



MHT Mold and Hotrunner Technology AG

**Dünnwandspritzgießen von PET-Vorformlingen zur
Gewichtsreduktion und Energieeinsparung zur Herstellung von
PET-Getränkeflaschen**

Abschlussbericht über eine kooperatives Forschungsprojekt, gefördert unter
dem Az: 34172 von der Deutschen Bundesstiftung Umwelt

Hochheim, den 20.Januar 2020

Christian Tilsner

Frank Mumme

Peter Süß

Projektkennblatt
der
Deutschen Bundesstiftung Umwelt



Az	Referat	Fördersumme	109.931 €
Antragstitel	Dünnwandspritzgießen von PET Vorformlingen und Energieeinsparung für die Herstellung von PET Getränkeflaschen		
Stichworte	Spritzgießen, Beschichtung, PET, Vorformling		
Laufzeit 12 Monate	Projektbeginn 08.09.2017	Projektende 08.09.2018	Projektphase(n)
Zwischenberichte			
Bewilligungsempfänger	MHT Mold & Hotrunner Technology AG Dr. Ruben-Rausing-Straße 7 D-65239 Hochheim/Main		Tel 06146906355
			Fax
			Projektleitung Christian Tilsner
			Bearbeiter Peter Süß
Kooperationspartner	Kunststoffinstitut Lüdenscheid GmbH Karolinenstraße 8 D-58507 Lüdenscheid		

Zielsetzung und Anlass des Vorhabens

Die Beschichtung von schmelzeberührenden Formwerkzeugen mit thermisch isolierenden Schichten ist der innovative Ansatz, die Schmelzwärme des Kunststoffes in dem Kunststoffbauteil zu konservieren und die von außen zugeführte Heizenergie zu verringern. Eine Beschichtung auf der Innenseite von Heißkanälen und Formwerkzeugen würde dazu beitragen, dass der Bedarf an für den Prozess benötigter Heizenergie gesenkt werden könnte. Dadurch würden laufende Kosten eingespart und die Umwelt weniger belastet.

Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden

AP1: Anforderung

Im ersten Arbeitspaket werden die Anforderungen an die aufzuskalierende Anlagentechnik, der Prozesstechnik und Schichteigenschaften erläutert und in Form eines Pflichtenheftes zusammengefasst. Hierbei werden die besonderen Anforderungen der Baugruppen des Formwerkzeuges berücksichtigt.

AP2: Systemtechnik

In diesem Arbeitspaket werden 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 werden hinsichtlich der zu beschichtenden Geometrien und notwendigen höheren Schichtdicken hinterfragt. Die Beschichtungsergebnisse werden durch unterschiedlichste Untersuchungsmethoden hinsichtlich verschiedenster Eigenschaftsmerkmale (z.B. Schichthaftung, -porosität, -dicke, thermische Schichteigenschaften etc.) analysiert.

AP3: Prozessentwicklung

Die Entwicklung einer Schicht stellt häufig die Summe zusammengesetzter Einzeleigenschaften dar, die sich aus dem Zusammenspiel verschiedener Einzelsysteme ergeben. Daher sind neben der Entwicklung

und Abstimmung spezifischer Schicht- und Prozesseigenschaften auch verschiedenste Untersuchungen zur Schichtcharakterisierung notwendig, um durch Analytik aber auch durch praktische Versuche wesentliche Qualitätsmerkmale der Schicht zu untersuchen. Das Kunststoffinstitut führt 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 wird an einem am KIMW vorhandenen Prüfstand getestet.

AP4: Anwendungstechnik

Für die praktischen Versuche und Untersuchungen unter seriennahen Spritzgießbedingungen müssen verschiedene Formkomponenten angefertigt werden, um die praktischen Teilaspekte umzusetzen. Schwerpunkt bildet die Beschichtung unterschiedlicher praxisbezogenen Bauteilgeometrien, um die Schicht hinsichtlich der Anforderungen bei der Firma MHT zu testen. Dieser Arbeitsschritt dient dazu, das wesentliche Know-how in Bezug auf verfahrens- und bauteilspezifische Aspekte zu erarbeiten, was für eine spätere Vermarktung der Schicht von großer Bedeutung ist.

AP5: Produkte und Anwendungen

Die beschichteten Bauteile müssen sich im Spritzgießprozess bewähren. Die daraus gewonnenen Ergebnisse werden vor dem Hintergrund der technischen Funktionalität, Marktrelevanz und Umsetzbarkeit bewertet.

Ergebnisse und Diskussion

In dem Projekt Isotec – PETred wurde das Ziel verfolgt die Wandstärke der Preformen zu reduzieren bzw. im Gegenzug die erreichbaren Fließweglänge zu erhöhen. Die daraus resultierenden Einsparungen beziehen sich sowohl auf den Verbrauch von PET-Rohmaterial, als auch auf den Energieverbrauch zur Herstellung der Preformen. Alle, den Formhohlraum bildenden, Bauteile wurden mit einer Zirkoniumdioxidschicht versehen, die unterschiedliche Schichtdicken zwischen 10 und 15 µm aufwies. Die für die Abscheidung der Schichten notwendigen Prozesskammern wurden an die zu beschichtenden Bauteile angepasst. Gleiches gilt für den Beschichtungsprozess selbst.

Mit den thermisch isolierenden Schichten ließ sich die Wärmeeindringfähigkeit an Probenkörpern direkt reduzieren. Dieses Ergebnis konnte auch an den beschichteten Formteilen durch das höhere Bauteilgewicht und die höheren Fließweglängen nachvollzogen werden. Teilweise konnten Gewichtszunahmen von fast 50 % erreicht werden. In entsprechendem Umfang lässt sich so zukünftig die Wandstärke der Vorformlinge reduzieren und Gewicht bzw. Rohmaterial einsparen. Damit verknüpft sind auch unmittelbare energetische Einsparungen, da Energie zum Aufschmelzen des Kunststoffgranulates ebenfalls gespart wird. Als noch unbefriedigend hat sich bei den Versuchen die mechanische Haltbarkeit der Schichten erwiesen.

Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation

Die Ergebnisse des Forschungsprojekts wurden unternehmensintern in mehreren Veranstaltungen abteilungsübergreifend vorgestellt und diskutiert. Die beschichteten Formteile wurden zusammen mit dem Projekt auf der K 2019 (weltgrößte Fachmesse der Kunststoff- und Kautschuk-Industrie) ausgestellt. Eine Veröffentlichung in der Fachzeitschrift PETpla.net ist vorgesehen.

Aufgrund der ersten Veröffentlichungen haben sich schon diverse Anfragen von Mitbewerbern und Kunden aus dem Medizinbereich ergeben.

Fazit

Der wirtschaftliche Nutzen der auf die Formteile abgeschiedenen Schichten ist ab einer Schichtdicke von 15 µm erfüllt. Neben den Einsparungen von PET-Rohmaterial in erheblichem Umfang von 3840 t über die Lebensdauer des Werkzeuges ergeben sich noch energetische Vorteile in der Größenordnung von 188.000 kWh. Bereits ab 28.000 Spritzgießzyklen entsteht sich somit ein wirtschaftlicher und ökologischer Vorteil.

Noch nicht genau quantifizieren lassen sich die neu gewonnen Gestaltungsspielräume und Grenzen des erweiterten Prozessfensters. Ebenfalls weitere Entwicklungsarbeit in den erfolgreichen Ansatz der thermisch isolierenden Schichten muss in die mechanische Stabilität der Schichten investiert werden. Hier ließ sich für die Verwendung in Serienwerkzeugen noch keine befriedigende Haltbarkeit erreichen.

Inhaltsverzeichnis

1	Aufgabenstellung	7
2	Planung der Arbeiten lt. Projektantrag	7
2.1	AP1: Anforderung.....	7
2.2	AP2: Systemtechnik	7
2.3	AP3: Prozesstechnik	8
2.4	AP4: Anwendungstechnik	9
2.5	AP5: Produkte und Anwendungen	10
3	Ergebnisse	10
3.1	AP1: Anforderung.....	10
3.2	Systemtechnik.....	11
3.2.1	Werkzeugtechnik.....	12
3.2.2	Prozess und Schichtauslegung für die Darstellung einer effektiven thermischen Barrierebeschichtung	14
3.2.3	MoCVD Prozeßtechnik.....	16
3.3	Prozesstechnik.....	25
3.3.1	Erstellung geeigneter Leitbleche zur Steigerung der Schicht-Wachstumsrate	25
3.3.2	Beschichtung der Versuchsträger	26
3.4	Messung Materialfeuchte	33
3.5	Untersuchung der thermischen Isolationswirkung.....	37
3.5.1	Bewertung der Musterungs-Ergebnisse	43
4	Zusammenfassung	44
4.1	Fazit	45
4.2	Ausblick.....	46

Abbildungsverzeichnis

Bild 01: Stellgrößen für die Beeinflussung von Schichteigenschaften im CVD Prozess

Bild 02: Wärmeleitprüfstand zur Bestimmung des Wärmeeindringindex in Bauteiloberflächen

Bild 03: Schnittdarstellung eines PET Vorformlings

Bild 04: Darstellung des Blasformprozesses ausgehend vom PET Vorformling in einer externen Linie

Bild 05: PET Vorformling-Werkzeug, 192 Kavitäten (Quelle MHT)

Bild 06: Formenaufbau (Stack, Quelle MHT)

Bild 07: Seltene Erden-Oxidschichten und deren Wärmeleitfähigkeit

Bild 08: Prinzip der chemischen Gasphasenabscheidung [4]

Bild 09: Arrheniusdiagramm: Idealisierte Temperaturabhängigkeit der Wachstumsrate bei CVD Beschichtungen

Bild 10: Prinzipieller Aufbau eines Heißwandreaktors

Bild 11: Prinzipieller Aufbau eines Kaltwandreaktors

Bild 12: Beschichtungsanlage zur Abscheidung von dotierten CVD Schichten (KIMW)

Bild 13: Leitblech zur Stoffkonzentration im CVD Beschichtungsprozess

Bild 14: Simulation der Gasströmung mit Demonstratorwerkzeug und Leitblechen

Bild 15: Beschichteter Probekörper, Simulationsdemonstrator

Bild 16: Leitbleche zur Innenbeschichtung der Formkavitäten (links), geteilter Formeinsatz (rechts)

Bild 17: Vergleich der Wachstumsraten mit Flüssigprecursor (L) und Feststoffförderung (F)

Bild 18: Feinzeiliges Kristallwachstum von dotierten Metalloxid-Schichten

- Bild 19: Wiederholte Messung der Wärmeeindringfähigkeit in einer Metallprobe (1.4301) im entwickelten Wärmeleitprüfstand
- Bild 20: Entwickelter Wärmeleitprüfstand zur Bestimmung der Wärmeeindringfähigkeit
- Bild 21: Gemessene Temperaturverläufe aus dem entwickelten Wärmeleitprüfstand
- Bild 22: Prozessablauf Feuchtemessung PET Granulat
- Bild 23: Abnahme der Restfeuchte über die Dauer der Temperierung
- Bild 24: 2-fach Spritzgießwerkzeug mit jeweils beschichteten (oben) und unbeschichteten Formteilen (unten)
- Bild 25: beschichteter Formkern mit Spuren der Schichtablösung
- Bild 26: Vorformling mit Rückständen der abgelösten Beschichtung
- Bild 27: Teilausgeformter PET Preform aus unbeschichtetem Werkzeug
- Bild 28: Musterungsreihe unbeschichtet (oben) und beschichtet (unten, 10 μm ZrO₂), mit unterschiedlichen Füllzeiten und teilgefüllten PET Bauteilen
- Bild 29: Darstellung des geänderten Bauteilgewichts in Abhängigkeit der Einspritzgeschwindigkeit und der Art der Beschichtung

