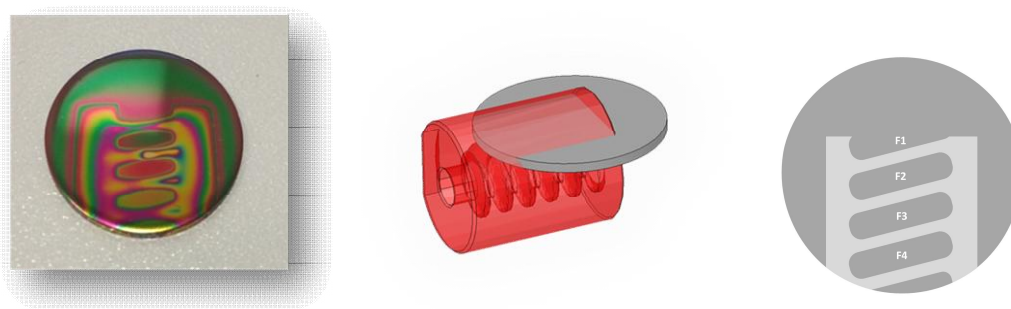


Bild 24: mit Multilayer beschichtete Probe (links), Probenpositionierung im Versuchsträger (mitte), Anschliff der Beschichtung im beschichteten Abschnitt (rechts)

Im Beschichtungsprozess wird der Versuchsträger statisch im Reaktionsraum aufgestellt. Die zu beschichtende Probe seitlich in den Versuchsträger eingeschoben

und mit dem gewünschten Schichtsystem beschichtet. Nach dem Entfernen der beschichteten Probe werden die beschichteten Bereiche mittels Kalottenanschliff in der Schichtdicke überprüft. In Bild 25 ist die Schichtdicke über die Beschichtungstemperatur und den Prozessdruck aufgetragen.

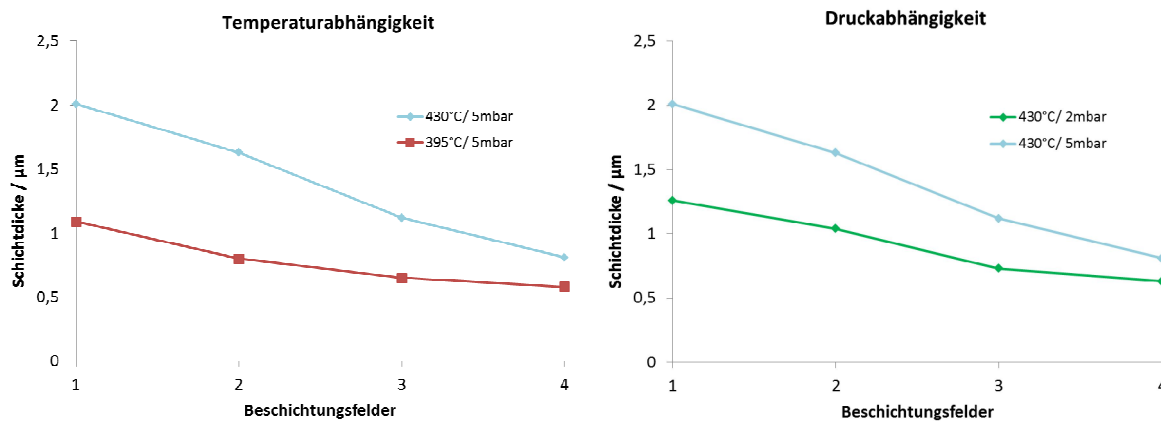


Bild 25: graphische Darstellung der Schichtverteilung über die Konturtiefe, Temperaturabhängig (links) und druckabhängig (rechts)

Zu erkennen ist eine starke Abhängigkeit der Schichtverteilung über den Prozessdruck und der Beschichtungstemperatur. Geringe Prozessdrücke und Prozesstemperaturen fördern die Spaltgängigkeit. Die bessere Diffusionswirkung sowie der verlängerte Reaktionszeitraum ermöglicht den schichtbildenden Molekülen eine gleichmäßige Schichtausbildung auch in engen Konturbereichen. Wird die Prozesstemperatur angehoben verkürzt erhöht sich die Reaktionsgeschwindigkeit der schichtbildenden Moleküle, die Schichtbildung reduziert sich entlang des Diffusionsweges.

Aufgrund der im Projekt angestrebten hohen Schichtdicken wurde im Projektverlauf die Entwicklung einer möglichst hohen Schichtbildungsrate weiterverfolgt. Im Bild 26 ist eine geschnittene Heißkanalführungsbuchse dargestellt. Zu erkennen ist eine im Außen- und Innenbereich vorhandene Beschichtung. In Bild 27 a-d sind die erreichten Schichtdicken vermessen abgebildet. Zu erkennen ist, eine im Außenbereich ca. $80\mu\text{m}$ starke Beschichtung. Die beschichtete Innenbohrung weist eine Schichtdicke zwischen ca. $50\mu\text{m}$ (Bohrungseingang) und ca. $30\mu\text{m}$ (Mitte der Bohrung) auf. So konnte trotz maximaler Wachstumsrate noch eine Beschichtung der Innenkontur erreicht werden.

