

Thermisch gespritzte Heizschichten für das Kunststoffspritzgießen

Andreas Schacht

Januar 2024

Schriftenreihe Oberflächentechnik, Band 77

Hrsg.: Prof. Dr.-Ing. K. Bobzin

Partner im
LABORATORIUM
FÜGETECHNIK
BERFLÄCHENTECHNIK



Thermisch gespritzte Heizschichten für das Kunststoffspritzgießen

Thermally Sprayed Heating Coatings for Plastic Injection Molding

Von der Fakultät für Maschinenwesen der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Ingenieurwissenschaften genehmigte Dissertation

Vorgelegt von

Andreas Schacht

Berichter/in: Univ.-Prof. Dr.-Ing. Kirsten Bobzin
Univ.-Prof. Dr.-Ing. Christian Hopmann

Tag der mündlichen Prüfung: 14.11.2023

Diese Dissertation ist auf den Internetseiten der Universitätsbibliothek online verfügbar.

Schriftenreihe Oberflächentechnik

Band 77

Andreas Schacht

**Thermisch gespritzte Heizschichten
für das Kunststoffspritzgießen**

Shaker Verlag
Düren 2024

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Zugl.: D 82 (Diss. RWTH Aachen University, 2023)

Copyright Shaker Verlag 2024

Alle Rechte, auch das des auszugsweisen Nachdruckes, der auszugsweisen oder vollständigen Wiedergabe, der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen und der Übersetzung, vorbehalten.

Printed in Germany.

ISBN 978-3-8440-9361-2

ISSN 1864-0796

Shaker Verlag GmbH • Am Langen Graben 15a • 52353 Düren

Telefon: 02421 / 99 0 11 - 0 • Telefax: 02421 / 99 0 11 - 9

Internet: www.shaker.de • E-Mail: info@shaker.de

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich Frau Prof. Kirsten Bobzin für das interessante Thema der Dissertation herzlich danken. Mein Dank gilt ebenso ihrer Unterstützung und Betreuung während des gesamten Prozesses. Herrn Prof. Christian Hopmann gebührt mein Dank für die Annahme des Zweitgutachtens, während ich Herrn Prof. Uwe Reisgen für den Vorsitz der Promotionskommission dankbar bin.

Meine Dissertation habe ich während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Oberflächentechnik (IOT) der RWTH Aachen University angefertigt. Sie basiert auf dem Teilprojekt A12 des öffentlich geförderten Sonderforschungsbereichs SFB 1120 „Präzision aus Schmelze“ (Deutsche Forschungsgemeinschaft – Projektnummer 236616214). Für die finanzielle Unterstützung des Projekts danke ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG). Bei Dr. Tobias Hohlweck und Daniel Fritsche möchte ich mich für die gute Zusammenarbeit im Projekt bedanken.

Mein herzlicher Dank gilt außerdem allen Mitarbeitern des IOT, die mich bei meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter unterstützt haben. Besonderer Dank gilt Dr. Martin Andreas Knoch, Dr. Ali Dokhanchi, Dr. Marvin Schulz, Dr. Johannes Reim und Anna Schacht für die wertvollen Hinweise bei der Finalisierung der Dissertation. Bei Lukas Martin Johann, Kevin Jasutyn, Carsten Vogels, Dieter Koch, Elisa Olesch, Marvin Erck und Dr. Hendrik Heinemann bedanke ich mich darüber hinaus für die ausgiebigen fachlichen und nicht fachlichen Diskussionen. Gemeinsam schafften wir eine kollegiale und freundschaftliche Atmosphäre, die ich sehr zu schätzen weiß.

Bei meinen Freunden und meiner Familie bedanke ich mich von ganzem Herzen für die Unterstützung, das stetige Interesse und das entgegengebrachte Verständnis während meines Studiums und meiner Promotion. Ein großer Dank gebührt meiner Frau, Moe Schacht, für das wunderbare Zusammenleben und das viele Verständnis und Geduld in den letzten Jahren.

Zusammenfassung

Das Kunststoffspritzgießen ist das wichtigste Verfahren in der Kunststoffverarbeitung und ist geprägt von kurzen Zykluszeiten und einer hohen Wirtschaftlichkeit. Die Produktivität des Verfahrens wird insbesondere über kalt temperierte Formwerkzeuge für eine rasche Erstarrung der eingespritzten Formmasse erreicht. Ein zu hoher Temperaturgradient kann jedoch zu einer frühzeitigen Erstarrung der Formmasse und damit zur verminderten Formteilqualität führen. Durch variotherme Temperierung des Werkzeugs wird diesem Effekt entgegengewirkt. Während interne Systeme jederzeit steuerbar sind, sind diese aufgrund der thermischen Masse des Werkzeugs träge. Mit externen Systemen lässt sich eine höhere Dynamik erreichen, da lediglich die Werkzeugoberfläche erhitzt wird, jedoch kann dies lediglich im geöffneten Werkzeug stattfinden. Durch die Applikation eines wenige hundert Mikrometer dicken Heizelements direkt auf der Werkzeugoberfläche kann die Wärme genau dort eingebracht werden, wo und wann sie benötigt wird.

Ein solches Heizelement wurde mit dem Atmosphärischen Plasmaspritzen (APS), einer Verfahrensvariante des Thermischen Spritzens, entwickelt. Das Schichtsystem besteht aus einer $\text{TiO}_x/\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Heizschicht, die von zwei Al_2O_3 -Isolationsschichten umschlossen ist. Die Entwicklung erfolgte in drei unterschiedlichen Technologie-Reifegraden. In der ersten Stufe wurde der Zusammenhang zwischen den APS-Prozessparametern und der Durchschlagfestigkeit der Isolationsschichten sowie des spezifischen Widerstands der Heizschicht mit Hilfe einer statistischen Versuchsplanung identifiziert und quantifiziert. Dabei zeigte die Durchschlagfestigkeit eine gewisse Unabhängigkeit von den Prozessparametern, wohingegen der spezifische Widerstand signifikant von der Stromstärke, dem H_2 -Sekundärgasfluss sowie dem Spritzabstand bestimmt wird. Für die zweite Stufe wurde ein Prüfstand zur Nachbildung der thermischen Beanspruchung des Kunststoffspritzgießens entwickelt. Darin wurden die Heizschichtsysteme mit Thermozyklen beaufschlagt. Mit dem Heizschichtsystem wurden hochdynamische Temperaturwechsel auf der Oberfläche realisiert und über 20.000 Thermozyklen ohne Beschädigung durchfahren. Um die Heizschicht innerhalb eines geschlossenen Werkzeugs ansteuern zu können, wurde eine Kontaktierung entwickelt, die eine rückseitige Energieeinspeisung ermöglicht. Damit wurden in der dritten Stufe Heizschichtsysteme auf Werkzeugeinsätzen appliziert und im Kunststoffspritzgießen erprobt. Abschließende Untersuchungen der hergestellten Formteile zeigten die positive Einflussnahme auf den Verzug und die Schwindung.

Abstract

Plastic injection molding is the most important process in plastics processing and is characterized by short cycle times and high cost-effectiveness. The productivity of the process is achieved in particular by cold-temperature molds for rapid solidification of the injected polymer melt. However, an excessively high temperature gradient can lead to premature solidification of the polymer melt and thus to reduced part quality. This effect is counteracted by variothermal temperature control of the mold. While internal systems can be controlled at any time, they are slow due to the thermal mass of the mold. External systems can achieve a higher level of dynamics by heating only the mold surface, but this requires the mold to be open. By applying a heating element of a few micrometers thickness directly to the mold surface, the heat can be generated precisely where and when it is necessary.

Such a heating element was developed using atmospheric plasma spraying (APS), a process variation of thermal spraying. The coating system consists of a $\text{TiO}_x/\text{Cr}_2\text{O}_3$ heating coating embedded in two Al_2O_3 insulation coatings. The development was carried out in three different technology readiness levels. In the first stage, the relationship between the APS process parameters and the dielectric strength of the insulation coatings as well as the resistivity of the heating coating was identified and quantified using a design of experiments. Thereby, the dielectric strength showed certain independence from the process parameters, whereas the resistivity is significantly determined by the electric current, the H_2 secondary gas flow as well as the spray distance. For the second stage, a test rig was developed to emulate the thermal stress of plastic injection molding. Thermal cycles were applied to the heating coating systems. The heating coating system was capable of highly dynamic temperature changes on the surface and was subjected to over 20,000 thermal cycles without damage. In order to be able to control the heating coating within a closed mold, a contacting solution was designed which allows a power supply from the back. In the third stage, heating coating systems were applied on mold inserts and tested in plastic injection molding. Final investigations of the molded parts showed the positive influence on warpage and shrinkage.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Zielsetzung	1
2	Stand der Technik und Forschung	4
2.1	Temperaturhaushalt beim Kunststoffspritzgießen	4
2.1.1	Variotherme Temperiersysteme	6
2.1.2	Oberflächennahe, elektrische Temperiersysteme	12
2.2	Thermisch gespritzte Heizschichten	15
2.2.1	Thermisches Spritzen	15
2.2.2	Werkstoffe für thermisch gespritzte Heizschichten	19
2.3	Fazit zum Stand der Technik und Forschungsziel	35
3	Lösungsweg	38
4	Prozesstechnischer Einfluss auf die eingesetzten Spritzzusatzwerkstoffe	40
4.1	Experimentelle Vorgehensweise	40
4.1.1	Statistische Versuchsplanung	40
4.1.2	Messung der Durchschlagfestigkeit	43
4.1.3	Messung des spezifischen elektrischen Widerstands	44
4.1.4	Schichtdickenmessung	46
4.1.5	Partikeltemperatur	47
4.1.6	Röntgendiffraktometrie	47
4.1.7	Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstands	47
4.2	Durchschlagfestigkeit der Al ₂ O ₃ -Isolationsschicht	48
4.3	Spezifischer elektrischer Widerstand der TiO _x /Cr ₂ O ₃ -Heizschicht	51
4.3.1	Regressionsmodell	51
4.3.2	Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstands	61
4.4	Fazit zum prozesstechnischen Einfluss auf die eingesetzten Spritzzusatzwerkstoffe	63
5	Modelluntersuchungen beschichteter Probekörper	66
5.1	Aufbau und Funktion des Thermozyklusprüfstands	66