Tabellenverzeichnis

- Tab. 01: Prozessfenster E136 und E148 mit unterschiedlichen Wachstumsraten im Konturverlauf des Simulationsdemonstrators
- Tab. 02: Schichtdickenermittlung mittels RFA Messung an Innenkontur einer geteilten Kavität
- Tab. 03: Stoffkennwerte für den Formstahl 1.2343, Siliziumdioxid und Zirkoniumdioxid
- Tab. 04: Stoffwerte der im Wärmeleitprüfstand verwendeten Werkstoffe
- Tab. 05: Gegenüberstellung der, mittels Wärmeleitprüfstand gemessenen, Kontakttemperaturen und den, mittels Literaturkennwerten bestimmten, Kontakttemperaturen
- Tab. 06: Variable Füllzeiten bei spezifischer Einspritzgeschwindigkeit
- Tab. 07: Normierte PET Gewichte der untersuchten Variante unbeschichtet und 10µm Zirkoniumdioxid beschichtet
- Tab. 08: Normierte PET Gewichte der untersuchten Variante unbeschichtet und 15µm Zirkoniumdioxid beschichtet
- Tab. 09: Normierte PET Preform-Gewichte der untersuchten Variante unbeschichtet und 15µm lanthandotiertem Zirkoniumdioxid beschichtet

1 Aufgabenstellung

Die Herstellung von PET Getränkeflaschen mittels Spritzgießverfahren erfordert andauernde Innovation im Fertigungsprozess. Der Spritzgießprozess, sowie das darin enthaltene Spritzgießwerkzeug, werden permanent weiterentwickelt um folgende Anforderungen zu erfüllen:

- Kosteneinsparung am Bauteil durch Gewichtsreduktion des eingesetzten PET Kunststoffes
- Reduktion der Zykluszeit für eine höhere Ausbringung pro installierter Spritzgießmaschine
- Erhöhung der Kavitätenanzahl zur Erhöhung der Ausbringung pro Spritzgießwerkzeug

Im Projekt wurde versucht den thermischen Haushalt der Spritzgießwerkzeuge kurzzeitig zu beeinflussen. Hierdurch wird der eingesetzte PET Kunststoff niederviskos und ermöglicht ein dünnwandigeres Kunststoffformteil. In der Folge ergeben sich beträchtliche Einsparungen an Kunststoff und Energie für die erzeugte PET Flasche.

2 Planung der Arbeiten lt. Projektantrag

Die Arbeiten sind in fünf Arbeitspakete gegliedert.

2.1 AP1: Anforderung

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

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

2.2 AP2: Systemtechnik

Die Arbeiten im zweiten Arbeitspaket umfassten im Wesentlichen die Optimierung der CVD Abscheidebedingungen zur Darstellung einer hohen Abscheiderate der angedachten Schichtdicken. Hierbei war eine Analyse der Einflüsse der CVD

Prozessparameter auf die Werkstoff-, Schicht- und Geometrieigenschaften durchgeführt worden. 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 konnte.

Im (**AP2.2.2**) wurden mögliche Konzepte der Precursordosierung geprüft. Im letzten Arbeitspaket (**AP2.2.3**) wurde die grundsätzliche Konfiguration einzelner Anlagenkomponenten sowie die Halterungstechnik für die zu beschichtenden Substrate erörtert.

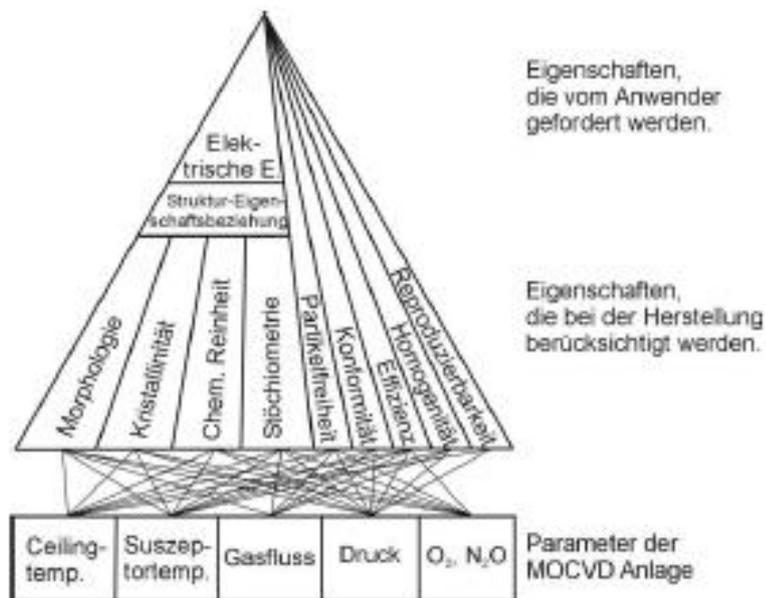


Bild 1: Stellgrößen für die Beeinflussung von Schichteigenschaften im CVD Prozess

2.3 AP3: Prozesstechnik

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

Wesentliche Kenngößen im Projekt waren hierbei:

- Wachstumsgeschwindigkeit (nm/h)

- Konforme Schichtabscheidung der Schichtsysteme an gegebenen Werkzeuggeometrien
- Wärmeeindringfähigkeit der entwickelten Schichten
- Haftung der abgeschiedenen Schichten auf dem Substrat
- Thermische Wirkung im Spritzgießprozess, Einfluss auf die erreichbare Fließweglänge

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: Wärmeleitprüfstand zur Bestimmung des Wärmeeindringindex in Bauteiloberflächen

2.4 AP4: Anwendungstechnik

In diesem Arbeitspaket wurden Versuche in der Praxis durchgeführt, bei welchen sich die entwickelten Schichtsysteme an realen Bauteilen bewähren mussten.

In **AP4.1.1 bis 4.1.2** wurden praxisnahe Formkomponenten hergestellt und in **AP4.1.3** thermisch isolierenden Schichten appliziert.

AP4.2.1 bis 4.2.5 umfasste die Analyse der Schichtsysteme, die auf den praxisnahen Komponenten abgeschieden wurden:

- Untersuchung der Wärmeeindringfähigkeit und Wärmeleitfähigkeit mittels eigens entwickeltem Wärmeleitprüfstand (Bild 2).

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

2.5 AP5: Produkte und Anwendungen

In diesem Arbeitspaket wurden die beschichteten Formwerkzeuge mit größtem Potential für die Anwendung im Spritzgießprozess untersucht. (**AP 5.1-5.4**).

Im letzten Arbeitspaket (AP5.5) wurden die im Projektverlauf erzielten Ergebnisse unter dem Aspekt der technischen Funktionalitäten, Marktrelevanz und Umsetzbarkeit abschließende bewertet.

3 Ergebnisse

3.1 AP1: Anforderung

Die in dem Konsortium mitarbeitenden Firmen KIMW GmbH und MHT AG stellten die, für die technische Evaluation der entwickelten Schichten, notwendigen produktionstechnischen Vorgaben:

Verfahrens- und Werkzeugtechnik:

- MHT:
 - o Herstellung und Einsatz von Formwerkzeugen, sowohl beschichtet als auch unbeschichtet, im Spritzgießprozess:
 - Bodeneinsatz

- Kavität
- Formkern
- Analyse der erreichten Fließweg-Wanddicken-Verhältnisse in Abhängigkeit der thermischen Wärmeeindringfähigkeit der verwendeten Werkstoffe:
 - Unbeschichtet
 - beschichtet mit 10 und 15 µm Zirkoniumdioxid
 - beschichtet mit 15 µm Lanthan-Zirkoniumdioxid
- KIMW GmbH:
 - Abscheiden von thermisch isolierenden Schichten auf Basis von Zirkonium- und mit Lanthan dotiertem Zirkoniumdioxid unterschiedlicher Dicke
 - Variation der Beschichtungstemperaturen und Druckbereiche zur Beeinflussung der Wachstumsgeschwindigkeit und Spaltgängigkeit der jeweiligen Schichtsysteme
 - Erzeugung von kristallinen Schichtsystemen
 - Einsatz von CVD Prozesstechnik bei maximal 550 °C

3.2 Systemtechnik

Die Herstellung von PET Flaschen erfolgt prinzipiell über die Erzeugung eines PET Vorformlings, der in einem weiteren Formblasprozess auf die gewünschte Flaschengröße aufgeblasen wird. Dieser zweite Schritt erfolgt in aller Regel in einer separaten Blasformanlage. Die wesentlichen „Energiefresser“ beim Blasformen sind die IR-Strahler und die für das Aufblasen notwendige Druckluft, die in großen Mengen benötigt wird (Bild 4).

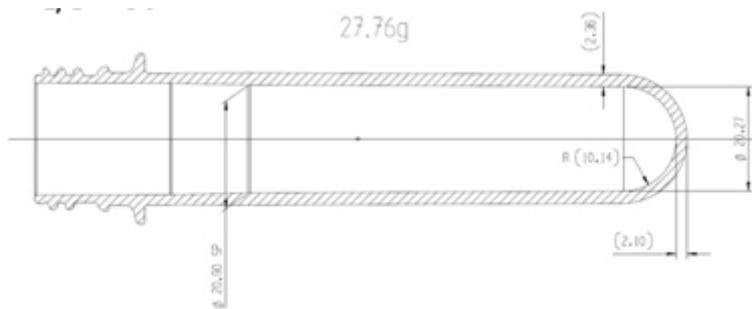


Bild 3: Schnittdarstellung eines PET Vorformlings

Spritzgegossener
Vorformling

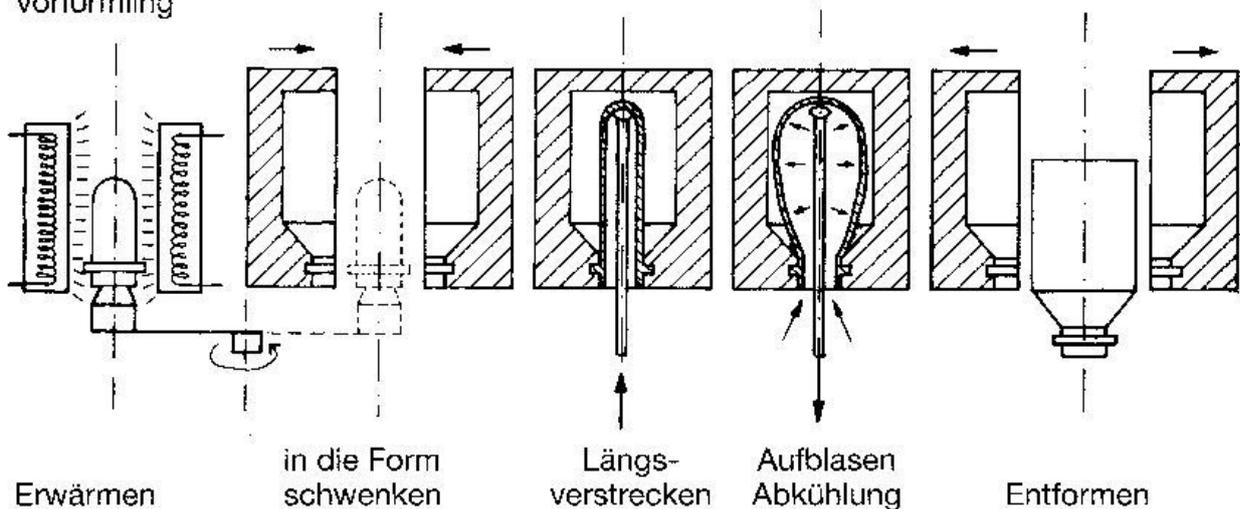


Bild 4: Darstellung des Blasformprozesses ausgehend vom PET Vorformling in einer externen Linie

3.2.1 Werkzeugtechnik

Die für die Herstellung der PET Vorformlinge notwendigen Werkzeuge weisen im Wesentlichen die folgenden Merkmale auf:

- Dem Artikel und den Marktbedürfnissen (Ausbringung) angepasste Kavitätenanzahl
- Extreme Genauigkeit (teilweise $< 5 \mu\text{m}$) und normierte Konstruktion der gefertigten Werkzeugkomponenten für eine hohe Lebensdauer und schnelle Instandsetzung

- Intensive Wasserkühlung der Formoberflächen mit großen gekühlten (8° C) Wassermengen
- Vielfach patentierte Lösungen im Heißkanal und Formgebungsbereich zur Aufrechterhaltung einer gleichmäßigen Formteilqualität
- Garantierte Laufleistung von 6 Millionen Zyklen
- Dauerlauffähigkeit 24 Stunden/Tag, 365 Tage/Jahr

Diese Merkmale gewinnen mit zunehmender Kavitätenanzahl an Bedeutung. Aktuell werden Werkzeuge mit der folgenden Kavitätenanzahl für den „Massen“-Markt der PET Flaschenfertigung angeboten: 32, 48, 72, 96, 128, 144, 192. Ab einer Menge von 72 oder 96 Kavitäten sind nur noch die spezialisiertesten Formenbauer in der Lage das Anforderungsprofil zu erfüllen.