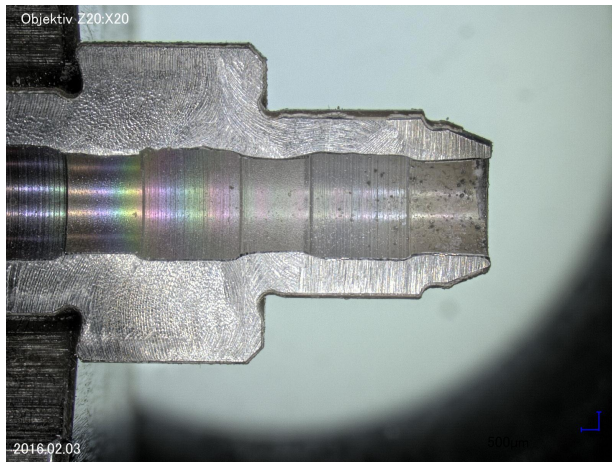


Bild 26: Querschnitt durch eine beschichtete Nadelführung (490°C Prozesstemperatur)

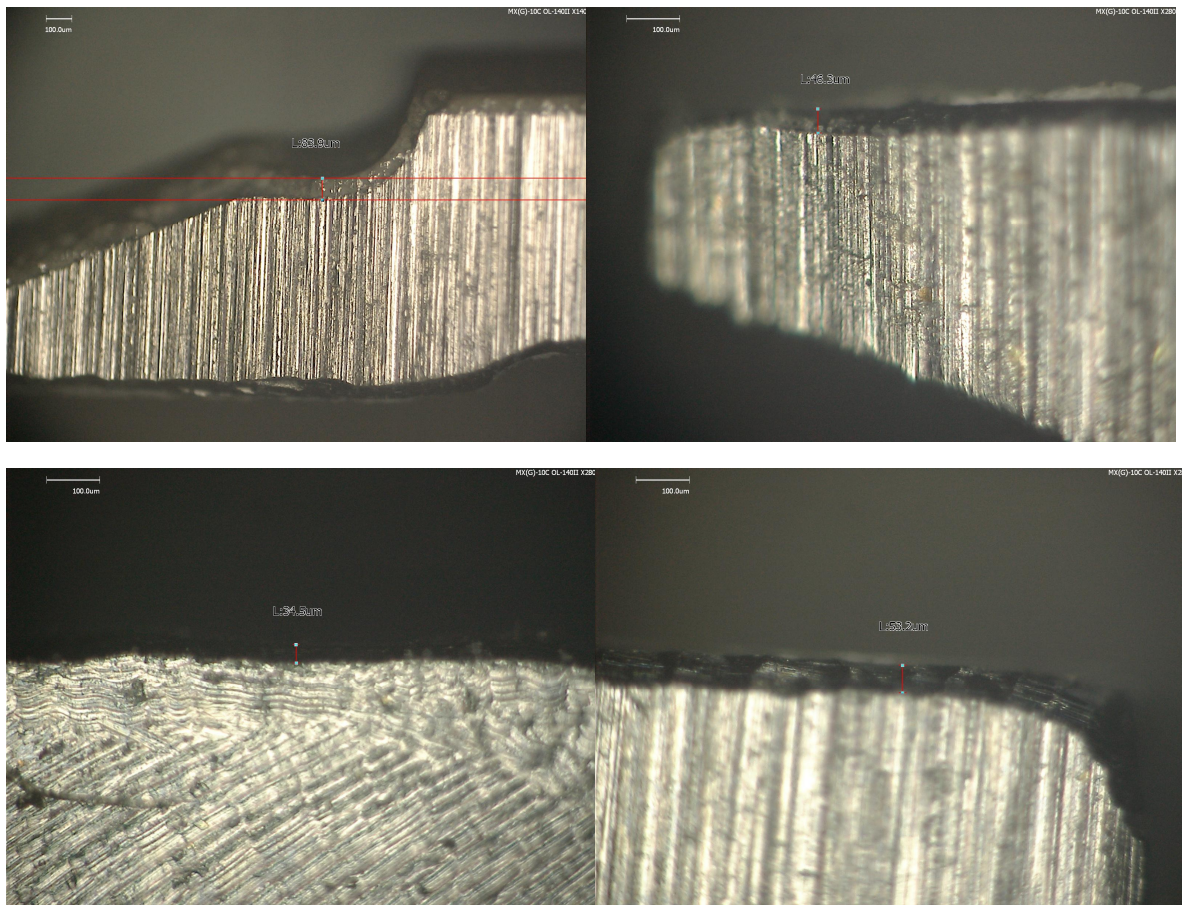


Bild 27: oben links: 80µm Außenkontur, rechts oben: 46µm Bohrungseingang links, links unten: Mitte der Bohrung 34 µm, unten rechts: 50µm Bohrungseingang rechts

3.4 Ermittlung spezifischer Schichtkenngößen

Für den Einsatz der Beschichtungen im praktischen Einsatz werden praktische Untersuchungen an den applizierten Schichten durchgeführt;

- Haftprüfung mittels Härteeindringprüfung
- Abriebprüfung mittels Kugeleindringtest
- Elektrische Isolierwirkung unter schwellender Last
- Kontaktwinkelmessung zur Bestimmung der Oberflächenenergie
- Wärmedurchgangsmessung auf Betriebsprüfstand

3.4.1 Haftungsprüfung mittels Härteeindringprüfung

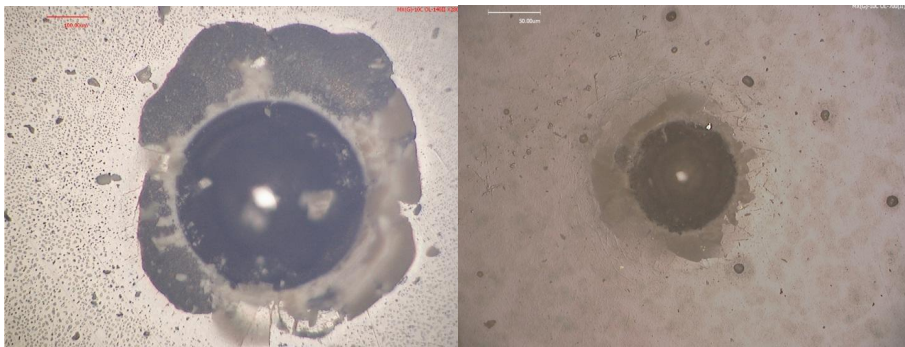


Bild 28: Härteeindruck in 1.2343, 52HRC mit Zirkoniumdioxid, 20µm (links) und Multilagen Yttrium-stabilisiertem Zirkoniumdioxid, 20µm (rechts)