5.2	Thermozyklusversuche im Modellprüfstand	71
5.2.1	Herstellung der Proben	71
5.2.2	Ergebnisse der Thermozyklusversuche	74
5.3	Fazit zu den Modelluntersuchungen beschichteter Probekörper	90
6	Integration in das Kunststoffspritzgießen	92
6.1	Formwerkzeug mit passivem Schichtsystem	92
6.1.1	Durchführung der Praxisversuche mit passivem Schichtsystem	93
6.1.2	Beanspruchung des passiven Schichtsystems	95
6.1.3	Oberflächenbeschaffenheit der Formteile	97
6.2	Formwerkzeug mit aktivem Schichtsystem	99
6.2.1	Durchführung der Praxisversuche mit aktivem Schichtsystem	101
6.2.2	Beanspruchung des aktiven Schichtsystems	105
6.2.3	Untersuchung der Formteile	111
6.3	Fazit zur Integration in das Kunststoffspritzgießen	114
7	Zusammenfassung und Ausblick	116
8	Literatur	119
9	Verzeichnisse	130
9.1	Abbildungsverzeichnis	130
9.2	Tabellenverzeichnis	135
9.3	Abkürzungsverzeichnis	136
9.4	Formelzeichen	137

1 Einleitung und Zielsetzung

Im Jahr 2018 führte die Kunststoffverarbeitung weltweit zu einem Umsatz von 65,95 Mrd. Euro und verzeichnete ein stetiges jährliches Wachstum von 4,3 % zwischen 2009 und 2018 gemäß einer Branchenanalyse der Hans Böckler Stiftung [JL20]. Dabei ist das Kunststoffspritzgießen die etablierteste Verfahrensvariante zur Herstellung von Kunststoffprodukten [Bon14]. Abbildung 1 zeigt den grundlegenden Aufbau einer Kunststoffspritzgießmaschine. Gegenüber der Kunststoffextrusion besteht der entscheidende Vorteil in der Möglichkeit zur Formgebung dreidimensionaler Geometrien anstelle von lang gezogenen, zweidimensionalen Profilen.

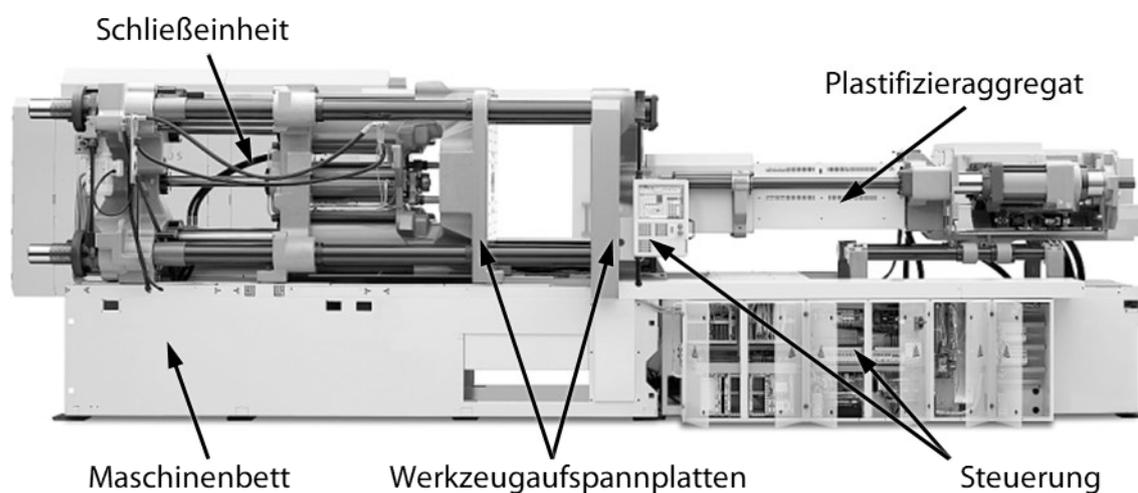


Abbildung 1: Aufbau einer Kunststoffspritzgießmaschine [NN20]

Beim Kunststoffspritzgießen wird eine Kunststoffschmelze in ein Formwerkzeug eingespritzt. Die Wärme der Kunststoffschmelze wird über eine konstante Temperierung des Formwerkzeugs abgeführt, bis das Formteil erstarrt und ausgeworfen wird. Für einen wirtschaftlichen Prozess ist eine geringe Werkzeugtemperatur von Vorteil, um kurze Zykluszeiten zu erreichen. Gleichzeitig birgt eine zu geringe Werkzeugtemperatur die Gefahr, dass die Kunststoffschmelze frühzeitig erstarrt und so die Form nicht vollständig ausfüllen kann. Mit einer variothermen Temperierung wird der vorzeitigen Erstarrung durch den Einsatz von Wärme vor oder während der Einspritzphase entgegengewirkt. Bei Gewichten der Formwerkzeuge von mehreren hundert Kilogramm bis hin zu einigen Tonnen [HM15] sind hohe Wärmemengen notwendig, um das Formwerkzeug mit einer fluidbasierten Temperierung zu erwärmen.

Wie einem Bericht des Bundesministeriums für Wirtschaft und Klimaschutz (BMWK) und Abbildung 2 zu entnehmen ist, entspricht die Prozesswärme in der deutschen Industrie etwa zwei Drittel des gesamten Energieverbrauchs. Demnach werden neben den fluidbasierten Systemen auch andere Systeme genutzt, um die Oberfläche, also eine kleinere thermische Masse, gezielt zu erwärmen. Am häufigsten sind Induktionsspulen vertreten, die über einen zusätzlichen Prozessschritt in das geöffnete Werkzeug eingebracht werden. Aufgrund der induktiven Erwärmung werden hohe Temperaturen auf der Oberfläche mit geringerem Energieeintrag erreicht. Der zusätzliche Schritt erfordert jedoch mechanische Energie, welche nach der Prozesswärme den zweitgrößten Energieverbrauch darstellt. In der Forschung sind weitere Systeme vertreten, um oberflächennah Wärme einzubringen. Eine Methode ist die Nutzung von thermisch gespritzten Beschichtungen. Diese werden direkt auf der Kavitätsoberfläche mit einer Schichtdicke von wenigen hundert Mikrometern aufgetragen. So werden lediglich kleine thermische Massen an der Oberfläche erhitzt und das Werkzeug kann konstant auf einer für kurze Zykluszeiten erforderlichen niedrigen Temperatur temperiert werden.