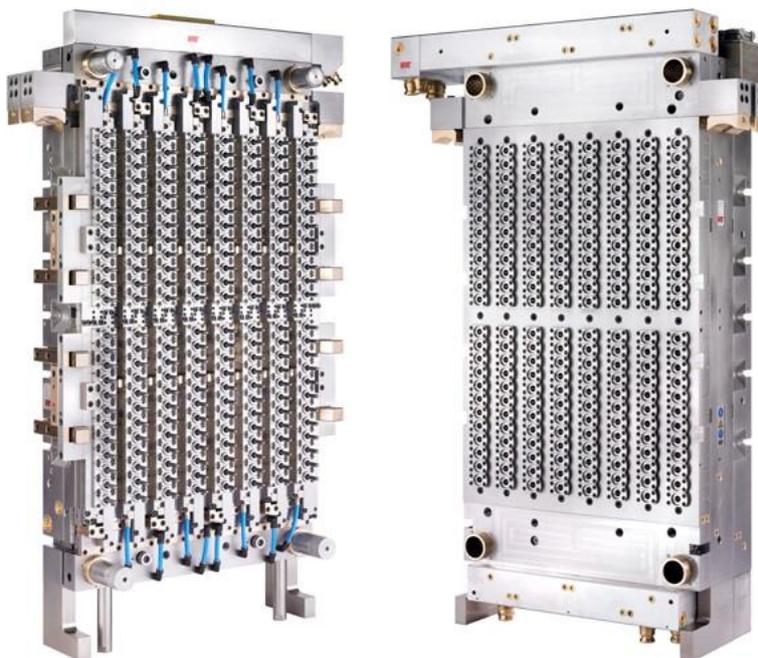


Bild 5: PET Vorformling-Werkzeug, 192 Kavitäten (Quelle MHT)

Jede der Kavitäten weist einen sogenannten „Formenstack“ auf. Dieser beinhaltet alle für die Formgebung notwendigen Werkzeugkomponenten:

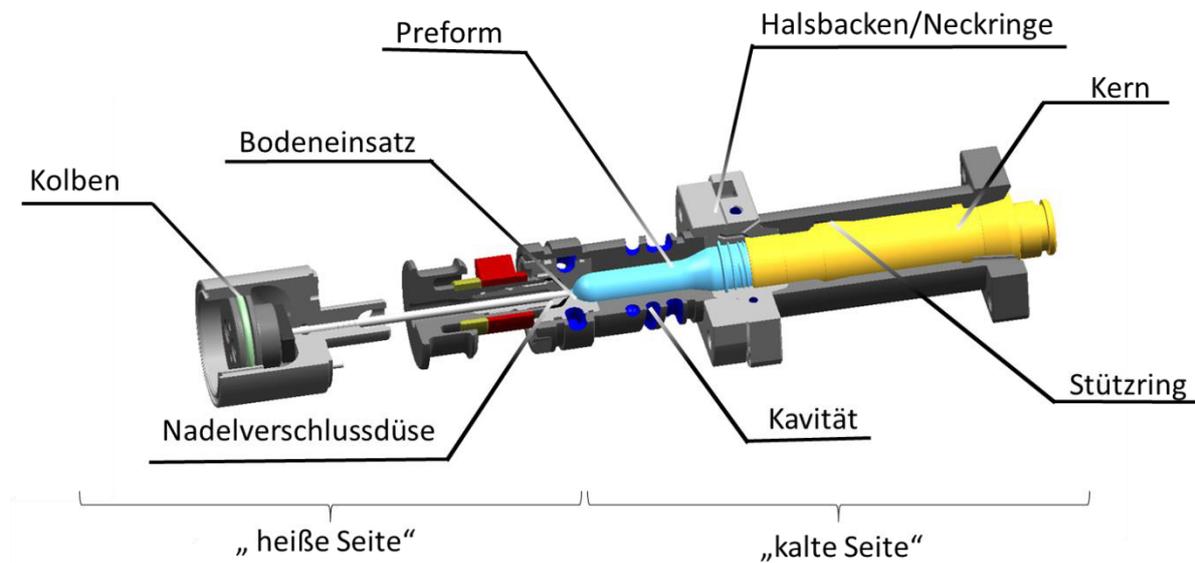


Bild 6: Formenaufbau (Stack, Quelle MHT)

Zu erkennen ist hierbei die heiße Seite (links) und die kalte Seite (rechts). Blau ist der PET Vorformling dargestellt.

In Formwerkzeugen mit thermisch isolierenden Schichten ist der innovative Ansatz, die Schmelzwärme des Kunststoffes in dem Kunststoffbauteil zu konservieren und die von außen zugeführte Heizenergie zu verringern. Dazu werden die schmelzeberührenden Oberflächen von Kern, Kavität und Bodeneinsatz beschichtet. Hierdurch sollte der Kunststoff kurzfristig eine niedrigere Viskosität aufweisen und im Preform ein längeres Fließweg-Wanddicken-Verhältnis erreichen werden können.

3.2.2 Prozess und Schichtauslegung für die Darstellung einer effektiven thermischen Barrierebeschichtung

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

Im Projekt sollte eine Schicht abgeschieden werden, die die gewünschte thermische Wirkung bei einer verminderten Schichtdicke von weniger als 30 μm aufweist. Ziel war es hiermit ein Fließweg-Wanddicken-Verhältnis von 60 zu ermöglichen.

Anforderungen an den Beschichtungsprozess:

- Gleichmäßige Beschichtung bis zu Aspektverhältnissen von 1:10
- Hohe Abscheiderate bei zugleich feiner Schichtmorphologie zur Darstellung polierter Oberflächen

Ausgehend von den bestehenden Zirkoniumdioxidschichten wurde die Wirkung auf die Fließweglänge untersucht. Verschiedene Schichtdicken (10 und 15 μm) dienen hierzu als Referenz. Im Weiteren wurde durch Zulegieren von Übergangsmetalloxiden (Lanthan) eine weiter reduzierte Wärmeleitfähigkeit der Schichten und der damit verbundenen Schichtdicke erarbeitet.

In Bild 7 sind typische oxidkeramische Keramiken dargestellt, die das Potential der Zulegierung von Seltenen Erden zu Oxidkeramiken verdeutlichen.

b)

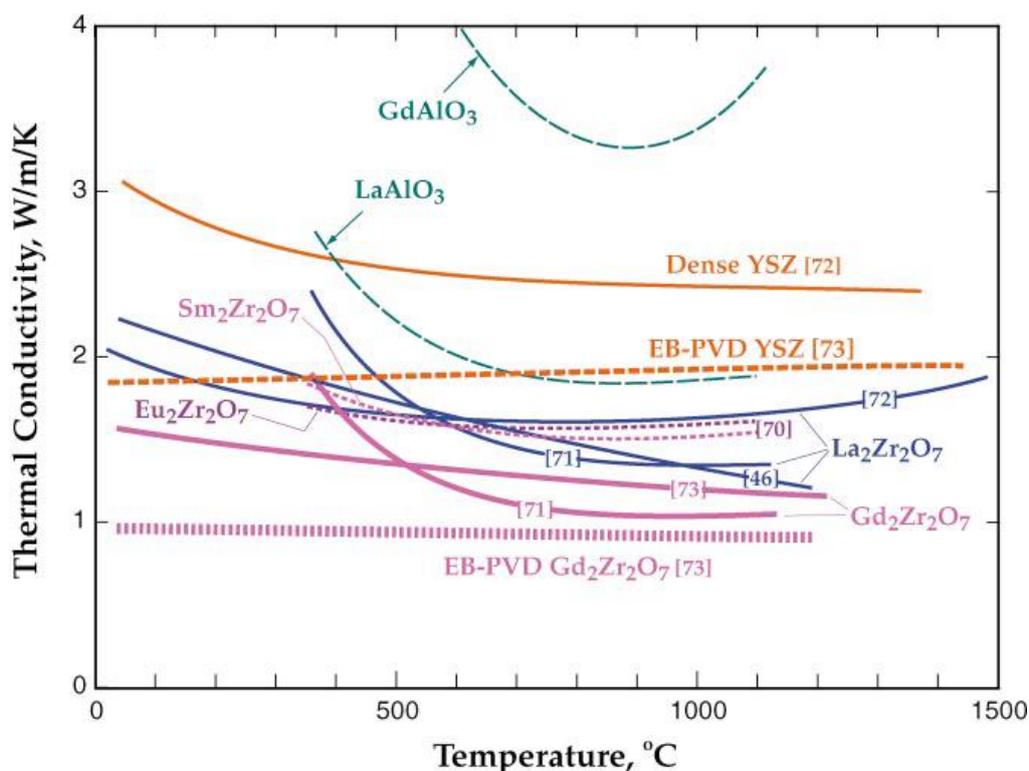


Bild 7: Seltene Erden-Oxidschichten und deren Wärmeleitfähigkeit

Diese werden aktuell im Bereich von Verbrennungskraftmaschinen (u.a. Turbinen) eingesetzt welches den dargestellten weiten Temperaturbereich erklärt.

3.2.3 MoCVD Prozeßtechnik

Die Technik, mit der thermische Isolierschichten auf komplexen Geometrien oberflächenkonform abgeschieden wurden, 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 folgende sieben Schritte unterteilen (Bild 8):

1. Erzeugung eines Reaktionsgasgemisches (Vorläuferchemikalie aus Verdampfer und Reaktionsgas)
2. Transport des gasförmigen Vorläufers in den Reaktor
3. Bildung von gasförmigen Zwischenprodukten, die:
 - a.) bei Temperaturen, die oberhalb der Zersetzungstemperatur des Vorläufers liegen, bereits in der Gasphase zu Partikeln reagieren (Gasphasenreaktion).
 - b.) bei Temperaturen die unterhalb der Zersetzungstemperatur des Vorläufers durch die Grenzschicht diffundieren und dann die Prozessschritte 4-7 durchlaufen.
4. Adsorption der gasförmigen Zwischenprodukte auf der Werkzeugoberfläche und heterogene Reaktion unter Abscheidung des 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.

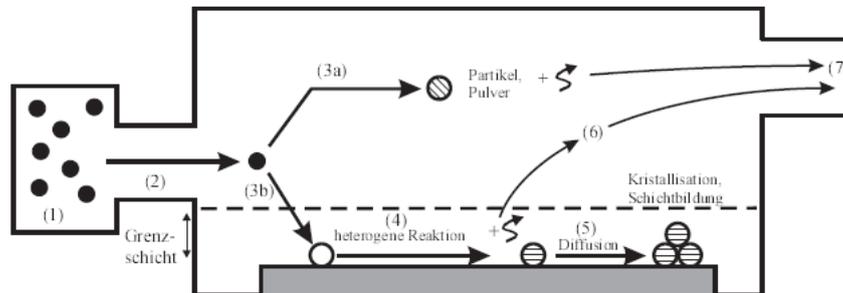


Bild 8: Prinzip der chemischen Gasphasenabscheidung [4]

Abhängig von der Abscheidetemperatur zeigen CVD Prozesse eine typische Kennlinie welche in Form eines Arrheniusdiagramms dargestellt wird (Bild 9). Die Kennlinie stellt die Reaktionszeiten der Oberflächenreaktion in ein Verhältnis zur Temperatur der Gasphasenreaktion:

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).