Eine ausreichende Haftung der abgeschiedenen Schichten ist ein hauptsächliches Kriterium für eine spätere Anwendung im Spritzgießbetrieb. Zur Prüfung der Haftung wurde die Methode nach der VDI Richtlinie 3198 angewendet. Hierbei wird die gehärtete und beschichtete Oberfläche mit einer Härte Rockwell C Messung geprüft. Die verbleibende deformierte Oberfläche wird hinsichtlich Schichtdefekte bewertet. Aufgrund der plastischen Deformation im Bereich des Härteeindruckes kommt es zu Spannungen im Schichtaufbau. Haftet die Schicht schlecht, kommt es im Bereich der größten Deformation zu Rissen oder Abplatzungen (Delamination). Die Bewertung erfolgt dann anhand von Schulnoten im Bereich HF1 (sehr gut, keine Risse) bis HF 6 (sehr schlecht, großflächige Abplatzungen). Grundsätzlich gilt diese Methode für

gehärtete Oberflächen und für Schichtdicken bis zu 4µm. Da die Schichten mit großer Schichtdicke abgeschieden wurden, ist die Aussagekraft der vorliegenden Ergebnisse zu relativieren. Werden Schichtdicken >4µm untersucht ist neben der für eine gute Haftung zu bewertende Adhäsion (Anhangskraft) auch kohäsive (innerer Zusammenhalt) Versagensursachen zu berücksichtigen. In Bild 25 sind die jeweiligen Härteeindrücke für gleiche Schichtdicken Zirkoniumdioxid-/Siliziumdioxid Schichten dargestellt. Die 20µm monolithische Beschichtung zeigt eine gute Haftung zum Untergrund mit einem kohäsiven Versagen des Schichtaufbaues im Bereich der größten Deformation (Auskolkung). Die 20µm multilagen beschichtete mit Yttrium stabilisierte Zirkoniumdioxid Beschichtung zeigt eine nahezu perfekte Anbindung (keine Risse) und fehlerfreien kohäsiven Zusammenhalt der Schicht. Zusammenfassend ist die Haftung für beide Schichtsysteme als sehr gut anzusehen (HF1). Für die spätere Anwendung ist der kohäsive Zusammenhalt der Beschichtung zu beobachten. Für die praktische Anwendung ist daher das Multilagensystem dem monolithischen System vorzuziehen.

3.4.1.2 Haftung der Schichten auf Heißkanalkomponente

Im Projekt wurden die Heißkanalkomponenten mit einem Multilayer-Schichtsystem beschichtet. Für eine möglichst kurze Beschichtungszeit wurden die Wachstumsrate sehr hoch angesetzt. Die finalen Schichtdicken betragen zwischen 60 und 75µm. Hierbei zeigen die beschichteten Oberflächen eine raue Topographie (Bild 28).

Diese ist auf die Bildung von sphärolitischen Schichtbestandteilen zurückzuführen. Auch ist die Haftung nur noch als begrenzt anzusehen. Vermutlich ist der aktuelle Schichtaufbau bei den vorliegenden Schichtdicken den einwirkenden Lasten nur noch begrenzt gewachsen.

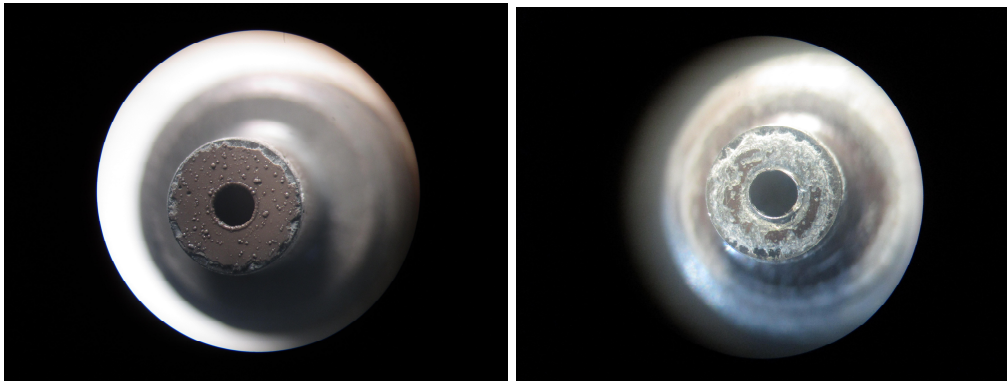


Bild 29: Schicht auf Nadelführung, unbelastet (links) und nach Belastungstest (rechts)

3.4.2 Abriebprüfung mittels Kugeleindringtest (Verschleißindex)

Neben der Härte ist auch der Widerstand einer Oberfläche gegen Abrieb von großem Interesse. Insbesondere Hartstoffe weisen aufgrund ihrer inneren Spannungen und Morphologie im Schichtaufbau deutlich unterschiedliche Abriebfestigkeiten bei vergleichbarer Härte auf. Die Abriebmessung erfolgte mittels eines Kalottenschleifgerätes der Firma BHQ. Eine rotierende Kugel von normiertem Durchmesser dreht sich mit normierten Parametern und schleift unter Zuhilfenahme eines Verschleißmediums eine Kalotte in den Schichtaufbau. Das Maß der Eindringtiefe im Zeitintervall bestimmt die Abriebfestigkeit der Oberfläche (Tabelle 3).