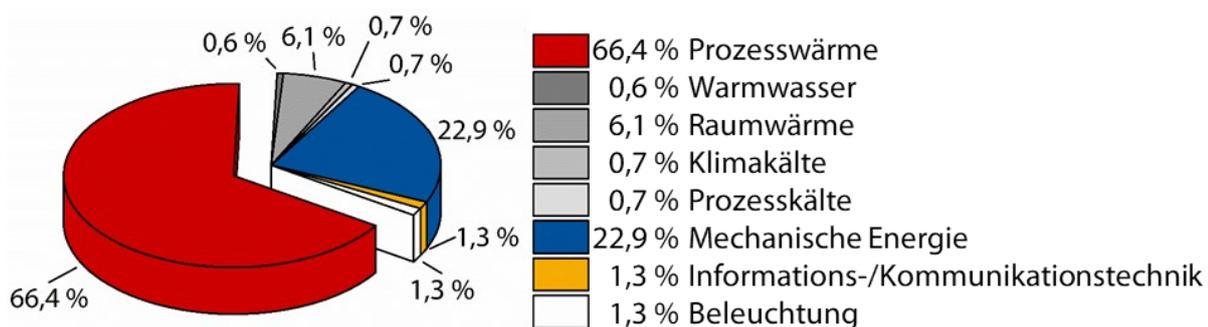


Abbildung 2: Endenergieverbrauch der deutschen Industrie nach Anwendungsbereichen in 2019 [Bun21]

Mit dem Thermischen Spritzen (TS) werden üblicherweise Schutzschichten für den Verschleiß- und Korrosionsschutz appliziert. In der Forschung werden darüber hinaus zunehmend sogenannte „smart coatings“ oder „functional coatings“, deren Aufgaben über die einer reinen Schutzschicht hinausgehen, betrachtet. Dabei stehen elektrische Eigenschaften und katalytische Effekte von Werkstoffen, aber auch die Herstellung von Sensoren im Vordergrund. Ein wesentlicher Vorteil des TS ist die hohe Werkstoffvielfalt und die Möglichkeit unterschiedliche Werkstoffe in einem Schichtsystem zu kombinieren. Funktionalen TS-Beschichtungen wurde bereits 2010 von Sampath [Sam10] ein hohes Potential zugesprochen und später in einem

ausführlichen Übersichtsartikel von Tejero-Martin et al. [TRM+19] im Jahr 2019 bestätigt. Von führenden internationalen Experten werden funktionalen TS-Beschichtungen die folgenden Vorteile zugesprochen [VMA+16]:

- Hohe Werkstoffvielfalt
- Kostengünstiges Verfahren
- Geringe thermische Belastung des Substrats
- Beschichtung dreidimensionaler Geometrien

Heizschichten, die mit TS hergestellt werden, werden bereits in Anwendungen wie der Temperierung eines Heißkanals in der Kunststoffverarbeitung [Pru08], der Enteisung von Windturbinen [PI11] oder Wasserrohren [RNL+21] eingesetzt. Die bisherigen Anwendungen haben gemeinsam, dass eine Zieltemperatur erreicht und gehalten werden muss, jedoch keine dynamischen Temperaturwechsel erforderlich sind. Daher besteht auf dem Gebiet der thermisch gespritzten Heizschichten Forschungsbedarf, um die bisherigen Erkenntnisse in die Formwerkzeugtemperierung im Kunststoffspritzgießen zu übertragen.

Diese Arbeit umfasst die Entwicklung eines thermisch gespritzten Mehrlagenschichtsystems für den Einsatz zur dynamischen, variothermen Temperierung von Formwerkzeugen im Kunststoffspritzgießen. Im Fokus der Entwicklung steht die Mischkeramik $\text{TiO}_x/\text{Cr}_2\text{O}_3$, die die elektrischen Charakteristiken eines Halbleiters aufweist, und durch Joulesche Erwärmung als Widerstandsheizschicht verwendet wird. Die Heizschicht wird in zwei elektrisch isolierende Beschichtungen aus Al_2O_3 eingebettet. Das Mehrlagenschichtsystem wird mit dem Atmosphärischen Plasmaspritzen (APS), einer Verfahrensvariante des TS, appliziert.

Die Entwicklung erfolgt dabei in drei unterschiedlichen Technologie-Reifegraden. Zunächst wird der Einfluss der Prozessparameter des APS auf die für den Einsatz als Heizschicht relevanten Eigenschaften untersucht. Im zweiten Teil wird ein Modellprüfstand zur Nachbildung des thermischen Beanspruchungskollektivs des Kunststoffspritzgießens aufgebaut und Aufheiz- und Thermozyklusuntersuchungen an beschichteten Probekörpern durchgeführt. Im dritten Teil werden die entwickelten Heizschichtsysteme auf Formwerkzeuge appliziert und im Kunststoffspritzgießen erprobt. Der erzielte Einfluss der Heizschicht auf die abgeformten Formteile wird zur finalen Qualifizierung analysiert, indem die Oberflächenbeschaffenheit sowie der Formteilverzug bestimmt werden.

2 Stand der Technik und Forschung

In diesem Kapitel werden nach einer kurzen Erklärung des Kunststoffspritzgießens die konventionellen Methoden zur variothermen Temperierung eingeführt. Folgend werden elektrische Heizschichten als aussichtsreiche Alternative zur konventionellen Temperierung vorgestellt. Dies beinhaltet ebenfalls den aktuellen Stand der Technik und Forschung bezüglich einsetzbarer Werkstoffe für solche Schichtheizelemente. Dabei wird ein Fokus auf das TS als Herstellungsverfahren gelegt, da dieses zur Applikation des entwickelten Heizschichtsystems verwendet worden ist.

2.1 Temperaturhaushalt beim Kunststoffspritzgießen

Mit Hilfe des Kunststoffspritzgießens können alle drei Hauptsorten von Kunststoffen verarbeitet werden. Zur Verarbeitung von Duroplasten und Elastomeren werden heiße Werkzeuge mit Werkzeugtemperaturen von bis zu $T_{WZ} = 220 \text{ °C}$ benötigt, um ein Aushärten durch Vernetzung zu ermöglichen [JM04]. Bei Thermoplasten erfolgt die Verfestigung durch Wärmeabfuhr über ein kaltes Werkzeug. Dabei werden Werkzeugtemperaturen unterhalb der Kristallisationstemperatur T_{kr} benötigt. Die konkrete Werkzeugtemperatur ist vom jeweiligen Kunststoff abhängig, beträgt üblicherweise jedoch mindestens $T_{WZ} = 10 \text{ °C}$ [JM04]. Dabei gilt, dass durch eine niedrigere Werkzeugtemperatur die Abkühlzeit des Formteils reduziert wird, sodass der Gießprozess tendenziell wirtschaftlicher wird.

Der Verfahrensablauf beim Kunststoffspritzgießen ist in Abbildung 3 schematisch dargestellt. Grundsätzlich beginnt ein Kunststoffspritzgießzyklus mit dem Schließen des leeren Formwerkzeugs. Sobald das Werkzeug geschlossen ist, wird die Kunststoffschmelze, auch Formmasse genannt, in die Kavität eingespritzt. Dabei entstehen je nach verwendeter Kunststoffsorte Drücke im Werkzeug bis zu $p_{WZ} = 250 \text{ MPa}$ [JM04] und in Sonderfällen bis zu $p_{WZ} = 300 \text{ MPa}$ [Bon14]. Nach der initialen Formfüllung beginnt die Nachdruck- und Kühlphase. Die beim Abkühlen auftretende Volumenschwindung wird durch zusätzlich eingespritzte Formmasse weitestgehend ausgeglichen. Das Werkzeug bleibt solange geschlossen, bis das Formteil eine Temperatur unterhalb der Kristallisationstemperatur T_{kr} erreicht und erstarrt. Im letzten Schritt wird das Werkzeug geöffnet und das Formteil ausgeworfen [HM15]. Danach beginnt der Zyklus wieder von vorne.

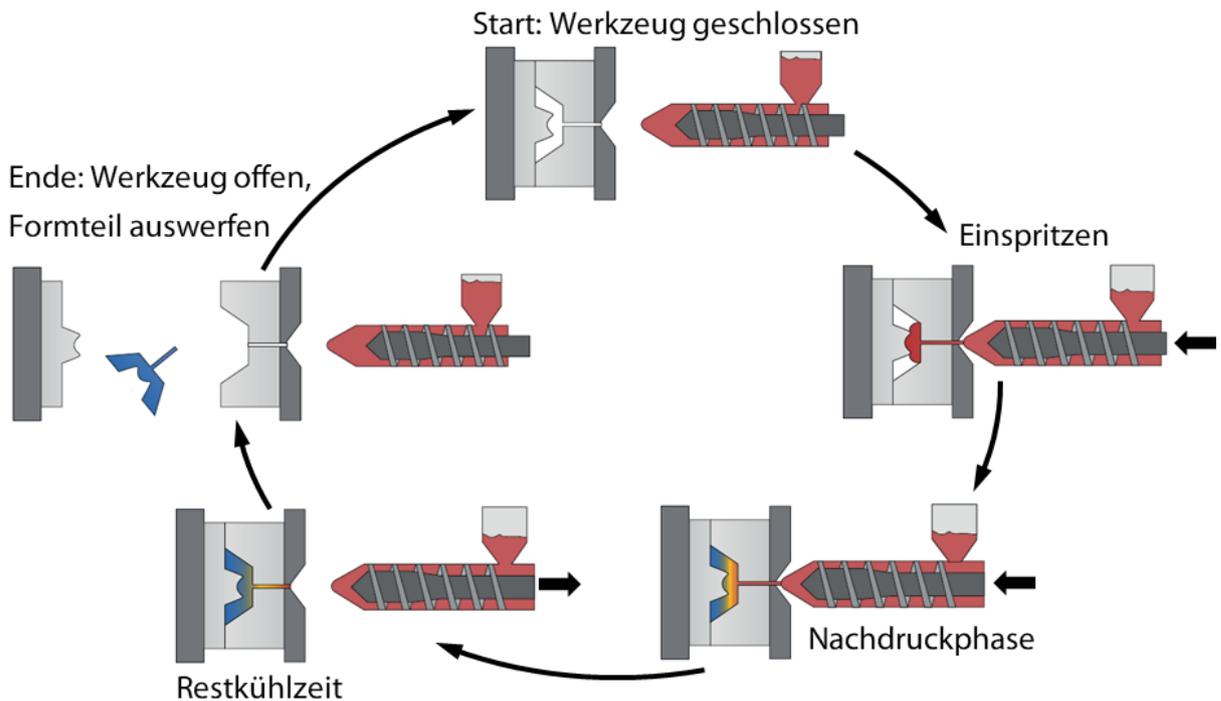


Abbildung 3: Ablauf eines Kunststoffspritzgießzyklus [Bon14]

Die Temperaturführung hat einen wesentlichen Einfluss auf die Formteilqualität sowie die Wirtschaftlichkeit des Kunststoffspritzgießprozesses. In Abbildung 4 ist die Ausbreitung einer Kunststoffschmelze innerhalb eines Spritzgießwerkzeugs schematisch dargestellt. Die Fließfront breitet sich im Werkzeug aus und weist im Zentrum der Kunststoffschmelze die höchste Ausbreitungsgeschwindigkeit auf. Im Kontakt mit den Werkzeugwänden wird Wärme abgegeben, da die Werkzeugwände üblicherweise niedrigere Temperaturen als die Schmelze besitzen.