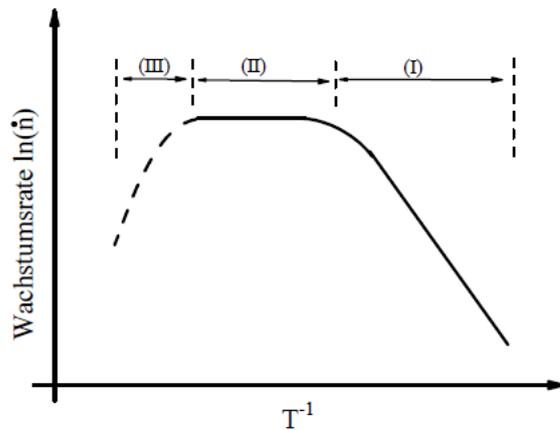


Bild 9: Arrheniusdiagramm: Idealisierte Temperaturabhängigkeit der Wachstumsrate bei CVD Beschichtungen

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

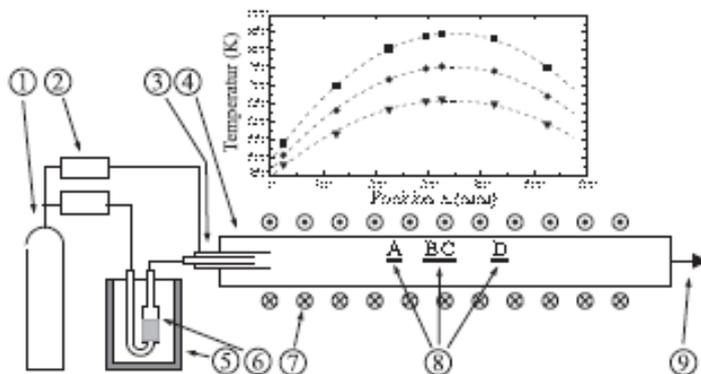


Abbildung 3.1: Anlagenskizze des verwendeten Heißwandreaktors: (1) Synthetische Luft, (2) Gasflußregler, (3) Düse, (4) Reaktionsrohr, (5) Thermobed, (6) $Al(acac)_3$, (7) Heizspulen, (8) Substratpositionen, (9) Gasauslaß

Bild 10: Prinzipieller Aufbau eines Heißwandreaktors

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

Vorteile:

- Gleichmäßige Beschichtung aller im Prozess befindlicher 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 Beschichtungslängen) gehalten werden kann.

Vorteile:

- Höhere Wachstumsraten aufgrund höherer Prozeßtemperatur
- Geringerer Precursorverbrauch

Nachteile:

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

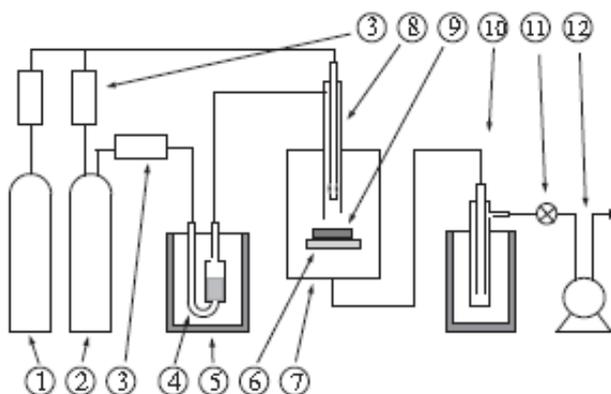


Abbildung 3.7: Anlagenschema des verwendeten Versuchsaufbaus: (1) Sauerstoff, (2) Argon, (3) Gasflussregler, (4) Verdampfer/ $Al(oxo)_3$, (5) Thermobad, (6) Heizplatte, (7) Vakuumkammer, (8) Düse, (9) Substrat, (10) Kühlfall, (11) Dosierventil, (12) Rotationspumpe

Bild 11: Prinzipieller Aufbau eines Kaltwandreaktors

Ziel des Projektes war es, die abzuscheidenden wärmedämmenden Schichten für Anwendungen in der Werkzeugtechnik nutzbar zu machen. Hierzu mussten die folgenden hohen Qualitätsanforderungen, an die 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 eines ausreichend großen Beschichtungsbereiches wurde hierfür im Projekt die in Bild 12 abgebildete Beschichtungsanlage verwendet.

Hierbei handelte es sich um einen horizontal installierten Heißwandreaktor. Dieser wurde einem Kaltwandreaktor-konzept vorgezogen, da hiermit die gewünschten Abscheidebedingungen und Skalierungsmöglichkeiten für einen industriellen Beschichtungsprozess besser darstellbar waren.



Bild 12: Beschichtungsanlage zur Abscheidung von dotierten CVD Schichten (KIMW)

3.2.3.1 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.

Precursoren können in unterschiedlichen Aggregatzuständen 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 Controllers als problemlos dar. Der CVD Abscheideprozess wird gewöhnlich bei erhöhten Temperaturen und reduzierten Drücken ablaufen. Gasförmige Vorläufersubstanzen sind hierbei die idealen Kandidaten für einen gleichmäßigen Prozessverlauf, da keine Vorkehrungen gegen Ablagerungen durch z.B. auskondensierende Precursorbestandteile zu treffen sind.

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 seiner 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 wurde 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.

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

- Gasdosierung: Mass-Flow Controller (Brooks)
- Feststoff-Precursorzufuhr: eigenentwickelte Extruderförderung

Die im Projekt eingesetzten Precursoren basieren auf β -Diketonat der Elemente Zirkonium und Lanthan

3.2.3.2 Anlagenkonfiguration

Die Abscheidung der gewünschten Schichtdicken setzt einen kontinuierlichen Betrieb der Anlagenkonzeption über einen Zeitraum von ca. 48 Stunden voraus.

Für eine hohe Reproduzierbarkeit und Effizienz des Beschichtungsprozesses, über diesen Zeitraum, erforderten die folgenden Anlagenkomponenten eine Weiterentwicklung im Projektverlauf:

- Precursorzufuhr
- Automatisierung der Controller-Regelung
- Entwicklung von Leitblechen zur Wachstumssteigerung im Beschichtungsprozess (Anwendung eines Simulationstools (Comsol))
- Precursormodifikation zur Steigerung der Volatilität der Seltenen Erden Precursoren

Im Weiteren wurde die Chargierung der zu beschichtenden Bauteile für eine optimale Wachstumsgeschwindigkeit geändert. Durch den Einsatz einer, für die Strömungssimulation, geeigneten Software (Multiphysic-Comsol) wurden Leitbleche entwickelt welche eine Konzentration der schichtbildenden Moleküle an den zu beschichtenden Oberflächen bewirkten (Bild 13).



Bild 13: 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 14).

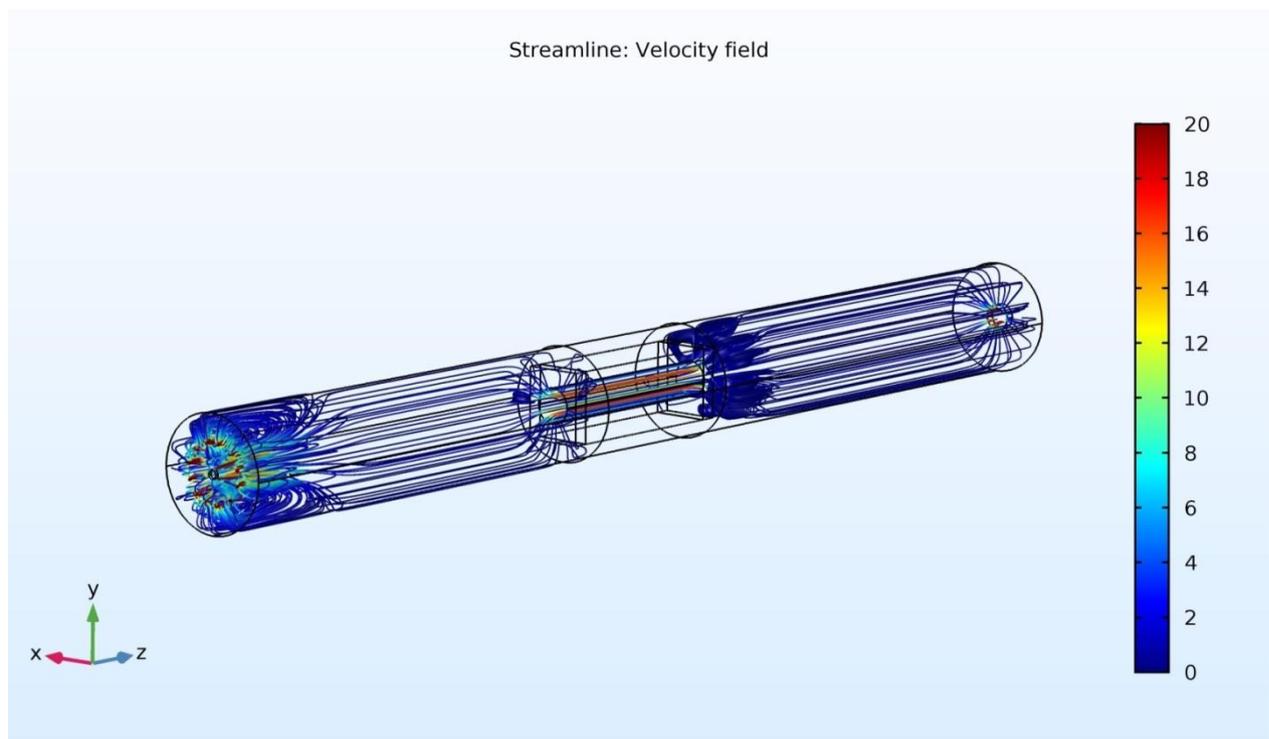


Bild 14: Simulation der Gasströmung mit Demonstratorwerkzeug und Leitblechen

Zur Ermittlung der Schichtwachstumsrate und der Schichthomogenität wurden Probekörper in den Simulationsdemonstrator eingelegt, beschichtet und analysiert (Bild 15/Tabelle 1).



Bild 15: Beschichteter Probekörper, Simulationsdemonstrator

	Schichtdicke (μm)	Fördermenge (g)	Zeit (h)	g/h	Schichtwachstum ($\mu\text{m}/\text{h}$)	Effizienz ($\text{g}/\mu\text{m}$)
Prozeß O ₂ /N ₂ /Schichtdicke/Maske						
E136 (5mbar/385°C/165°C/2x450sccm)						
P1	1,218364502	4	4	1	0,304591126	3,283089742
P2	1,181194099	4	4	1	0,295298525	3,386403642
P3	1,145766059	4	4	1	0,286441515	3,491114062
P4	1,135311883	4	4	1	0,283827971	3,52326093
	Schichtdicke (μm)	Fördermenge (g)	Zeit (h)	g/h	Schichtwachstum ($\mu\text{m}/\text{h}$)	Effizienz ($\text{g}/\mu\text{m}$)
Prozeß O ₂ /N ₂ /H ₂ O Schichtdicke/Maske						
E148 (5mbar/485°C/165°C/400O ₂ ,625N ₂ /94Gr.H ₂ O)						
P1	4,878487629	3,6	4	0,9	1,219621907	0,737933613
P2	4,154826345	3,6	4	0,9	1,038706586	0,866462206
P3	3,490986177	3,6	4	0,9	0,872746544	1,031227228
P4	2,985701011	3,6	4	0,9	0,746425253	1,205746988

Tabelle 1: Prozessfenster E136 und E148 mit unterschiedlichen Wachstumsraten im Konturverlauf des Simulationsdemonstrators

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

3.3 Prozesstechnik

3.3.1 Erstellung geeigneter Leitbleche zur Steigerung der Schichtwachstumsrate

Für die Überprüfung der 3D Fähigkeit des Beschichtungsprozesses wurde ein weiterer Demonstrator verwendet. Hierbei wurde von MHT ein bestehender Kavitätenformeinsatz längs geteilt (Bild 16).