	Kalottentiefe [μm]	Verschleißrate [$\text{m}^3/\text{m}^*\text{N}$]
Yzracac/SiO ₂	5,9	6x10 ⁻¹⁴
Zracac/SiO ₂	5,7	5,5x10 ⁻¹⁴
Stahl, 1.2343 gehärtet 52 HRC	4	1,6x10 ⁻¹³
DLC (a-C:H)	0,8	3,3x10 ⁻¹⁵

Tabelle 3: Verschleißindex der abgeschiedenen oxidischen Schichten im Vergleich zu unbeschichtetem Stahl und einer marktüblichen DLC Schicht

Die beiden Zirkon – Beschichtungen liegen mit ihrer Abriebfestigkeit zwischen den Werten für den Formstahl und der DLC Beschichtung. Die Abriebfestigkeit ist somit als gut geeignet für die Anwendung einzuschätzen.

3.4.3 Elektrische Prüfung unter schwellender Last

Die Haftung der Beschichtungen konnte mittels Härteeindringprüfung (HRC) als gut festgestellt werden (3.4.1). Zur Untersuchung des Dauereinsatzverhaltens der Beschichtungen auf gehärteten Formoberflächen wurden weitergehende Untersuchungen durchgeführt (Bild 26). Aufgrund der sehr gute elektrischen Isolierwirkung der abgeschiedenen oxidkeramischen Beschichtungen wurde versucht die elektrische Leitfähigkeit der Beschichtung als Indikator für deren mechanische Druckfestigkeit heranzuziehen. Proben aus gehärteten Stahl (1.2343, 52HRC) wurden hierzu mit einer 4µm oxidkeramischen Multilayer-Schicht belegt. Anschließend wurde die Oberfläche mittels eines ebenfalls gehärteten Druckdorn mechanisch kontaktiert. Die Kräfte wurden schwellend eingeleitet um eine reale Belastung ähnlich der in einem Spritzgießwerkzeug auftreten nachzustellen. Die Flächenpressung am Drückdorn wurde bis zur Belastungsgrenze des verwendeten Formstahls aufgetragen (ca. 1800N/mm²)

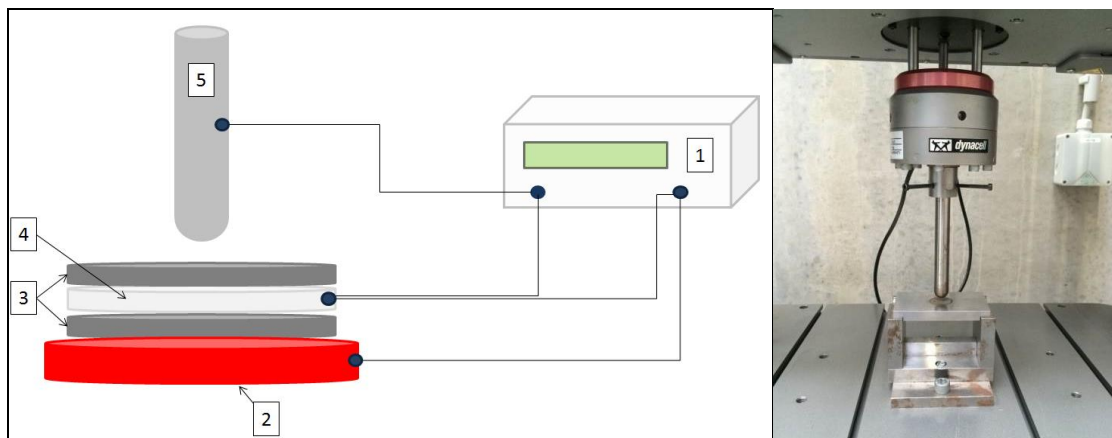


Bild 30: elektrische Leitfähigkeitsmessung, links: schematischer Aufbau des Prüfstandes (pos.2 Unterlage, pos.4 Prüfkörper, pos.3 isolierende Beschichtung). Rechts: Druckdorn auf beschichtetem Versuchsträger

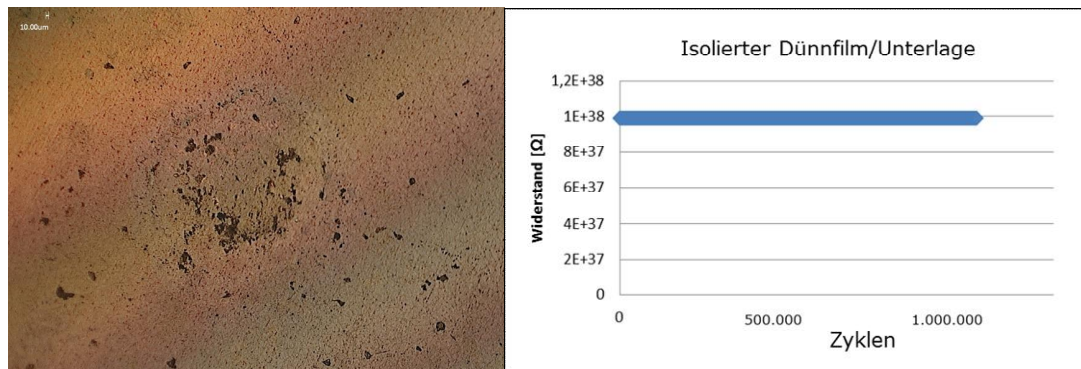


Bild 31: Leitwertmessung der mechanisch belasteten Isolationsschicht (rechts), Druckfläche Dorn/Isolationsschicht nach 1 Million Zyklen (links)

Die Messungen ergaben bei den beschriebenen Lasten eine mechanische Beständigkeit des Schichtsystems nach 1 Million Zyklen.