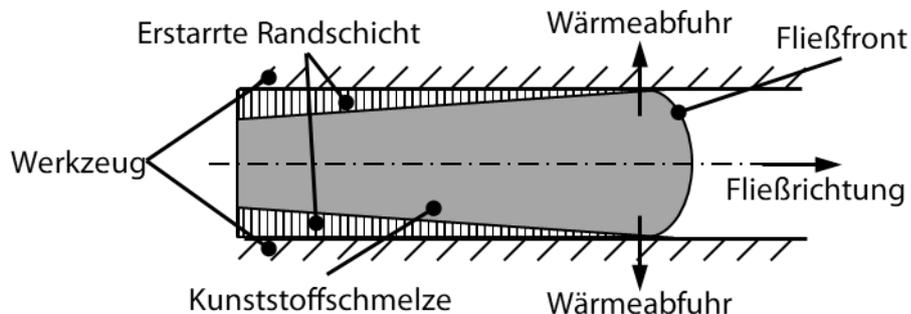


Abbildung 4: Ausbreitung der Kunststoffschmelze im Werkzeug in Anlehnung an [JM04]

Eine niedrige Werkzeugtemperatur wird angestrebt, um die Maschinen- und Personalkosten aufgrund einer reduzierten Prozesszeit zu senken [Cha15]. Bei einer für wirtschaftliche Prozesse vorteilhaften kalten Werkzeugtemperatur kann die Kunststoffschmelze jedoch bereits vor finaler Formfüllung erstarren. Während eine niedrige Werkzeugtemperatur bei Thermoplasten einer schnelleren Erstarrung und somit insgesamt kürzeren Zykluszeit dient, können durch frühzeitige Erstarrung Fehler beim Füllen der Kavität entstehen. Beispielsweise können sogenannte Kurzschüsse aber auch Schweißnähte auftreten. Bei einem Kurzschluss erstarrt die Fließfront, bevor die Kavität gefüllt worden ist. Schweißnähte treten auf, wenn sich innerhalb einer Kavität zwei separate Fließfronten vereinen und dabei eine nicht ausreichend hohe Temperatur aufweisen, um vollständig ineinander zu verschmelzen. Neben offensichtlichen, optischen Defiziten können solche Fehler auch mechanische Schwachstellen im Formteil darstellen. Unter Verwendung einer höheren Werkzeugtemperatur wird Formfüllungsfehlern entgegengewirkt [HLZ17]. Demnach sind während der Füllung der Kavität eine höhere und während der Kühlphase eine niedrigere Werkzeugwandtemperatur von Vorteil. Eine geregelte Temperaturführung im Prozess erlaubt zusätzlich eine Einflussnahme auf die Erstarrungsvorgänge im Kunststoff. Dies beinhaltet makroskopische Strukturänderungen wie Verzug, aber auch mikroskopische wie z. B. den Kristallisationsgrad und die Ausrichtung von Fasern in faserverstärkten Kunststoffen. Um die Temperatur im Spritzgießprozess zu steuern, werden variotherme Temperierungssysteme eingesetzt. Diese Systeme werden nachfolgend genauer beschrieben.

2.1.1 Variotherme Temperiersysteme

Die variotherme Werkzeugtemperierung ist ein Sonderverfahren des Kunststoffspritzgießens, bei dem das Werkzeug während des Einspritzens des Kunststoffs auf erhöhter Temperatur gehalten und nach der Formfüllung wieder abgekühlt wird. Die notwendige Kühlzeit wird aufgrund des vorherigen Wärmeeintrags erhöht, aber bleibt unterhalb der Kühlzeit bei einer konstant höheren Werkzeugtemperatur [RSH+09]. Dadurch werden die beschriebenen Fehler reduziert und die Oberflächenqualität der Formteile erhöht [Bon14]. Die Temperierungsverfahren können grundsätzlich in zwei Kategorien unterteilt werden [Che19]. Einerseits sind dies Systeme, die außerhalb des Formwerkzeugs eingebaut sind, und andererseits Systeme, bei denen die Wärmequelle innerhalb des Formwerkzeugs positioniert ist. Zu den externen Temperierungen im Kunststoffspritzgießen zählen Systeme, die auf Strahlung, Induktion, heißen Gasen oder externen, elektrischen Heizelementen basieren. Die internen

Temperierungen enthalten im Wesentlichen fluidbasierte Systeme und im Werkzeuginneren integrierte, elektrische Heizelemente.

Die **fluidbasierte Temperierung** ist das am häufigsten verwendete System für variotherme Prozessführung im Kunststoffspritzgießen [GPS08]. Da Formwerkzeuge bereits über Temperierkanäle verfügen, ist die Nutzung der bereits vorhandenen Kühlkanäle mit zwei unterschiedlich temperierten Medien zur variothermen Temperierung naheliegend, wie in Abbildung 5 gezeigt ist. Als Temperierfluide werden abhängig von der notwendigen Temperatur Wasser oder Öl verwendet. Dabei wird Wasser bei Temperaturen bis zu $T = 200\text{ °C}$ und Öl bei Temperaturen bis zu $T = 300\text{ °C}$ verwendet. Bis zu $T = 150\text{ °C}$ wird ebenfalls Wasserdampf eingesetzt, mit dem im Bereich bis $T = 135\text{ °C}$ höhere Heizraten von bis zu $\dot{T}_{\text{Dampf}} = 9\text{ K/s}$ statt $\dot{T}_{\text{Wasser}} = 6\text{ K/s}$ möglich sind [Che19]. Die Temperatur des Temperierfluids hat einen deutlich größeren Einfluss als dessen Durchflussmenge auf die final erreichbare Werkzeugtemperatur [HM15]. Typische Formwerkzeuge besitzen ein Gewicht im Bereich $100\text{ kg} < m_{\text{WZ}} < 10\text{ t}$. Dadurch ergibt sich eine große, thermische Masse des Werkzeugs, sodass Temperaturänderungen des gesamten Werkzeugs zum einen träge ablaufen und zum anderen große Energiemengen erfordern.

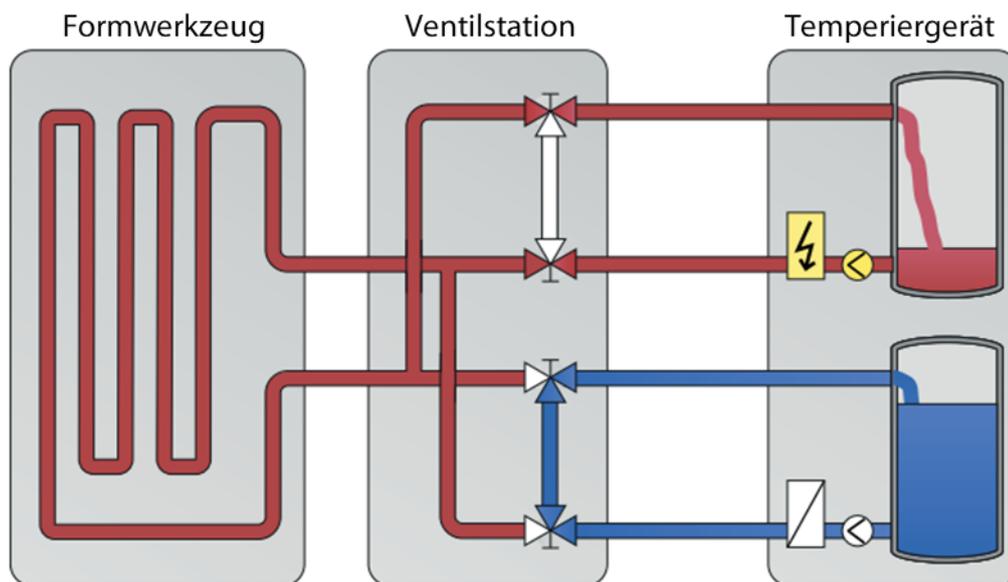


Abbildung 5: Verfahrensprinzip fluidbasierter Temperiersysteme [Bon14]