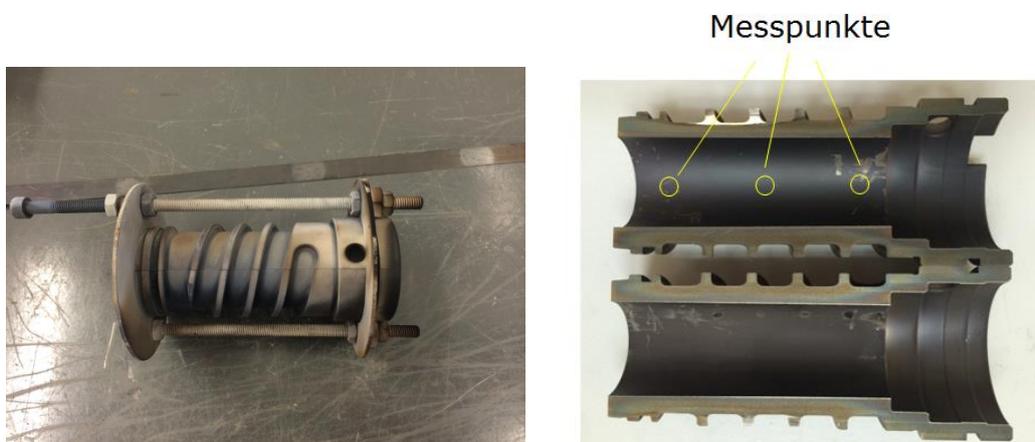


Bild 16: Leitbleche zur Innenbeschichtung der Formkavitäten (links), geteilter Formeinsatz (rechts)

Die Schichtverteilung und die Schichtdicken konnten somit direkt an der Funktionsoberfläche zerstörungsfrei mittels Röntgenfluoreszenz-Analyse (RFA) ermittelt werden.

Zr K α		Kanal=105-150			Schichtdickenrechner	
Probe	Prozess	#1	#2	#3	CPS (Zr)	μm
MHT-Kavität	E180	3328,00			3328,00	19,09
		2756,00			2756,00	15,76
		2773,00			2773,00	15,86

Tabelle 2: Schichtdickenermittlung mittels RFA Messung an Innenkontur einer geteilten Kavität

3.3.2 Beschichtung der Versuchsträger

In diesem Arbeitspaket wurden sämtliche Entwicklungsarbeiten für die Darstellung geeigneter Beschichtungen und Prozessabläufe durchgeführt.

3.3.2.1 Entwicklung von wärmeisolierenden Schichten auf Basis von kristallinem Zirkoniumdioxid

Zirkoniumdioxid hat im Vergleich zu weiteren oxidkeramischen Materialien zwar eine etwas höhere Wärmeleitfähigkeit, der Ausdehnungskoeffizient ist aber nahe an dem von Stahl (Tabelle 3). Dies lässt auf eine günstige Prognose für die Haftung, auch dickerer Schichtsysteme, schließen.

Schichttyp	Wärmeleitfähigkeit Wm/k	Wärmeausdehnungskoeffizient 10 ⁻⁶ /k
SiO ₂	1,4	0,54
ZrO ₂	2,5	7-12
1.2343	25	12

Tabelle 3: 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- β -Diketonat zurückgegriffen.

Die eingesetzten Stoffe sind minder giftig und kostengünstig in der Anschaffung. Das Schichtsystem konnte im CVD Prozess bis zu einer Schichtdicke von ca. 30 μm abgeschieden werden. Es stellte sich heraus, dass bei entsprechender Parameterwahl relativ hohe Wachstumsraten, sowie eine gute Haftung der Zirkoniumdioxidschichten auf poliertem Stahl, erzielt werden konnten.

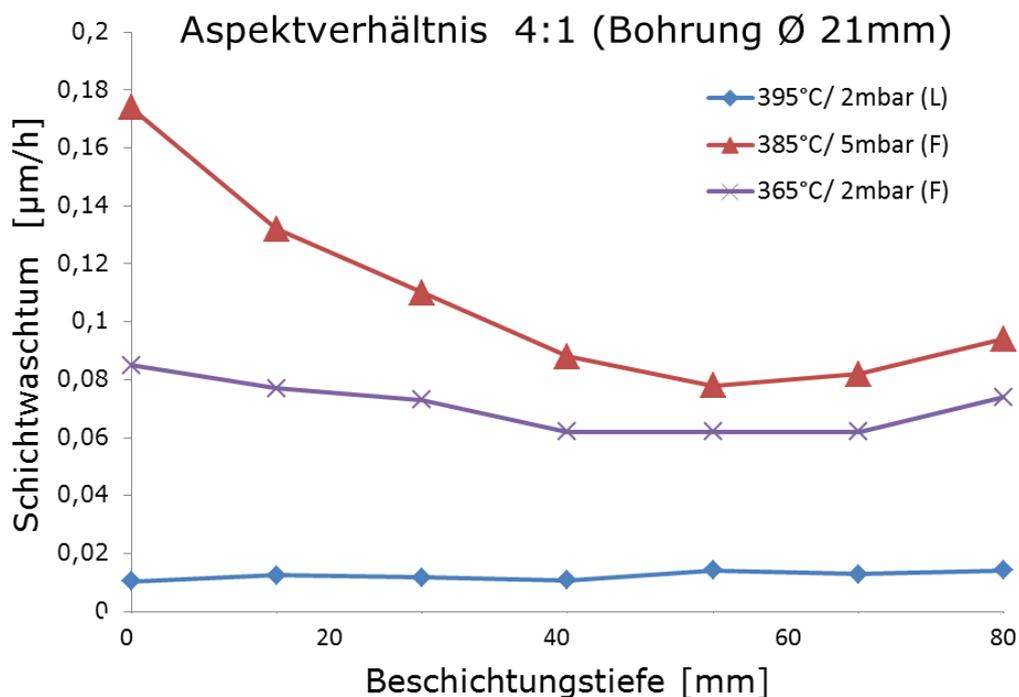


Bild 17: Vergleich der Wachstumsraten mit Flüssigprecursor (L) und Feststoffförderung (F)

Die Abscheidung war bei Temperaturen unterhalb von 550 $^{\circ}\text{C}$ möglich und auch ein niedriger Druck stellte sich als vorteilhaft heraus. Die Schichtverteilung im Beschichtungsbereich des verwendeten Heißwandreaktors war mit guter Gleichmäßigkeit möglich (Bild 17). Erkennbar ist der Zusammenhang zwischen Beschichtungstemperatur und Wachstumsgeschwindigkeit. Bei vergleichbarem Precursorfluss und Prozessdruck stellt sich ein Optimum des Schichtwachstums bei einer Reaktortemperatur von 385 $^{\circ}\text{C}$ für den Feststoffprecursor heraus. Das weitere

Absenken der Prozesstemperatur und des Druckes verbessert hingegen das erreichbare Aspektverhältnis.

3.3.2.2 Entwicklung von dotierten Zirkoniumdioxid-Schichtsystemen

Zirkoniumdioxidschichten weisen einen vorteilhaften Wärmeausdehnungskoeffizienten und einen geringen Wärmeleitkoeffizienten auf. Zum Erreichen einer ausreichenden thermischen Barrierewirkung im Spritzgießprozess sind abgestimmte Schichteigenschaften (Wärmeleitfähigkeit und Schichtdicke) notwendig. Ist die Wärmeleitfähigkeit hoch, muss die notwendige Schichtdicke erhöht werden. Bisherige Arbeiten zeigen eine ausreichende thermische Barrierewirkung der Zirkoniumdioxid Schichten von 20 - 30 μm . Große Schichtdicken verlangen relativ lange Beschichtungszeiten und führen zu einer reduzierten mechanischen Belastbarkeit des Schichtverbundes. Durch eine Dotierung der bekannten Zirkoniumdioxidschicht mit Lanthandioxid wurde versucht die thermische Leitfähigkeit weiter abzusenken und somit die notwendige Schichtdicke signifikant zu verringern.

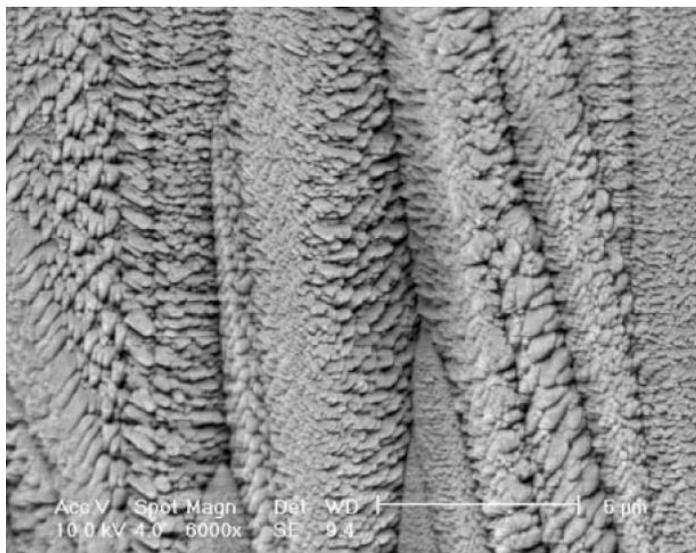


Bild 18: Feinzeiliges Kristallwachstum von dotierten Metalloxid-Schichten

Seltene Erdenoxide ermöglichen im Zirkoniumdioxid-Kristallit ein feineres Kornwachstum (Bild 18). Hierdurch lässt sich das freie Porenvolumen vergrößern.

Neben einer reduzierten Photonenleitfähigkeit wird somit die Dichte der Beschichtung reduziert, wodurch die Wärmeleitfähigkeit sinkt.

Zur Bestimmung der Wirkung der zudotierten Metalloxide und der abgeschiedenen Schichtwerkstoffe wurde ein Prüfstand entwickelt, der eine indexierte Darstellung der Wärmeeindringfähigkeit ermöglicht. Ermittelt wird der zeitliche Verlauf des Temperaturgradienten der zu untersuchenden Oberflächen (oberer Sensor der Prüfapparatur) (Bild 19).

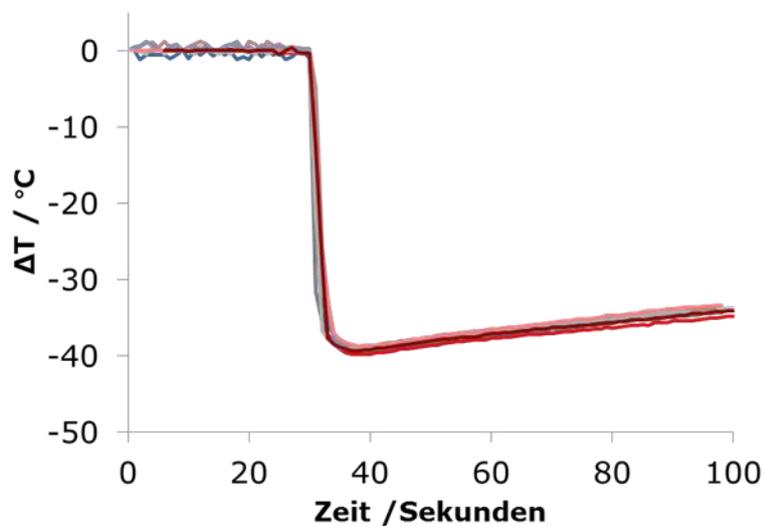


Bild 19: Wiederholte Messung der Wärmeeindringfähigkeit in einer Metallprobe (1.4301) im entwickelten Wärmeleitprüfstand



Bild 20: Entwickelter Wärmeleitprüfstand zur Bestimmung der Wärmeeindringfähigkeit

Von einer erhöhten Starttemperatur (80 °C) fällt, zum Zeitpunkt des Sensorkontaktes mit dem „kalten“ Probekörper (20 °C), die Temperatur im Zeitverlauf in Form einer Degressionskurve ab. Als Messgröße der Wärmeeindringfähigkeit dient der gemessene Temperaturabfall in einem normierten Zeitraum.

Es wird davon ausgegangen, dass das absolute Temperaturniveau im längeren Zeitverlauf eine indexierte Aussage über die vorhandene Wärmeleitfähigkeit der jeweiligen Oberfläche liefert. Die Art des Temperaturverlaufes (negative Steigung) im kurzfristigen Kontakt beschreibt die Wärmeeindringfähigkeit. In Bild 21 ist der zeitliche Verlauf unterschiedlicher Werkstoffe dargestellt. Zu erkennen ist ein Abfall der Temperatur T1 am Sensor im kurzfristigen Zeitverlauf. Die unbeschichtete Stahlprobe aus 1.4301 zeigt einen, um ca. 5 °C, stärkeren Temperaturabfall im Vergleich zu der mit einer 11 µm Zirkoniumdioxid-Schicht versehenen Probe. Die mit Lanthan dotierte Zirkoniumdioxid-Schicht (8 µm) zeigt einen, um ca. 8 °C, geringeren Temperaturabfall gegenüber der unbeschichteten Probe.