3.4.4 Kontaktwinkelmessung und Bestimmung von Haftkräften

Am KIMW erfolgte die Vermessung der CVD beschichteten Proben mittels eines KRÜSS Kontaktwinkelmessgerätes am ruhenden Tropfen. Hierzu wurden die jeweiligen

Proben mit 6 Tropfen Wasser (polar) und 6 Tropfen Diiodmethan (dispers)

getestet. Aus den sich ergebenden Kontaktwinkeln lassen sich die für die jeweilige Oberfläche resultierenden Oberflächenspannungen, Adhäsionsarbeiten, der Spreitdruck

und die Grenzflächenspannung errechnen.

Diese Methode dient u.a. der Abschätzung der Benetzbarkeit von zu lackierenden Oberflächen. In der Regel haften Stoffe aneinander, die gleiche Polarität aufweisen. Stoffe unterschiedlicher Polaritäten stoßen sich ab.

Die Werte von Kontaktwinkel, Oberflächenspannung und polar-disperse Anteile sind in tabellarischer Form zusammengefasst (Tabelle 4).

Probe	Kontaktwinkel		freie Oberflächenenergie / (mN/m)	dispersiver Anteil / (mN/m)	polarer Anteil / (mN/m)
	Wasser	Diiodmethan			
kristallin.yzrac	85,57	52,55	35,88	32,84	3,04
amorph. Yzrac	60,50	52,97	47,61	32,60	15,00
Bionisch	133	117,00	3,82	3,69	0,12
2344_poliert	98,00	56,80	31,04	30,43	0,61
2344 Pol_ DLC2	94,80	52,30	33,82	32,98	0,84

Tabelle 4: Oberflächenkennwerte unterschiedlicher Oberflächen

Auffallend sind die hohen polaren Anteile der Oberflächenenergie für die im Projekt entwickelten Schichten. Beide Varianten weisen eine gegenüber einer unbeschichteten Oberfläche höhere polare Oberflächenenergie auf. Dieses lässt eine gute Benetzung mit ebenfalls polaren Medien erwarten. Durch eine Bemusterung beschichteter Oberflächen mit Polycarbonat konnten die Ergebnisse der Kontaktwinkelmessung bestätigt werden (Bild 28). Bei einer mindestens 5 fach höherem polaren Oberflächenenergie der beschichteten Werkzeugoberfläche verdoppelt sich das Haftmoment zum Lösen des Kunststoffes.

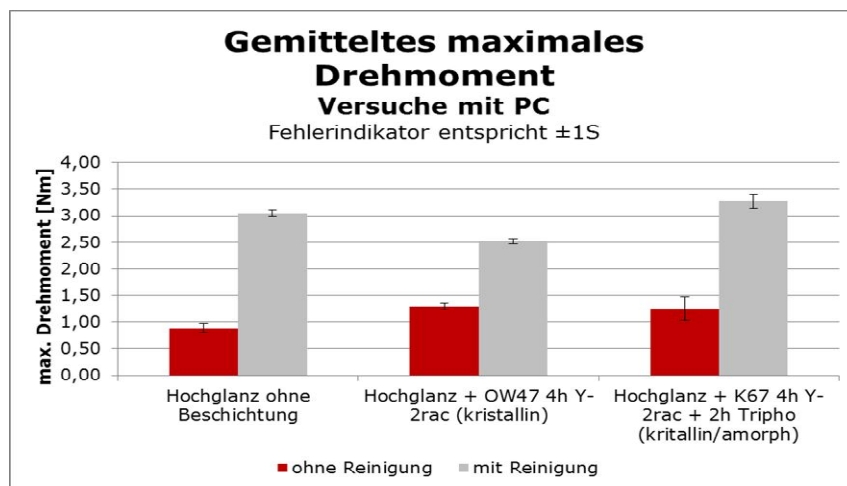


Bild 32: ermittelte Haftmomente auf KIMW Spritzgusstribometer

3.4.5 Wärmeisolationswirkung (Betriebsprüfstand)

In diesem Test sollte geprüft werden, ob die Beschichtung einen positiven Einfluss auf die Wärmeabfuhr zwischen einer beheizten Heißkanaldüse und einem temperierten Spritzgusswerkzeug aufzeigt. Die beschichteten PM-Nadelführungen sitzen im vorderen Bereich der Heißkanaldüse und bilden eine formschlüssige Verbindung zur Kavität des temperierten Spritzgusswerkzeuges. Hierbei entsteht ein Wärmefluss von der warmen Heißkanaldüse in das kalte Werkzeug.

Die beschichteten PM-Nadelführungen wurden jeweils in eine Heißkanaldüse verbaut und anschließend wurde ein Temperaturprofil in einem auf 30°C temperierten Spritzgusswerkzeug gemessen. Für die Messung wurde die Düse mit Kunststoff

gefüllt, auf 300°C aufgeheizt und mit einem externen Temperaturfühler direkt in der Schmelze vermessen (Bild 33).