Integrierte, elektrische Heizelemente in Form von Heizpatronen kommen dahingegen bei der variothermen Verarbeitung von Duroplasten oder Elastomeren zum Einsatz [HM15]. Durch die Installation von Heizpatronen lässt sich lokal Wärme einbringen, sodass der Wärmeeintrag zur Vernetzung komplizierterer Geometrien gezielter eingestellt werden kann. Da diese Heizelemente jedoch im Inneren des Werkzeugs eingebaut werden, leidet die grundsätzlich hohe Dynamik der elektrischen Heizung unter der thermischen Masse des Werkzeugstahls. Die Dynamik kann einerseits durch eine möglichst oberflächennahe Positionierung der Heizelemente, aber auch durch schnell heizende, keramische Heizelemente erhöht werden. Ein solches Konzept wird in [HFN+16] vorgestellt. Darin werden keramische Hochleistungsheizkeramiken hinter einem Werkzeugeinsatz verbaut, wie in Abbildung 6 gezeigt ist. Die Kühlung erfolgt mit CO₂, um bei geringem Bauraum hohe Abkühlraten zu erzeugen. Bei einer Beaufschlagung mit $P = 750 \text{ W}$ auf die einzelnen Heizelemente mit der Fläche von knapp $A = 2.000 \text{ mm}^2$ wurden auf der Kavitätsoberfläche maximale Heizraten von $\dot{T}_{\text{Keramik}} = 6 \text{ K/s}$ verzeichnet [HST+17]. Die Heizrate nimmt jedoch mit steigender Temperatur der Oberfläche ab, sodass sich im Bereich von $T = 50 \text{ °C}$ bis $T = 160 \text{ °C}$ eine mittlere Heizrate von $\dot{T}_m < 4 \text{ K/s}$ einstellt [HSD18]. In einem Spritzgießwerkzeug wurden anschließend neun Heizkeramiken in einer Rasteranordnung verbaut, um eine segmentierte Heizfläche zu erhalten. Dadurch wurde eine lokale Änderung der Temperatur ermöglicht.

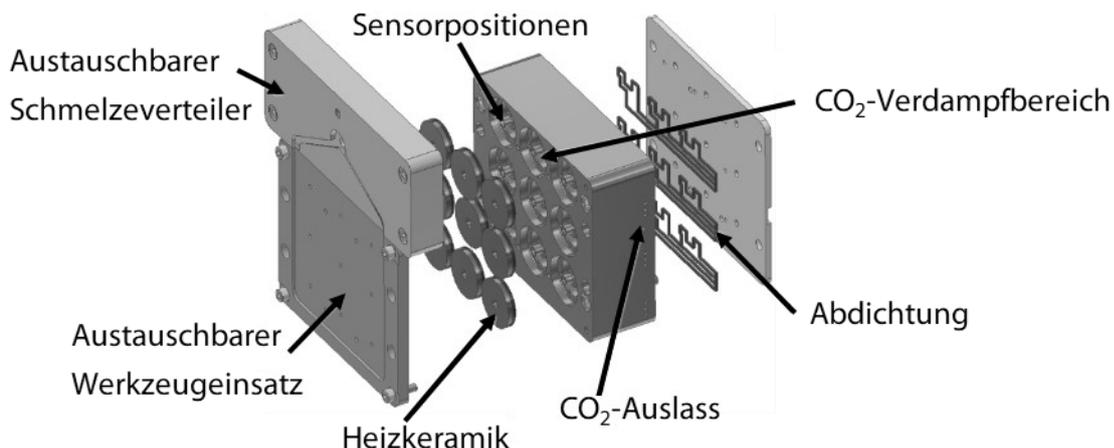


Abbildung 6: Modulares Werkzeug mit oberflächennahen Heizkeramiken [HSD18]

Mit externer Temperierung wird die Herausforderung der großen, thermischen Masse des Werkzeugs umgangen, indem lediglich die oberste Randzone der Kavität im Formwerkzeug

erhitzt wird. Dabei wird die Wärmequelle bei geöffnetem Werkzeug in die Kavität eingebracht, um diese zu erwärmen. Sobald die benötigte Temperatur erreicht ist, wird die Wärmequelle entfernt und der Spritzgießprozess fährt wie bereits beschrieben fort. Diese Temperiersysteme erlauben eine höhere Dynamik bei den Temperaturwechseln als fluidbasierte Systeme. Aber sie führen zwei weitere Charakteristiken mit sich. Das Werkzeug muss während des Wärmeeintrags geöffnet sein, sodass ein zusätzlicher Handhabungsschritt im Spritzgießprozess benötigt wird. Außerdem lässt sich die Temperatur im geschlossenen Zustand des Werkzeugs nicht regeln. Sobald die Wärmequelle entfernt wird, kühlt die Kavität kontinuierlich aus. Damit während der Einspritzphase die gewünschte Temperatur vorherrscht, ist eine Überhitzung der Kavität notwendig, um den Vorteil der erhöhten Werkzeugtemperatur bis zur vollständigen Formfüllung zu erhalten. Diese Überhitzung liegt bei etwa $\Delta T = 100 \text{ K}$, um die Abkühlung im Formwerkzeug zu kompensieren [RSH+09]. Dadurch werden der Energiebedarf und die Zykluszeit negativ beeinflusst. Unter den externen Temperierungen finden sich im Wesentlichen Induktoren, strahlbasierte Heizverfahren und konvektive Erwärmung durch heiße Gase. [Che19, YCK08]

Die Erwärmung durch Induktion kann sowohl durch externe Induktionsspulen, die in das offene Formwerkzeug eingeführt werden, als auch durch im Formwerkzeug verbaute Induktionsspulen erfolgen. Im Formwerkzeug **integrierte Induktoren** weisen üblicherweise geringere Heizraten an der Kavitätsoberfläche auf, während der Aufwand in der Fertigung des jeweiligen Formwerkzeugs im Vergleich zu einem externen Induktor höher ist. Die geringere Heizrate ist damit verbunden, dass die höchste Stromdichte nicht an der Oberfläche der Kavität, sondern an der nächsten Grenzfläche zum Induktor vorherrscht. Damit ist die Erwärmung der Kavität von der Wärmeleitung durch das Formwerkzeug abhängig. [RSH+09]

Externe Induktionsspulen werden während eines zusätzlichen Handhabungsschritts vergleichbar zur Strahlquelle bei strahlbasierten Verfahren in das offene Formwerkzeug vor die Kavitätsoberfläche gefahren. Durch hochfrequenten Stromfluss durch die Spule wird ein sogenannter Wirbelstrom in der Randzone der Kavität induziert. Der Wirbelstrom führt schließlich aufgrund Joulescher Erwärmung zum Temperaturanstieg. Die geringe Eindringtiefe des Wirbelstroms ist auf den Skin-Effekt zurückzuführen. Dieser kommt zu Stande, weil die Intensität des Wirbelstrom induzierenden Magnetfelds der Spule exponentiell mit der Eindringtiefe abnimmt, sodass üblicherweise nur eine Erwärmung der obersten hundert

Mikrometer der Kavität stattfindet [Che19]. Durch diese räumliche Begrenzung wird eine lediglich geringe, thermische Masse aufgeheizt, sodass hohe Heizraten erzielt werden können. Für die Anwendung im Mikrospritzguss zur Abformung von Formelementen im Bereich weniger hundert Mikrometer untersuchten Chen et al. in [CJC+06] die Induktionserwärmung der Kavität. Auf einer wassertemperierten Werkzeugoberfläche wurde die Temperatur mit einer Heizrate von $\dot{T}_{\text{Induktion}} = 22,5 \text{ K/s}$ von $T = 60 \text{ °C}$ auf $T = 140 \text{ °C}$ erhöht. Generell wird der Erwärmung durch extern zugeführte Induktionsspulen eine hohe Heizrate zugesprochen. Diese hohe Heizrate führt zunächst zu einer kurzen Heizdauer, jedoch muss die Kavität über die Zieltemperatur, die beim Einspritzen des Kunststoffes benötigt wird, hinaus überhitzt werden, um die Abkühlung während des Schließens des Werkzeugs zu kompensieren. Die hohen Heizraten der Induktionserwärmung müssen daher zusammen mit der zusätzlich erforderlichen Verarbeitungszeit betrachtet werden. Da die Heizleistung mit wachsendem Abstand der Induktionsspule zur Kavitätsoberfläche sinkt, ist die Erwärmung unregelmäßiger Geometrien eine Herausforderung für die Designauslegung von Induktoren. Zusätzlich zeigen Tavakoli et al. in [TKS09], dass die Stromdichte in Kanten höher ist. Dadurch ist ebenfalls der erzeugte Wärmestrom in diesen Bereichen höher. Der Effekt wird auch Kanteneffekt genannt. Um eine homogene Temperaturverteilung zu erreichen, muss die Geometrie der Induktionsspule an die Geometrie des zu erwärmenden Bereichs angepasst werden.