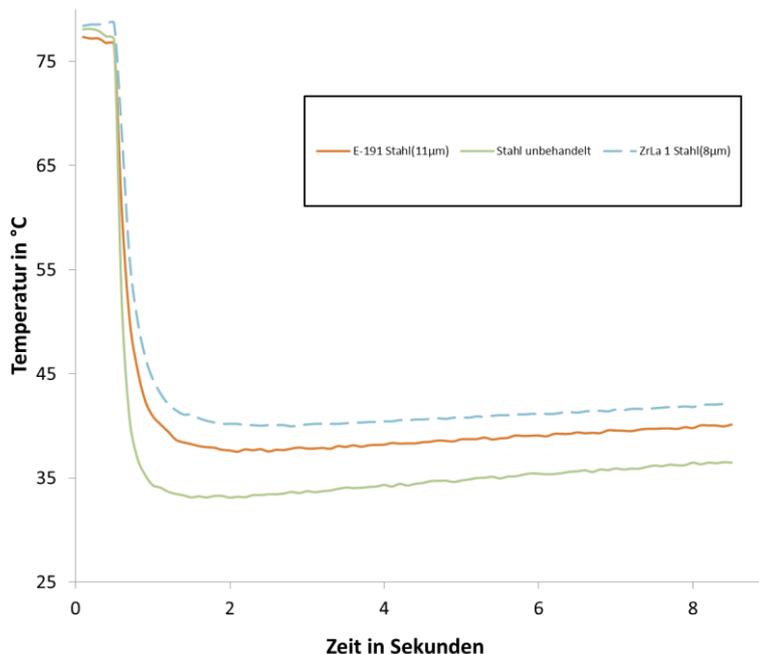


Bild 21: Gemessene Temperaturverläufe aus dem entwickelten Wärmeleitpüfstand

Die Messwerte ermöglichen sodann eine indirekte Bestimmung der Wärmeeindringfähigkeit der Dünnschichten (Formel 1+2).

Bestimmung der theoretischen Kontakttemperaturen:

$$g_K = \frac{g_1 \cdot b_1 + g_2 \cdot b_2}{b_1 + b_2} \quad (\text{Formel 1})$$

Berechnung der Wärmeeindringfähigkeit b:

$$b = \sqrt{\lambda \cdot c_p \cdot \rho} \quad (\text{Formel 2})$$

Stoffwerte der Materialien:

Werkstoff	Dichte (kg/dm^3)	spez. Wärmekapazität ($J/kg K$)	Wärmeleitfähigkeit ($W/m K$)
MS 58	8,47	377	123
1.4301	7,9	500	15
ZrO2	5,6	450	2

Tabelle 4: Stoffwerte der im Wärmeleitprüfstand verwendeten Werkstoffe

Mit den aus der Literatur bekannten Kennwerten lässt sich somit die, für das jeweilige Material, entstehende Kontakttemperatur berechnen. In Tabelle 5 werden die berechneten Werte den gemessenen gegenübergestellt.

Werkstoff	Gemessene Kontakttemperatur	berechnete Kontakttemperatur	Wärmeeindringfähigkeit bei sensor	Wärmeeindringfähigkeit		Prüftemperatur
				gemessen	Substrat	
1.4301	309	308,988304	2050	297	7697	354
MS58	303,25	302,343424	2050	297	19818	354
Zirkon		323,460598	2050	297	2366	354
Zirkon-Schicht (4µm)	313,5	313,457746	2050	297	5050	354
Zirkon-La Schicht (6,5µm) 1.4301	315,5	315,547619	2050	297	4250	354
Zirkon-Schicht (11µm) 1.4301	314,5	314,492515	2050	297	4630	354
Zirkon-Schicht (10µm) MS58	308,5	308,4	2050	297	8200	354

Tabelle 5: Gegenüberstellung der, mittels Wärmeleitprüfstand gemessenen, Kontakttemperaturen und den, mittels Literaturkennwerten bestimmten, Kontakttemperaturen

Die Wärmeeindringfähigkeit der Sensoroberfläche wurde anhand der Literaturkennwerte errechnet. Anhand der tatsächlich festgestellten Kontakttemperaturen konnte anschließend die Wärmeeindringfähigkeit der jeweiligen Schicht bestimmt werden. Zu erkennen ist, dass die mit Lanthan dotierte Schicht (6,5 µm) eine sehr geringe Wärmeeindringfähigkeit aufweist (4250). Reine Zirkonoxid-Schichten weisen auch bei höherer Schichtdicke (11 µm) eine höhere Wärmeeindringfähigkeit auf (4630).

3.4 Messung Materialfeuchte

Einen wichtigen Einfluss auf die Verarbeitbarkeit und die mechanischen Eigenschaften von PET hat der Wassergehalt des Kunststoffgranulates. Durch das Vorhandensein von Wasser wird der hydrolytische Abbau der Ketten ausgelöst. Dabei findet eine Umkehrung der, für die Herstellung von PET genutzten, Polykondensationsreaktion statt. Eine Verschlechterung der mechanischen und optischen Eigenschaften am Preform ist die Folge. Darüber hinaus kann es beim Spritzgießen selbst zu Prozessproblemen und Schwankungen kommen. In ähnlicher Weise negativ wirkt sich eine thermische Überbeanspruchung des Granulates durch einen zu langen oder zu warmen Trocknungsprozess aus. Es kommt dabei zu Veränderungen im chemischen Aufbau.

Um bei der Verarbeitung von PET eine möglichst optimale Preformqualität gewährleisten zu können und die oben genannten negative Auswirkungen zu verhindern, wurde durch Messungen die Restfeuchte des zu verarbeitenden PETs bestimmt. Im Weiteren wurden diese Messungen interpretiert und Handlungsempfehlungen für die Trocknung des Granulates abgeleitet.

Zur Bestimmung des Feuchtegehaltes stand ein Messgerät von Brabender vom Typ AQUATRAC®-3E zur Verfügung. Dabei handelt es sich um ein Absolutmessgerät, welches die Wassermenge über die Reaktion mit Kalziumhydrid bestimmt. Hierbei wird die Granulatprobe in einem Reaktionsgefäß unter Vakuum erhitzt. Das dabei freiwerdende Wasser reagiert mit der Reagenz Kalziumhydrid zu Wasserstoff und führt aufgrund dessen zu einer Druckänderung im System. Diese Druckänderung ist direkt proportional zum Wassergehalt und durch die integrierte Kühlfalle auch unabhängig von anderen flüchtigen Substanzen.

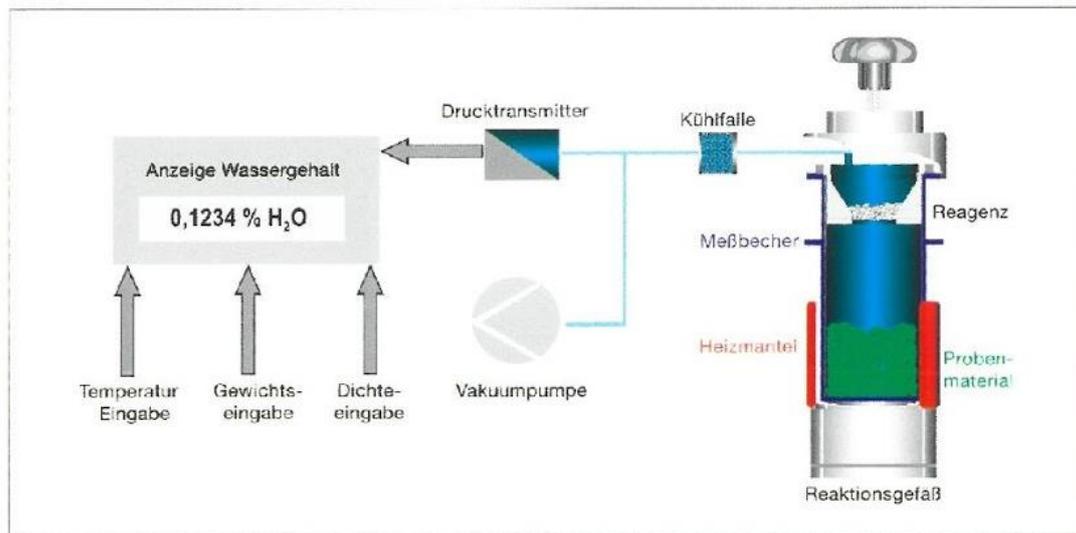


Bild 22: Prozessablauf Feuchtemessung PET Granulat

Je nach Feuchtegehalt liegt die Dauer einer Messung zwischen 10 und 40 Minuten, mit steigender Dauer bei größerem Feuchtegehalt. So ist keine kontinuierliche Verfolgung der Messwerte möglich und insbesondere zu Beginn der Trocknung können die Messungen nur in relativ großen Zeitabständen erfolgen.

Die Trocknung des Granulats erfolgte mit einem Trockenlufttrockner bzw. genauer mit einem Adsorptionstrockner des Herstellers Somos. Bei dieser Trocknerbauart erfolgt die Trocknung der Prozessluft in einem mit Trockenmittel gefüllten Adsorber, wodurch eine starke Verringerung des Taupunktes erreicht wird. Anschließend wird die Luft auf Trocknungstemperatur aufgeheizt und zur Durchströmung und Trocknung des Granulats in den Trocknungsbehälter geleitet. Die Trocknungsluft wird in einem geschlossenen Kreislauf geführt und dient ebenfalls zur Förderung des Granulats zur Spritzgießmaschine. Die Vorteile dieser Trocknerbauart liegen in dem geringen zu erzielenden Wassergehalt und in der Unabhängigkeit der Trockenleistung von den Umgebungsbedingungen.

Für die Messreihen wurde in diesem Fall nur die Dauer der Trocknung betrachtet. Eine Variation der Trocknungstemperatur fand nicht statt. Gleiches galt für die Trockenluftmenge und den Taupunkt, die mangels Einstellmöglichkeit nicht variiert werden konnte. Aufgrund der Trocknerbauart fand für die durchgeführten Messreihen auch keine Betrachtung der Umgebungseinflüsse statt. Bekannt ist, dass die Art und

die Lagerbedingungen des PET-Granulates einen erheblichen Einfluss auf die Trockendauer haben.

Für die Messungen erfolgt die Entnahme der Proben auf immer gleiche Weise aus dem Übergabetrichter zwischen der Spritzgießmaschine und der Förderstrecke vom Trockner. Es wurde dabei besonders darauf geachtet, dass die Förderstrecke frei von kaltem oder ungetrocknetem Material ist und nur Granulat welches unmittelbar aus dem Trocknerbehälter stammt zur Feuchtigkeitsmessung herangezogen wurde. Um eine Kontamination der entnommenen Probe mit Umgebungsfeuchtigkeit weitestgehend zu verhindern erfolgte die Entnahme direkt in ein luftdicht verschließbares Glasgefäß. Aus dem gleichen Grund wurde die Messung des Feuchtegehalts unmittelbar nach dem Abfüllen der Granulatprobe durchgeführt.

Das untenstehende Diagramm zeigt exemplarisch den Verlauf des Feuchtegehalts über die Trockendauer, bei bereits auf etwa 160 ppm H₂O vorgetrocknetem Granulat. Das Granulat hatte im Ausgangszustand einen Wassergehalt von etwa 1500 ppm. Erkennbar ist die stetige Abnahme des Wassergehalts bis hin zu einstelligen ppm-Werten. Generell ließ sich beobachten, dass sich in dieser Ausgangskonfiguration nach etwa drei Stunden keine weitere Reduzierung des Wassergehalts durch eine längere Trocknungsdauer erreichen ließ.