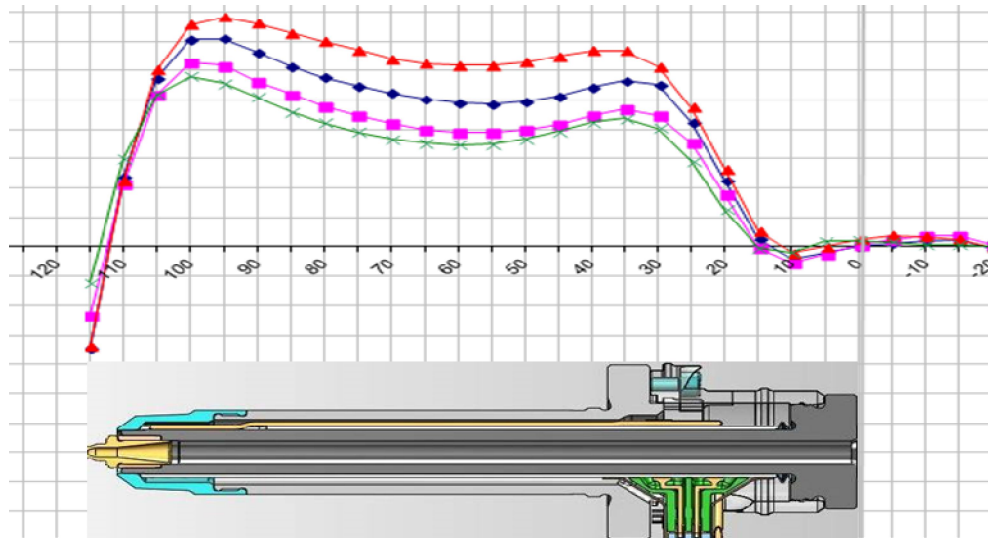


Bild 33: Temperaturprofil mit 60-75µm (grün), 25-30µm (pink) und 15-20µm (blau) beschichteten und einer unbeschichteten PM-Nadelführung (rot)

Die Beschichtung der PM-Nadelführung bewirkt einen Anstieg der Temperatur im Übergangsbereich der Heißkanaldüse zum kalten Spritzgusswerkzeug und ein Absinken der Temperatur im mittleren Bereich der Düse. Vergleicht man die Temperaturprofile der Düse mit unbeschichteter PM-Nadelführung und den Düsen mit unterschiedlicher Schichtdicke ergeben sich die folgenden Energieeinsparungen:

Nadelführung	Heizleistung (W)	Einsparung [%]
unbeschichtet	74	0
15-20µm	68	8,1
25-30µm	64	13,5
60-75µm	60	18,9

Tabelle 5: elektrische Heizleistung der Heißkanaldüse in Abhängigkeit der Schichtdicke bei Düsentemperatur 300°C, Werkzeugtemperatur 30!°C

Mit der Beschichtung der Nadelführung ist eine signifikante Energieeinsparung bis zu ca. 19% möglich.

In einem weiteren Test wurden die mit einer 60-75µm Schichtdicke ausgestatteten Nadelführungselemente hinsichtlich einer möglichen Temperaturabsenkung der Heißkanaldüse untersucht (Bild 34)

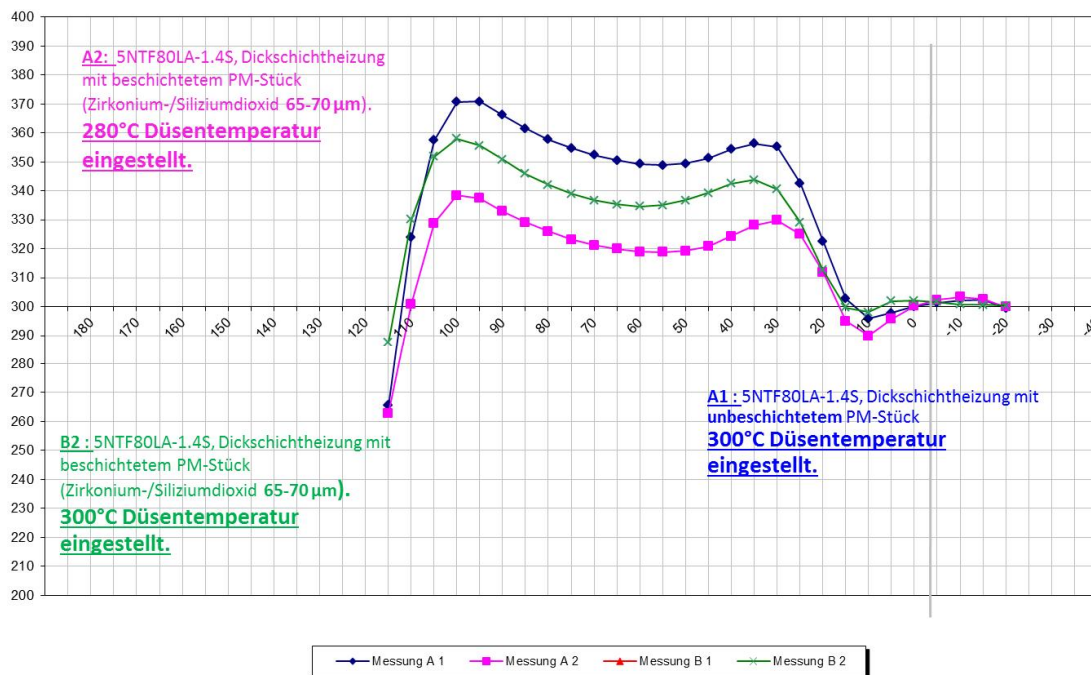


Bild 34. Prüfstanduntersuchung Energiebedarf Heißkanaldüse mit unterschiedlichen Temperaturprofilen. Blau unbeschichtet 300°C, Grün beschichtet 300°C, Magenta 280°C beschichtet.

Zu erkennen ist, bei gleich eingestellter Heiztemperatur von 300°C, eine höhere Temperatur der Düsen Spitze bei der beschichteten Nadelführung (290°C). Unbeschichtet beträgt die Düsentemperatur ca. 265°C. Daher wurde die Heiztemperatur versuchsweise auf 280°C abgesenkt. Zu erkennen ist, dass die beschichtete Düse eine Temperatur von ca. 265 °C erreicht.

Der Kunde kann also mit einer geringeren Temperatur produzieren. Weiterhin haben wir dann eine Verringerung der benötigten Heizleistung von 74 Watt auf 54 Watt.