Bei den **strahlbasierten Heizverfahren** wird üblicherweise Infrarotstrahlung, aber auch Laserstrahlung eingesetzt, um die Oberfläche der Kavität zu erwärmen. Dazu muss das Werkzeug wie in Abbildung 7 geöffnet sein. Die Energieeinwirkung ist zwar direkt an der Oberfläche, hängt jedoch direkt vom Absorptionsgrad der Werkzeugoberfläche für die Wellenlänge der verwendeten Strahlquelle ab. Bei Metallen liegt dieser relativ gering und wird zusätzlich durch die üblicherweise polierte Werkzeugoberfläche sowie einen von der Senkrechten abweichenden Einstrahlwinkel vermindert. Durch den Einsatz von Beschichtungen kann der Absorptionsgrad der Oberfläche erhöht werden. Während im metallisch blanken Zustand Heizraten von $\dot{T}_{\text{unbeschichtet}} = 6 \text{ K/s}$ erreicht werden, sind mit den passenden Beschichtungen Werte von $\dot{T}_{\text{beschichtet}} > 10 \text{ K/s}$ realisierbar. [RSH+09]

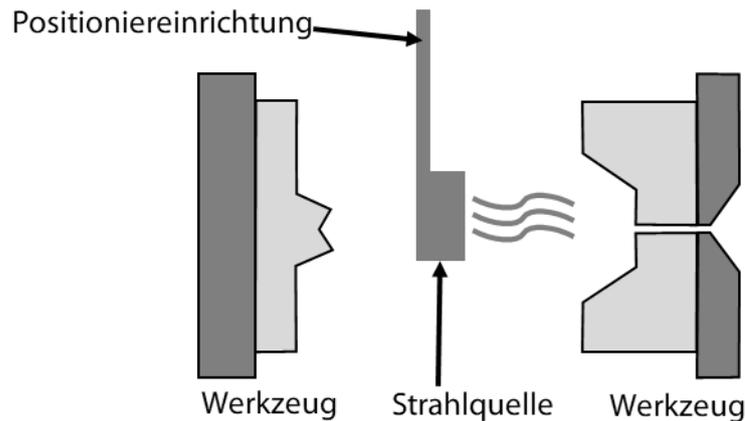


Abbildung 7: Verfahrensprinzip strahlbasierter Heizverfahren nach [RSH+09]

Die Erwärmung der Kavität durch **heiße Gase** erfolgt üblicherweise mit aufgeheizter Luft. Diese besitzt, um hohe Heizraten erzielen zu können, Temperaturen von $T > 500 \text{ °C}$ [Che19]. Das heiße Gas wird bei einem fast geschlossenen Werkzeug über spezielle Gasein- und -auslässe durch die Kavität getrieben. Aufgrund von Konvektion wird die Kavität erwärmt. Abbildung 8 zeigt das Verfahrensprinzip. Durch eine geeignete Einstellung von Gastemperatur und Volumenstrom lassen sich Heizraten von etwa $\dot{T}_{\text{Heißgas}} = 25 \text{ K/s}$ erreichen, wobei die Heizrate mit sinkender Temperaturdifferenz zwischen dem Gas und der Werkzeugoberfläche abnimmt [CCH+11].

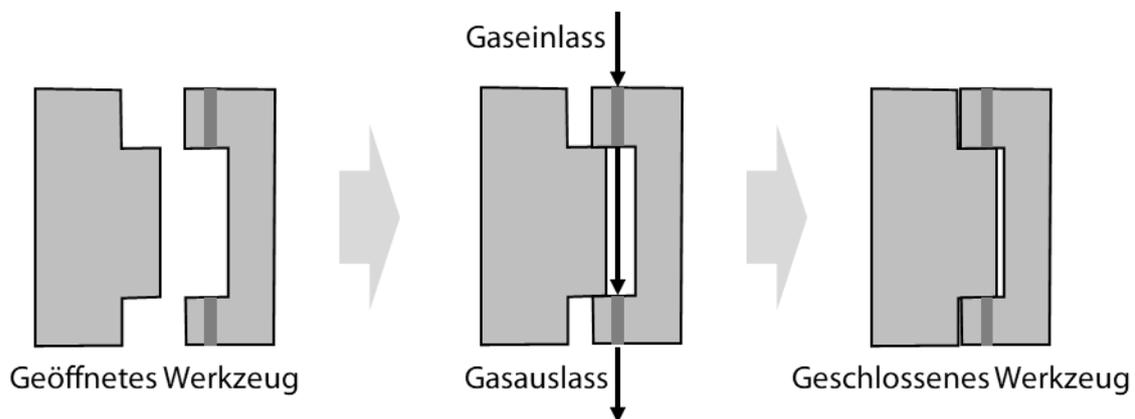


Abbildung 8: Verfahrensprinzip der Erwärmung durch heiße Gase nach [CCH+11]

2.1.2 Oberflächennahe, elektrische Temperiersysteme

Neben den vorgestellten, konventionellen Temperiersystemen werden oberflächennahe, elektrische Systeme erforscht. Übergeordnet wird mit oberflächennahen Temperiersystemen das Ziel verfolgt, die Dynamik der Temperierung zu erhöhen, indem die zu erwärmende, thermische Masse geringgehalten wird. Die thermische Masse M ist dabei gemäß Formel 1 definiert.

Formel 1: Thermische Masse

$$M = \rho_D \cdot V \cdot c_p$$

M : Thermische Masse

ρ_D : Dichte [kg/m^3]

V : Volumen

c_p : Spezifische Wärmekapazität

Da das Produkt aus Dichte und spezifischer Wärmekapazität für die meisten Werkstoffe, einschließlich Metallen, Keramiken und Kunststoffen, etwa bei $\rho_D \cdot c_p = 3 \cdot 10^6 \text{ J m}^{-3} \text{ K}^{-1}$ liegt, kann die thermische Masse hauptsächlich durch das zu erwärmende Volumen beeinflusst werden [YCK08]. So werden Beschichtungen auf der Kavität aufgebracht, deren Schichtdicken sich im Nano- bis Millimeterbereich befinden. Verschiedene Beschichtungen und Beschichtungstechnologien, die für die variotherme Prozessführung im Kunststoffspritzgießen erforscht werden, werden nachfolgend beschrieben.

Von Yang et al. wurde in [YYH+20] die **chemische Gasphasenabscheidung** (engl. chemical vapor deposition, CVD) angewendet, um Beschichtungen aus Graphen auf Siliziumwafern abzuscheiden. Die in dieser Untersuchung optimale Schichtdicke wurde nach einer Beschichtungszeit von $t = 6 \text{ h}$ erreicht. Diese Dünnschichtheizelemente wurden anschließend in ein Formwerkzeug für das Kunststoffspritzgießen eingebaut und getestet. Die Graphenbeschichtungen wurden mit einer Leistung von $P = 360 \text{ W}$ und einer resultierenden Heizrate von $\dot{T}_{\text{CVD}} = 11,6 \text{ K/s}$ betrieben. Dabei wurden maximale Temperaturen von über $T = 300 \text{ }^\circ\text{C}$ erreicht. Mit diesem oberflächennahen Heizelement wurden Defekte wie Schweißlinien reduziert und die Oberflächenqualität der Formteile erhöht. Allerdings wird

keine Angabe zur Anzahl hergestellter Formteile oder durchlaufener Temperaturzyklen gemacht.

Eine weitere Variante der Dünnschichttechnologie, welche in der Entwicklung von Heizschichten verwendet wird, stellt die **physikalische Gasphasenabscheidung** (engl. physical vapour deposition, PVD) dar. So wurde von Hattori et al. in [HNNH+10] eine Cr-Beschichtung der Schichtstärke $d = 500 \text{ nm}$ als Heizschicht auf ein Substrat aus AlN aufgesputtert. Die Cr-Heizschicht wurde mit einer SiO_2 -Deckisolation sowie einer zusätzlichen Polyimidfolie elektrisch von einem darauf liegenden Stempel aus Nickel isoliert. Der Stempel wies eine Dicke von $d = 300 \text{ }\mu\text{m}$ auf. Dieser Verbund wurde mit Schrauben an einem Formwerkzeug für das Kunststoffspritzgießen montiert. Aufgrund der geringen, thermischen Masse der Beschichtung und des Stempels wurden Heizraten von etwa $\dot{T}_{\text{PVD}} = 20 \text{ K/s}$ beim Aufheizen von $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ auf $T = 90 \text{ }^\circ\text{C}$ erzielt. Die aufgeheizte Fläche umfasste $A = 1.254 \text{ mm}^2$. Die Formteile wurden aus Polystyrol gespritzt, wobei durch die Temperaturführung Nanostrukturen mit $800 \text{ }\mu\text{m}$ -Rastern und $200 \text{ }\mu\text{m}$ -Rastern mit einem Aspektverhältnis von 1:2 abgeformt werden konnten.