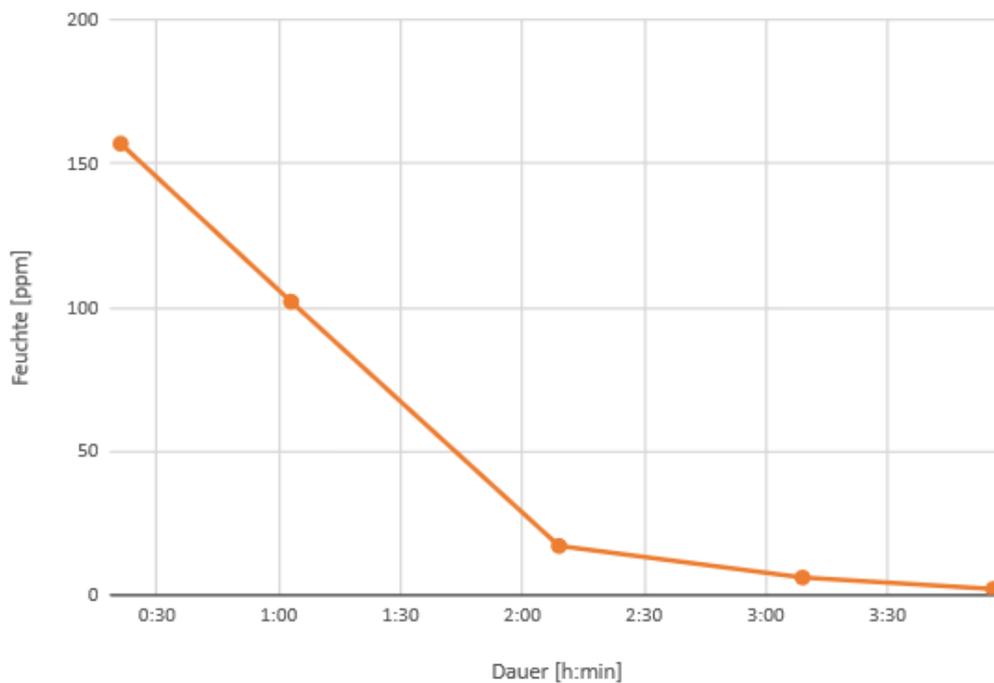


Bild 23: Abnahme der Restfeuchte über die Dauer der Temperierung

Die oben genannten Glasgefäße wurden auch genutzt, um eine Probe zwischenzulagern wenn der Start einer Messung nicht unmittelbar nach der Probenentnahme erfolgen konnte. Dazu wurde die Dichtheit gegen Feuchtigkeit der Gefäße überprüft. Eine Granulatprobe mit einem Wassergehalt von 2 ppm wurde in jeweils einem Gefäß für eine bzw. zwei Stunden aufbewahrt, und danach der Wassergehalt bestimmt. Nach einer Stunde war der Wassergehalt auf 10 ppm und nach zwei Stunden auf 12 ppm angestiegen. Aufgrund dieser Ergebnisse lag die Vermutung nahe, dass die Gefäße weitestgehend feuchtigkeitsdicht sind und das PET-Granulat nur das, in der Gefäßluft bereits vorhandene, Wasser aufnahm. Weitere Messungen über einen längeren Zeitraum sind hier zu Überprüfung der These notwendig.

Grundsätzlich kann mit den durchgeführten Messungen die Wirksamkeit der Trocknungsmethode gezeigt und das Granulat auf den erforderlichen, geringen Wassergehalt eingestellt werden. Es ergeben sich aus den Messungen ebenfalls erste Anhaltspunkte für eine sinnvolle Trocknungsdauer, ab der eine weitere Verringerung

der Restfeuchte nicht mehr feststellbar ist. Weitere Messungen sind insbesondere für verschiedene Ausgangsfeuchten des Kunststoffgranulates notwendig, um die Empfehlungen für die Dauer der Trocknung weiter verbessern zu können.

3.5 Untersuchung der thermischen Isolationswirkung

In diesem Test wurde geprüft, ob die Beschichtung einen positiven Einfluss auf die Fließweglänge bzw. das Gewicht des PET Formlings hat.



Bild 24: 2-fach Spritzgießwerkzeug mit jeweils beschichteten (oben) und unbeschichteten Formteilen (unten)

Untersucht wurden die unbeschichteten und beschichteten Formelemente (Formkern, Kavität und Bodeneinsatz). Die jeweiligen Schichtdicken betragen 10 bzw. 15 μm Zirkoniumdioxid und 15 μm Lanthan-dotiertem Zirkoniumdioxid.

Die abgeschiedenen thermischen Barrierschichten zeigten im praktischen Einsatz unterschiedliche Haftung an den Formteilen auf. Zum Teil löste sich die Beschichtung schon bei den ersten Musterungsdurchläufen von der Kernoberfläche ab. Die

Kavitäten und Bodeneinsätze des Werkzeugstacks waren hier nicht betroffen. Da die Formteile beim Erkalten schrumpfen treten hier auch hohe Schubspannungen an der Kontaktfläche zum Formkern auf. Die Tendenz der Schichtablösung stieg zudem mit zunehmender Schichtdicke an.



Bild 25: beschichteter Formkern mit Spuren der Schichtablösung



Bild 26: Vorformling mit Rückständen der abgelösten Beschichtung

Das Fließweg-Wandstärken-Verhältnis wurde so ausgelegt, dass keine komplette Füllung der Kavität möglich ist (Bild 25).



Bild 27: Teilausgeformter PET Preform aus unbeschichtetem Werkzeug

Aufgrund des ungleichförmigen Fließfrontverlaufes war eine sichere Vermessung der Fließweglänge nicht direkt möglich. Daher wurde anhand der festzustellenden Gewichtsunterschiede, der Formlänge, die Wirkung der thermischen Barriere-Schicht nachgewiesen. Mit zunehmendem Formteilgewicht sollte sich eine bessere Formfüllung ergeben und somit ein höheres erreichbares Fließweg-Wandstärken-Verhältnis einstellen.

Um den Einfluss der Dimensionsänderung durch den Schichtauftrag im Werkzeug auf das Formteilgewicht zu bestimmen, wurde vorab für ein 20 µm Schichtsystem die theoretische Gewichtsabnahme berechnet:

Bei gegebener Formteilgeometrie verringert sich das Formteilvolumen um ca. 50 mm³. Bei einer Rohdichte von 1,38 g/cm³ (Schmelzedichte 1,2 g/cm³) ist mit einer vernachlässigbaren Gewichtsabnahme durch die aufgetragene Beschichtung von ca. 60 mg zu rechnen.

Die Temperierung der Formwerkzeuge wurde mit einer Wasservorlauftemperatur von 8 °C betrieben. Alle Varianten wurden mit einer abgestuften Einspritzgeschwindigkeit von 5, 18, 50 mm/s abgemustert (Bild 26).

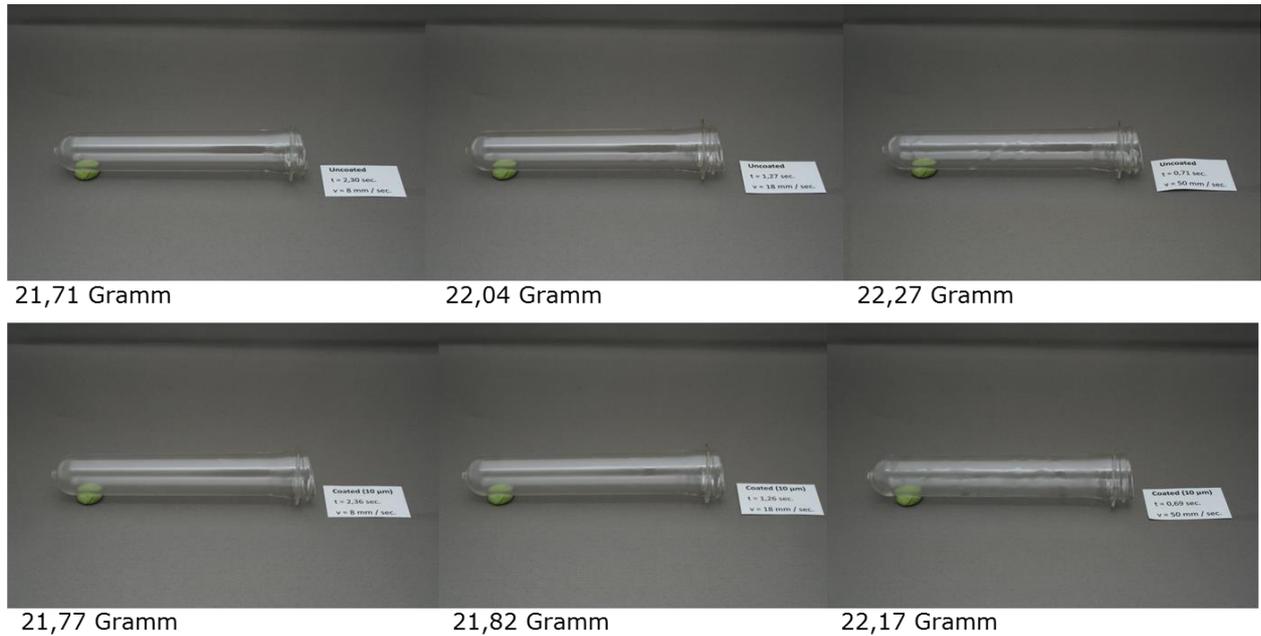


Bild 28: Musterungsreihe unbeschichtet (oben) und beschichtet (unten, 10 µm ZrO₂), mit unterschiedlichen Füllzeiten und teilgefüllten PET Bauteilen

Es wurde versucht, alle sonstigen Spritzgießparameter unverändert zu belassen. Aufgrund der nachdrucklosen Füllung der Formkavitäten konnte die Zeit zum Füllen der Kavitäten nur manuell eingestellt werden. Hierdurch kam es zu geringen Differenzen der Füllzeiten (Bild 26). Die unterschiedlichen Zeitverläufe haben bedingt durch die unterschiedliche Einspritzgeschwindigkeit einen wesentlichen Einfluss auf das Bauteilgewicht.

	Einspritzgeschwindigkeit		
	8 mm/s	18 mm/s	50 mm/s
Füllzeit (s)			
Unbeschichtet	2,3	1,27	0,71
10µm ZrO ₂	2,36	1,26	0,69
Zeitdifferenz (Sekunden)	+0,06	-0,01	-0,02

Tabelle 6: Variable Füllzeiten bei spezifischer Einspritzgeschwindigkeit

Um eine Vergleichbarkeit der Gewichtsmessung zu erreichen, wurde daher das zu bewertende Bauteilgewicht nach einer normierenden Berechnung angepasst:

Die Einflüsse der Einspritzzeit und der spezifischen Einspritzgeschwindigkeit auf das Füllvolumen und somit auch auf das Bauteilgewicht lassen sich durch die folgenden Gleichungen beschreiben (1+2):

$$(1) S = V_s \times t = 50 \text{ mm/s} \times 0,02 \text{ s} = 1 \text{ mm}$$

t= Zeitdifferenz beim Füllen, V_s = (Schneckengeschwindigkeit (Einspritzgeschwindigkeit) mm/s), S = (Wegstrecke Schnecke in mm)

Mit der in der Spritzgießmaschine verbauten Schnecke (Durchmesser 38 mm) und obiger Wegstrecke (S) ergibt sich ein verdrängtes Volumen von:

$$(2) V_{\text{Pet}} \times S = \frac{d^2 \times \pi}{4} \times S = 1133 \text{ mm}^2 \times 1 \text{ mm} = 1133 \text{ mm}^3$$

D = (Schneckendurchmesser in mm), V_{Pet} = (Volumen PET in mm^3)

Das verdrängte Volumen V_{Pet} multipliziert mit der Schmelzdichte für PET ($1,2 \text{ g/cm}^3$) ergibt das zuzurechnende (-) oder abzuziehende (+) PET Materialien (Tabellen 7 - 9).