3.5 Produkte und Anwendungen

Die beschichtete Ausführung der PM-Nadelführung soll im Vergleich zur Standard Ausführung im Bezug auf die noch wirkende Nachdruckzeit während des Spritzzykluses getestet werden. Für diese Versuche wurde die Verarbeitungstemperatur Schritt für Schritt abgesenkt, um zu prüfen, bei welchen Temperaturen die Nachdruckzeit noch wirkt und ob eine Produktion noch möglich ist.

Einbau

Düse 1. rechts im WZ. 5NHF50LA-1,2 S PM-Nadelf. beschichtet

Düse 2. links im WZ. 5NHF50LA-1,2 Standard

Nadel: 3NHP-175-1,2 Nadelkraft 800N

Vorkammerbuchse: Ohne Titanring

Verteiler: NGCP2-6/6/5-120

Damit eventuelle Füllunterschiede vermieden werden, wurde das Spritzgusswerkzeug auf der Maschine um 90° gedreht, um dem „Kamin-Effekt“ vorzubeugen (Bild 35).

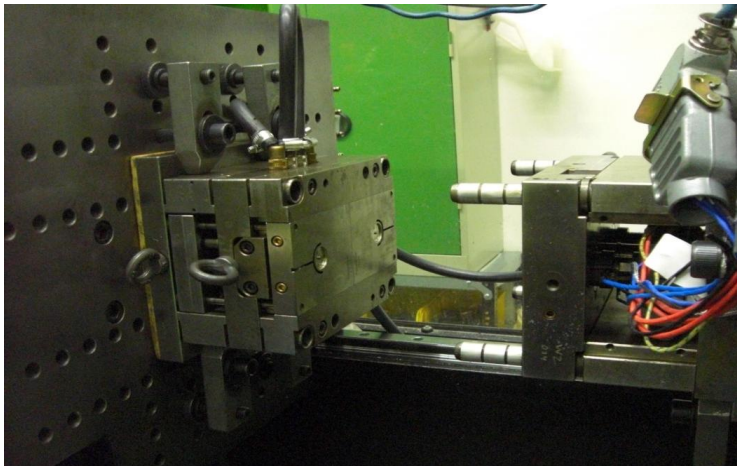


Bild 35: Untersuchung der beschichteten Heißkanaldüsen im Spritzgießprozess, Werkzeug um 90° gedreht.

Als Vergleichswert werden die untere Temperaturgrenze und die maximale Nachdruckzeit jedes Düsentyps für das zu verarbeitende Material PBT Crastin ermittelt.

Um ein gleichmäßiges Füllbild zu erzielen, sind folgende Düsentemperaturen von Nöten.

Düse 1. 250°C

Düse 2. 250°C

Düse 1. rechts im WZ. 5NHF50LA-1,2 S (PM-Nadelführung beschichtet)

Nadel schließt bei 250°C = ab 43 sec. Nachdruckzeit abgebrochen, Tendenz erkennbar

Nadel schließt bei 240°C = ab 30 sec. Nachdruckzeit abgebrochen, Tendenz erkennbar

Nadel schließt bei 230°C = ab 15 sec. Nachdruckzeit schließt die Nadel nicht mehr

Nadel schließt bei 220°C = ab 10 sec. Nachdruckzeit schließt die Nadel nicht mehr

Nadel schließt bei 210°C = ab 8 sec. Nachdruckzeit schließt die Nadel nicht mehr

Nadel schließt bei 200°C = ab 5 sec. Nachdruckzeit schließt die Nadel nicht mehr

Düse 2. links im WZ. 5NHF50LA-1,2 Standard

Nadel schließt bei 250°C = ab 12 sec. Nachdruckzeit schließt die Nadel nicht mehr

Nadel schließt bei 240°C = ab 5 sec. Nachdruckzeit

Nadel schließt bei 230°C = ab 4 sec. Nachdruckzeit

Nadel schließt bei 220°C = Anspritzpunkt eingefroren

Der Test zeigt, dass es mit der beschichteten PM-Nadelführung möglich ist, die Produktion der Probekörper noch mit einer Nachdruckzeit von 5 sec. bei 50°C geringen Temperaturen, durchzuführen. Im Vergleich zu der Standard PM-

Nadelführung ist es möglich, mit 30°C niedrigeren Temperaturen zu fertigen. Somit wird eine geringere Energie bei der Produktion benötigt.

Weiterhin ist es mit der Beschichtung möglich, die eingestellten Temperaturen an der Heißkanaldüse um 10-15°C zu reduzieren bei gleichbleibenden Spritzgussergebnissen. Diese Temperatursenkung bewirkt eine weitere Reduzierung der Heizleistung um ca. 5-10 Watt.

4. Zusammenfassung

Im Projekt ThermProtec wurde das Ziel verfolgt den Energieverbrauch von Heißkanaldüsen für die Fertigung von Kunststoffbauteilen im Spritzgießprozess zu reduzieren. Hierzu wurden verschiedene Komponenten einer Heißkanaldüse mit einer Zirkoniumdioxid Schicht ausgestattet. Mit einer ca.75µm Schichtdicke konnte die Energieaufnahme von 74Watt auf 50 Watt reduziert werden. Dies entspricht einer Energieeinsparung von 33%. Ebenso konnte die Temperatur zum homogenen Aufschmelzen des Kunststoffes um 20°C abgesenkt werden. Hierdurch kann im nachfolgenden Spritzgießprozess die Gefahr einer thermischen Degeneration reduziert werden. In der Folge ist mit einer höheren Bauteilqualität zu rechnen.