Eine weitere Entwicklung, die mit PVD stattfand, sind Reinkupferbeschichtungen von Jacob in [Jac18], die für die Anwendung im Mikrospritzgießen adressiert werden. Ein Heizleiter aus Cu und einer Schichtdicke von $d = 6 \text{ }\mu\text{m}$ wurde mit einem Haftvermittler aus Cr und einer Isolationsschicht aus Al_2O_3 auf ein Stahlsubstrat abgeschieden. Darauf wurde eine Deckisolation aus SICON®, einer Kohlenwasserstoffschicht, die mit Silizium und Sauerstoff modifiziert ist [NN23], zum Schutz des Heizleiters appliziert. Die geometrische Strukturierung des Heizleiters erfolgte in einer Kombination aus Fotolithografie, Laserablation und nasschemischer Ätzung. Während auf einer Fläche von $A = 72 \text{ mm}^2$ mit einer elektrischen Leistungsdichte von $P_A = 41,7 \text{ W/cm}^2$ hohe Heizraten jenseits $\dot{T}_{\text{PVD}} = 50 \text{ K/s}$ verzeichnet wurden, ist die SICON®-Deckisolation aufgrund thermischer Spannungen abgeplatzt. Dies beeinflusst die Heizfunktion zwar nicht, jedoch wird die Lebensdauer des Heizleiters im Spritzgießen reduziert. Als Fehlermechanismus wurde nach $N = 2.300$ Schuss beobachtet, dass die ungeschützten Heizleitermäander von der Oberfläche abgezogen werden. Darüber hinaus ist der PVD-Heizleiter erhaben und wird in der Formteilerfläche exakt abgeformt.

Gegenüber den vorgestellten Varianten der Dünnschichttechnologie führt das **Thermische Spritzen**, welches im Abschnitt 2.2.1 detaillierter vorgestellt wird, einige Vorteile wie eine

höhere Auftragsrate oder eine einfachere Prozesstechnik mit sich. Daher wird auch diese Technologie zur Entwicklung von Heizschichten herangezogen. Simulativ gestützte Untersuchungen zu einem metallischen Heizschichtsystem wurden von Yao und Kim in [YK02] durchgeführt. Dabei wurde ein Schichtsystem bestehend aus einer isolierenden Beschichtung aus einer Oxidkeramik und einer metallischen Heizschicht auf einem Werkzeugstahl zunächst simuliert und anschließend experimentell validiert. Dabei wurden thermische Zyklen mit dem Schichtsystem durchlaufen, aber keine Formteile aus Kunststoff geformt. Die Werkstoffauswahl wird nicht weiter ausgeführt. Die Autoren berichten bei einzelnen Aufheizungen von $T = 50\text{ °C}$ auf $T = 250\text{ °C}$ mit einer elektrischen Leistungsdichte von $P_A = 70\text{ W/cm}^2$ eine Heizrate von $\dot{T}_{TS} = 100\text{ K/s}$. Förderlich zur Erreichung einer hohen Heizrate war die verwendete Schichtdicke der Oxidkeramik mit $d_{iso} = 500\text{ }\mu\text{m}$. Dadurch wirkt die elektrisch isolierende Beschichtung gleichzeitig als Wärmedämmschicht zum gekühlten Werkzeugstahl und behindert im Folgeschluss die notwendige Abkühlung nach dem Aufheizen. Die Heizschicht entspricht der obersten Lage des Schichtsystems, sodass der Temperaturanstieg ohne träge Wärmeleitung an der Oberfläche verzeichnet wurde. Die ungeschützte Heizschicht birgt jedoch das Risiko, aufgrund von Verschleiß oder Kratzern in der Oberfläche zu versagen. Um das Risiko eines Totalausfalls der Heizfunktion zu reduzieren, wurde eine Schichtdicke von $d_{Heiz} = 250\text{ }\mu\text{m}$ für die metallische Heizschicht gewählt.

Weitere Forschung zur Oberflächenbeheizung mittels TS-Beschichtungen wurden an der Technischen Universität Chemnitz durchgeführt. Sowohl Deckert als auch Bleesen verwendeten in ihren Untersuchungen in [Dec12] und [Ble16] flammgespritzte NiCr-Legierungen als Heizschicht in einem Schichtverbund mit zwei umschließenden Al_2O_3 -Isolationsschichten und einer metallischen Deckschicht. Der Aufbau des Temperiermoduls ist in Abbildung 9 gegeben. Die Heizschicht wurde zunächst vollflächig mit einer Schichtdicke von $d_{Heiz} = 25\text{ }\mu\text{m}$ aufgetragen und anschließend mit Laserablation zu einem mäanderförmigen Heizleiter strukturiert. Um die Stromdichtereduzierung in den Umkehrpunkten der Heizmäander zu erzielen, wurde eine Kompensationsschicht aus NiCr mit einer Schichtdicke von $d_{Komp} = 150\text{ }\mu\text{m}$ aufgetragen. Die Isolationsschichten zum Werkzeugstahl hin wiesen $d_{iso,1} = 250\text{ }\mu\text{m}$ und auf der Heizschicht $d_{iso,2} = 150\text{ }\mu\text{m}$ auf. Die metallische Deckschicht aus X6Cr17 diente dabei zur vereinfachten mechanischen Nachbearbeitung des Schichtsystems, um gewünschte Oberflächengüten zu erreichen. Im Einsatz wurde bei fluidgekühltem Werkzeugstahl mit einer Flächenleistung von $P_A = 50\text{ W/cm}^2$ eine Heizrate von bis zu

$\dot{T}_{TS} = 15 \text{ K/s}$ verzeichnet. Deckert berichtet bei der Verarbeitung von Polypropylen von 10.000 durchlaufenen Thermozyklen von $70 \text{ }^\circ\text{C}$ bis $120 \text{ }^\circ\text{C}$ mit einer Zykluszeit t_z von 42,2 s. Bleesen fokussierte seine Arbeiten dagegen hauptsächlich auf die Abformung verschiedener Oberflächenbeschaffenheiten des Formwerkzeugs auf hergestellte Formteile.

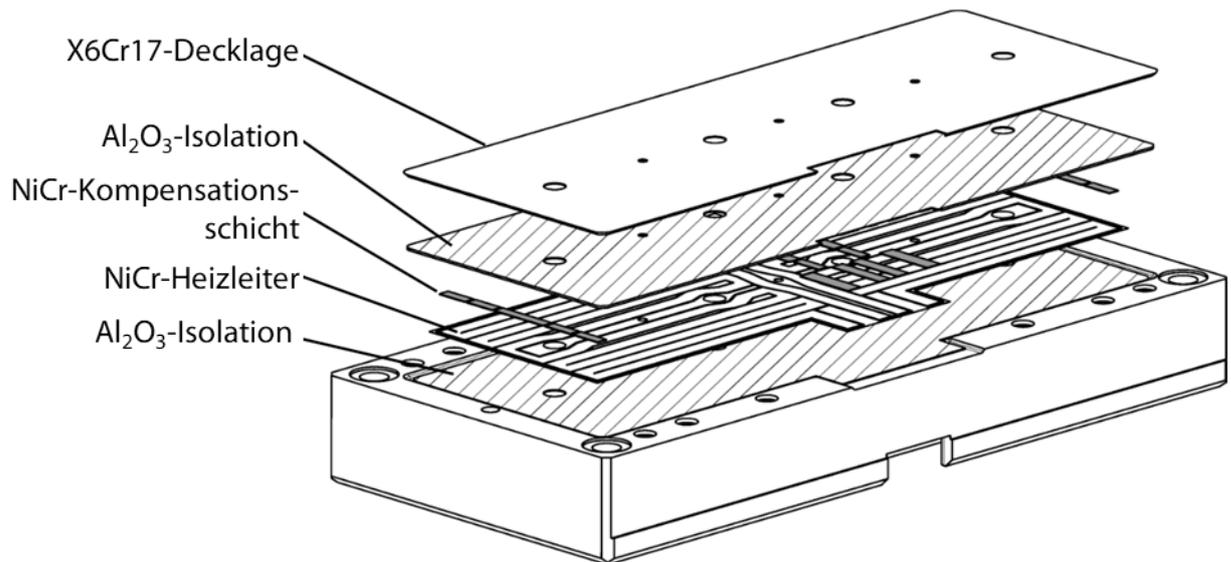


Abbildung 9: Aufbau des auswerferseitigen Temperiermoduls von Bleesen [Ble16]

2.2 Thermisch gespritzte Heizschichten

Thermisch gespritzte Heizschichten können gemäß der Werkstoffwahl kategorisiert werden. Diese sind metallische Heizschichten und keramische Heizschichten. Bevor die in der Forschung und in Patenten vertretenen Schichtsysteme und ihre Charakteristiken präsentiert werden, werden zunächst die Grundlagen des TS erläutert.