	Formteilgewicht normiert auf die Füllzeit		
	8 mm/s	18 mm/s	50 mm/s
Einspritzgeschwindigkeit	8 mm/s	18 mm/s	50 mm/s
Gewicht (Unbeschichtet)	21,71	22,04	22,27
Zeitdifferenz (Sekunden)	+0,06	-0,01	-0,02
Gewichtsdifferenz bezogen auf das unbeschichtete Bauteil (Gramm)	-0,65	0,24	1,36
Gewicht (10 μm ZrO ₂)	21,77	21,82	22,17
Gewicht normiert (10 μm ZrO ₂)	21,12	22,06	23,53
Gewichtsdifferenz Gramm	-0,59	0,02	1,26
Gewichtsdifferenz %	-2,7	0,1	5,6

Tabelle 7: Normierte PET Gewichte der untersuchten Variante unbeschichtet und 10 μm Zirkoniumdioxid beschichtet

	Formteilmgewicht normiert auf die Füllzeit		
Einspritzgeschwindigkeit	8 mm/s	18 mm/s	50 mm/s
Gewicht (Unbeschichtet)	18,4 (2,7)	20,4 (1,42)	22,7(0,69)
Zeitdifferenz (Sekunden)	+0,06 (2,76)	-0,06(1,36)	-0,07(0,62)
Gewichtsdifferenz bezogen auf das unbeschichtete Bauteil (Gramm)	-0,65	1,46	4,7
Gewicht (15 µm ZrO ₂)	24,8	23,6	23,8
Gewicht normiert (15 µm ZrO ₂)	24,15	25,06	28,5
Gewichtsdifferenz Gramm	5,75	4,66	5,8
Gewichtsdifferenz %	31,2	22,8	25,5

Tabelle 8: Normierte PET Gewichte der untersuchten Variante unbeschichtet und 15µm Zirkoniumdioxid beschichtet

	Formteilmgewicht normiert auf die Füllzeit		
Einspritzgeschwindigkeit	8 mm/s	18 mm/s	50 mm/s
Gewicht (Unbeschichtet)	18,4 (2,7)	20,4 (1,42)	22,7 (0,69)
Zeitdifferenz (Sekunden)	-0,3 (2,4)	-0,19(1,23)	-0,15(0,54)
Gewichtsdifferenz bezogen auf das unbeschichtete Bauteil (Gramm)	3,2	4,6	10,2
Gewicht (15 µm ZrLaO ₂)	21,9	20,8	23,7
Gewicht normiert (15 µm ZrLaO ₂)	25,1	25,4	33,5
Gewichtsdifferenz Gramm	6,7	5	10,8
Gewichtsdifferenz %	36,4	12,4	47,6

Tabelle 9: Normierte PET Preform-Gewichte der untersuchten Variante unbeschichtet und 15µm lanthandotiertem Zirkoniumdioxid beschichtet

Die resultierenden Gewichtsdifferenzen beziehen sich auf das jeweilige unbeschichtete Bauteilmgewicht im Vergleich zu dem auf die Füllzeit normierten beschichteten Bauteilmgewicht.

3.5.1 Bewertung der Musterungs-Ergebnisse

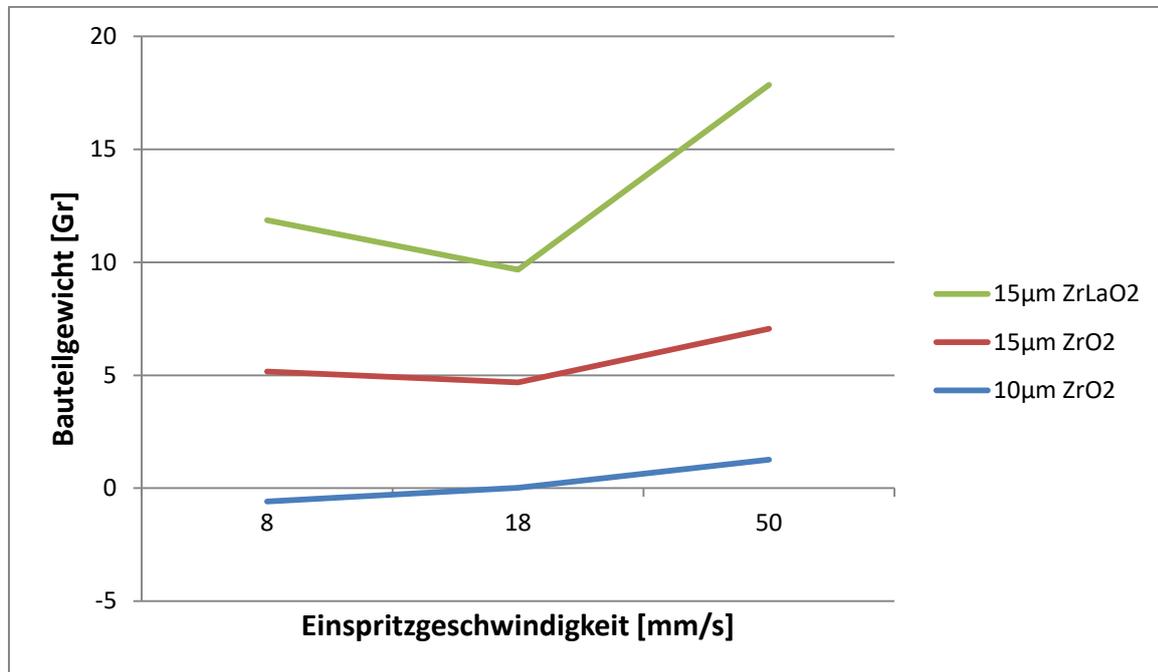


Bild 29: Darstellung des geänderten Bauteilgewichts in Abhängigkeit der Einspritzgeschwindigkeit und der Art der Beschichtung

Die in Bild 27 aufgeführten Ergebnisse verdeutlichen den Einfluss der Einspritzgeschwindigkeit, der Schichtdicke und die Art der Schicht auf das resultierende Bauteilgewicht. In fast allen Konstellationen konnte das Bauteilgewicht leicht bis sehr deutlich angehoben werden.

Signifikant ist ein erhöhtes Bauteilgewicht durch eine zunehmende Schichtdicke, sowie durch eine zusätzliche Lanthandotierung der Beschichtung. Die Einspritzgeschwindigkeit bewirkt ebenfalls ein zunehmendes Bauteilgewicht. Dieses ist aber nicht in allen Fällen stetig. Im Besonderen die mittlere Einspritzgeschwindigkeit von 18 mm/s weist für die beiden, jeweils dickeren, Schichtsysteme ein leicht reduziertes Bauteilgewicht auf.

Die im Kapitel 3.3.2.2. ermittelten thermischen Werte zeigen ebenfalls eine gute Übereinstimmung mit den abschließend ermittelten Ergebnissen.

4 Zusammenfassung

Im Projekt „PetRed“ wurde das Ziel verfolgt die Fließweglängen gefertigter PET Vorformlinge zu erhöhen und somit den Einsatz von PET Kunststoff zu reduzieren. Hierzu wurden verschiedene Komponenten eines „Werkzeugstacks“ mit Zirkoniumdioxid und Lanthan-dotiertem Zirkoniumdioxid unterschiedlicher Schichtdicke untersucht.

Vergleichende Messungen der Wärmeeindringfähigkeit beschichteter und unbeschichteter Probekörper zeigen einen signifikanten Einfluss auf die Wärmeeindringfähigkeit der Beschichtungen. Im kurzfristigen Kontakt bewirken die thermischen Barrierschichten mit zunehmender Schichtdicke und Lanthandotierung höhere Kontakttemperaturen.

Die Messung der Fließweglänge konnte nur indirekt über eine Gewichtsbestimmung der Vorformlinge durchgeführt werden. Die Annahme war hier, dass ein höheres Bauteilgewicht auf eine bessere Füllung der Formkavität hinweist. Durch die lanthandotierte Zirkoniumdioxid Beschichtung konnte das Formteilgewicht um bis zu 47% bei einer Einspritzgeschwindigkeit von 50 mm/s angehoben werden.

Die im Projektplan avisierte Erhöhung der Fließweg-Wanddicken-Verhältnisse von 1:50 auf 1:60 entspricht einer Steigerung von 20 % des Bauteilgewichtes. Dieses konnte mit der 15 µm Schicht deutlich überschritten werden. Als nachteilig erweist sich die, nach wie vor zu geringe, mechanische Stabilität der thermischen Barrierschichten auf der kernseitigen Werkzeugoberfläche.

Aufgrund der hohen Gewichtszunahme bei geringer und hoher Einspritzgeschwindigkeit kann eine Absenkung der Schichtdicke für die lanthandotierte Zirkoniumdioxidschicht zu einer größeren mechanischen Stabilität führen. Diese angepasste Schicht müsste dann in weiteren Versuchsreihen hinsichtlich ihrer thermischen und mechanischen Eignung untersucht werden.

4.1 Fazit

Durch die höheren erreichbaren Fließweglängen kann der Vorformling in einem beschichteten Werkzeug mit entsprechend geringeren Wandstärken ausgelegt werden. Dies führt zu Materialeinsparungen im Umfang der erreichbaren Gewichtszunahmen:

Gewichtseinsparung für exemplarischen Vorformling: 5 g

Einsparung an PET Rohmaterial pro Zyklus im Großwerkzeug (96 Kavitäten): 5 g x 96
= 480 g

Bei einer Lebensdauer für ein entsprechendes Spritzgießwerkzeug von mindestens 8 Mio. Zyklen ergeben sich folgende Materialeinsparungen:

0,48 kg x 8 Millionen = 3840 t

Bei einem aktuellen Marktpreis von etwa 6500 € pro Tonne PET ergeben sich somit Einsparungen von ca. 25 Mio. Euro während der Lebensdauer des Spritzgießwerkzeugs. Bezieht man diese Summe auf die Mehrkosten für die Beschichtung von ca. 86.000 Euro ergibt sich ein klarer wirtschaftlicher und ökologischer Vorteil.

Neben den reinen Materialeinsparungen ergeben sich zusätzlich Energieeinsparungen durch das Rohmaterial, welches nun nicht mehr aufgeschmolzen werden muss:

176 kJ/kg x 3.840.000 kg = 187.700 kWh

Der Einsatz der thermischen Barrierschichten erweitert das Prozessfenster für die Herstellung von PET Vorformlingen deutlich und schafft neue Gestaltungsspielräume bei der Auslegung der Vorformlinge. Zusätzlich ist abzusehen, dass sich weitere Energieeinsparungen im Blasprozess erreichen lassen. Durch die geringere Wandstärke der Vorformlinge, lassen sich diese mit geringerem Energieaufwand schneller für den Streckblasprozess aufheizen. Ein Quantifizieren dieses Effekts ist an dieser Stelle noch nicht möglich.

Die mechanische Stabilität der Schichten, sowie die Oberflächenwiedergabe muss für eine Serienanwendung weiter verbessert werden. Die grundsätzliche Umsetzbarkeit einer entsprechenden Beschichtung in einem Spritzgießwerkzeug konnte gezeigt und die prinzipielle Wirksamkeit bewiesen werden. Aufgrund der sich abzeichnenden großen Einsparpotentiale ist eine Weiterverfolgung der Technologie anzustreben.

4.2 Ausblick

In dem Projekt konnte die Schichtherstellung weiter optimiert und für die Auswirkungen der verschiedenen Schichten weiteres Wissen aufgebaut werden. Die gewonnenen Gestaltungsspielräume bei der Geometrie der Vorformlinge müssen in diesem Zusammenhang weiter quantifiziert und das gewonnene Prozessfenster systematisch abgesteckt werden. Um das Ergebnis in die Preforauslegung einfließen zu lassen, sind konkrete Auslegungsanweisungen zu verfassen.

Weiterhin sind die Auswirkungen der Einsparungen am Vorformling auf den späteren Streckblasprozess zu untersuchen. Die Einbindung eines entsprechenden Anlagenbauers ist dafür obligatorisch.

Ein weiterer zukünftiger Entwicklungsschwerpunkt muss auf der mechanischen Langzeitstabilität der Schichten liegen. Ein Test in einem Serienwerkzeug ist hierbei anzustreben. Ebenfalls muss die Oberflächenstruktur der Schicht weiter verbessert werden, um eine glatte und klare Vorformlingsoberfläche zu erreichen.