Im Projektverlauf wurden unterschiedlich dicke Beschichtungen auf Bauteile der Firma Günther Heißkanaltechnik GmbH abgeschlossen. Hierzu wurde ein CVD Prozess eingesetzt der mittels metallorganischer Vorläufer eine Beschichtungstemperatur von maximal 550°C ermöglichte. Hiermit konnten alle im Projekt verwendeten Substratmaterialien ohne Beeinträchtigung beschichtet werden. Bei den maximalen Beschichtungstemperaturen konnte die höchste Wachstumsrate erzielt werden. Für die Herstellung von 75µm Schichtdicken waren bis zu 150 Stunden Prozesszeit notwendig. Nachteilig zeigte sich hier die Ausbildung von globalen Schichtelementen (Sphärolite) die sich auf der Fläche und den Kanten der zu beschichtenden Komponenten ansiedeln. Diese können bei Kontakt aus dem Schichtverbund herausbrechen. Geringer Beschichtungstemperaturen ermöglichen eine erhöhte Spaltgängigkeit der Beschichtung so dass auch sehr komplexe Konturen beschichtet werden können. Im Weiteren sind die sich bildenden Schichten deutlich glatter und weisen nur noch eine geringe Anzahl von Sphärolite auf.

Dünnere Schichten weisen auch eine höhere mechanische Stabilität auf. So konnte für eine nur 4µm dicke Beschichtung eine schwellende Last von ca. 1800N/mm² ertragen werden ohne vom Substrat abzuplatzen.

Der wirtschaftliche Nutzen der abgeschiedenen Schichten für die untersuchten Heißkanalkomponenten ist bei Schichtdicken von ca. 35 µm erfüllt. Neben der Einsparung von elektrischer Energie in Höhe von ca. 15% wird hier die für das homogene Aufschmelzen des Kunststoffes notwendige Temperatur um ca. 10°C abgesenkt.

Fazit:

Der Vergleich des Energieverbrauches der Schichtabscheidung und der Energieeinsparung anhand der im Projektverlauf beschichteten PM Heißkanalführungskomponente im Produktionsprozess ergibt folgend positive Bilanz:

Energieaufwendungen für Schichtabscheidung (35µm): 5 KWh x 75 Stunden = 375 KW

Anzahl Komponenten in Beschichtungskammer = 192

Energieeinsparung der 192 beschichteten Heißkanalkomponenten: $74W - (64W - 5W) \times 192 = 15 W \times 192 = 2,88KW$

Break Even (Laufzeit) = $375KW / 2,88KW = 130$ Stunden

Der Energieaufwand der Schichtabscheidung ist nach einer Laufzeit des Heißkanalsystems nach ca. 3 Wochen (120h) ausgeglichen. Unter der Annahme das ein Spritzgießwerkzeug im Dauerbetrieb eine 3-4 Jährige Laufzeit besitzt ergibt sich eine Energieeinsparung durch die beschichteten Werkzeugkomponenten von: $221 \times 8 \times 4 (d \times h \times a) = 7072$ Stunden Laufzeit x 2,88 KW Einsparung pro Stunde = ca. 20.000 KW

Dadurch können neue Anwendungsgebiete für die Firma Günther erschlossen werden. So ist es vorstellbar, dass beschichtete (Zinn) Metalleinlegebauteile durch die abgesenkte Kunststoff-Schmelzetemperatur vor unbeabsichtigter Schichtablösung geschützt werden können.

Ausblick:

Im Projekt konnte die Automatisierung sowie Simulation des Beschichtungsprozesses weiter vorangetrieben werden. Hiermit ist ein „Werkzeug“ gegeben die Schicht- und Prozesseigenschaften weiter zu verbessern. Speziell die Modifikation des Multilayerschichtsystems sowie die Anpassung der Prozessparameter versprechen eine mögliche Verbesserung folgender Eigenschaften;

- Weitere Stabilisierung gegenüber mechanischen Lasten der Schicht bei Schichtdicken von 30-40µm
- Weitere Minderung der Wärmeleitfähigkeit durch Dotierung der Schichten durch z.B. Samariumoxiden
- Minderung der Sphärolitbildung durch Variation des Prozessdrucks, Gasgeschwindigkeiten und der Beschichtungstemperatur
- Erhöhung des Schichtwachstums und der Schichtproduktivität durch verminderte Gasphasenreaktion

5.Literatur

- [1] NOVA SWISS® Broschüre „Oberflächen-/Beschichtungstechnik – Thermisches Spritzen“, Nova Werke AG, Ausgabe 2014-vld.

- [2] Tobias Naumann, Lutz-Michael Berger: Broschüre vom Fraunhofer Institut für Werkstoff- und Strahltechnik; „Moderne Beschichtungslösungen durch thermisches Spritzen – Funktionalisierung von Oberflächen aus Metall, Glas, Kunststoff; Multifunktionale Schichtsysteme; Verschleiß- und Korrosionsschutz“, info 600-2.

- [3] Petra Icha, Entwicklung der spezifischen Kohlendioxid-Emissionen des deutschen Strommix in den Jahren 1990 bis 2012, Umweltbundesamt 2013

- [4] C.Pflitsch, Funktionelle Beschichtungen hergestellt mit CVD- und Sol-Gel-Technik, Habilitationsschrift, Universität Duisburg-Essen, 2009

- [5] Stephan Regnery: Metallorganische Gasphasenabscheidung (MOCVD) von oxidischen hoch ϵ Schichten-Forschungsbericht 4159, Forschungszentrum Jülich 2004

- [6] D.R.Clarke, C.G.Levi, Design for the Next Generation Thermal Barrier Coatings University of California, Santa Barbara 2003

- [7] J.L. Deschanvres, J.M. Vaca and J.C. Joubert, Films of Zirconia-Phosphate Glasses Deposited by an Aerosol CVD Process Ecole Nationale Supérieure de Physique de Grenoble, Journal de Physique 11, Volume5, juin 1995