2.2.1 Thermisches Spritzen

Das Thermische Spritzen wird in der DIN EN ISO 14917 definiert als „Verfahren, bei dem Spritzzusätze innerhalb oder außerhalb der Spritzpistole/des Brenners bis zum plastischen oder geschmolzenen Zustand aufgeheizt und dann auf eine vorbereitete Oberfläche geschleudert werden“ [DIN17]. Dabei werden, wie in Abbildung 10 dargestellt, thermische und kinetische Energie einem Spritzbrenner zugeführt. Die Quelle der thermischen Energie ist dabei spezifisch für die jeweilige Verfahrensvariante. Der Spritzzusatzwerkstoff wird typischerweise in Pulver- oder Drahtform, aber auch als Stab oder Suspension, entweder radial oder axial in den

erwärmten Gasstrom eingeführt. Die einzelnen Partikel werden darin durch Erwärmung in einen teigigen bis flüssigen Zustand überführt und auf die zu beschichtende Oberfläche beschleunigt. Beim Aufprall flachen die Partikel zu sogenannten Splats ab und erstarren auf der Oberfläche. Durch mechanische Verklammerung mit dem Substrat entsteht folglich eine Beschichtung. [LB02]

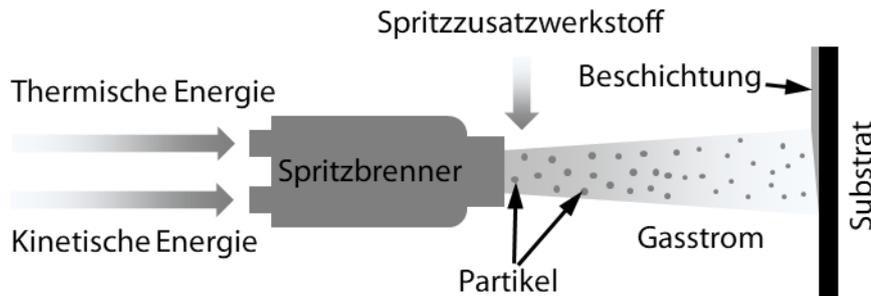


Abbildung 10: Schematische Darstellung des TS in Anlehnung an [Bob13]

Im Gasstrom werden die Partikel beschleunigt und erhitzt. Ein vollständiges Aufschmelzen der Spritzpartikel ist nur gegeben, wenn die Schmelztemperatur des Werkstoffs geringer ist als 70 % der Flammentemperatur [FHB14]. Je nach Verfahrensvariation des TS und des verwendeten Werkstoffs kommen unterschiedliche Aufschmelzgrade der Spritzpartikel vor dem Aufprall vor. In Abhängigkeit des Aufschmelzgrads kombiniert mit der kinetischen Energie der Spritzpartikel unterscheidet sich die Ausbildung der Splats. Mögliche Splatformen nach [Vog96] sind in Abbildung 11 dargestellt. Aufgrund der verschiedenen Abflachungen von Partikeln wird die Mikrostruktur von TS-Beschichtungen deutlich beeinflusst.

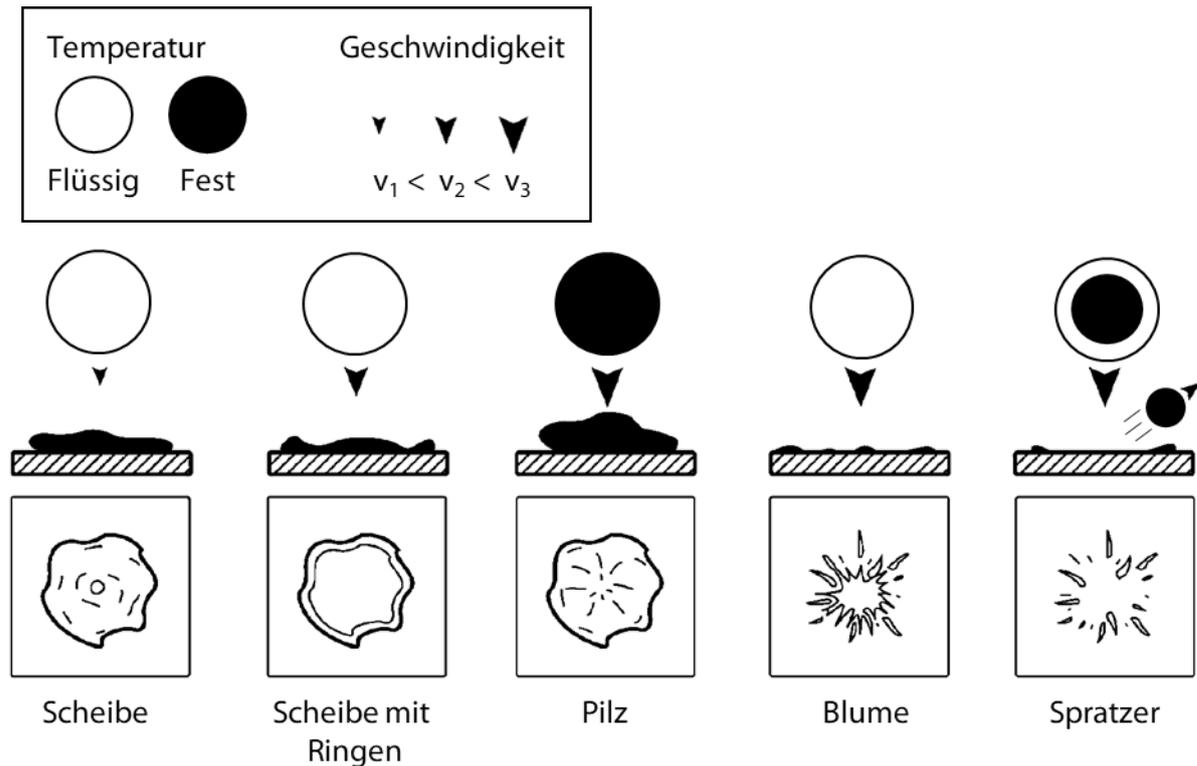


Abbildung 11: Partikelabflachung in Abhängigkeit von ihrer thermischen und kinetischen Energie [Vog96]

Im Gasstrom erfahren die Partikel neben den genannten Energieformen auch chemische Reaktionen. Dabei kann der Spritzzusatzwerkstoff mit dem Prozessgas und der umgebenden Luft reagieren. So kann eine Reaktionsschicht wie z. B. Oxide auf der Oberfläche der Partikel gebildet werden. Durch den Aufbau der Beschichtung aus aufeinander folgend auftreffenden Splats entsteht ein gewisser Grad an Inhomogenitäten innerhalb der Beschichtung. Dazu gehören, wie in Abbildung 12 gezeigt, Splatgrenzen, eingeschlossene, nicht aufgeschmolzene Partikel sowie Oxidlamellen und Poren [FHB14]. Allesamt leisten diese einen erheblichen Beitrag zur Ausbildung der Schichteigenschaften. [Dav04]

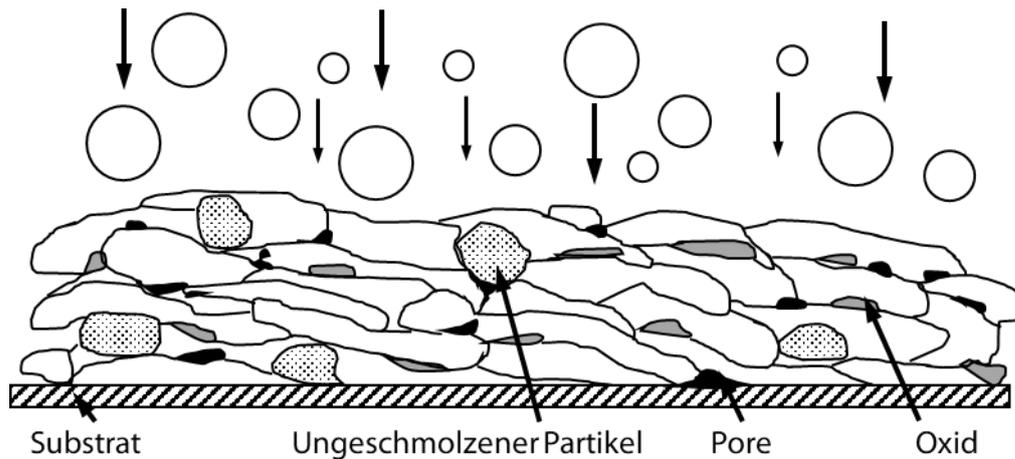


Abbildung 12: Schematischer Querschnitt einer TS-Beschichtung [FHB14]

Aufgrund der unterschiedlichen Wärmequellen werden in den Verfahrensvarianten des TS unterschiedlich hohe Partikeltemperaturen T_p und Partikelgeschwindigkeiten v_p erreicht. Dadurch kann mit geeigneter Wahl der Verfahrensvarianten eine breite Palette an Spritzzusatzwerkstoffen verarbeitet werden. Eine qualitative Einordnung der gängigsten TS-Verfahren ist in Abbildung 13 gegeben. Die Werkstoffvielfalt wird aufgrund des vorliegenden Haftungsmechanismus weiter gefördert, sodass neben Metallen auch Keramiken und Kunststoffe mit dieser Technologie beschichtet werden können. Der typische Schichtdickenbereich, der mit TS-Beschichtungen erzielt wird, liegt bei $50 \mu\text{m} \leq d \leq 400 \mu\text{m}$. [Bob13]

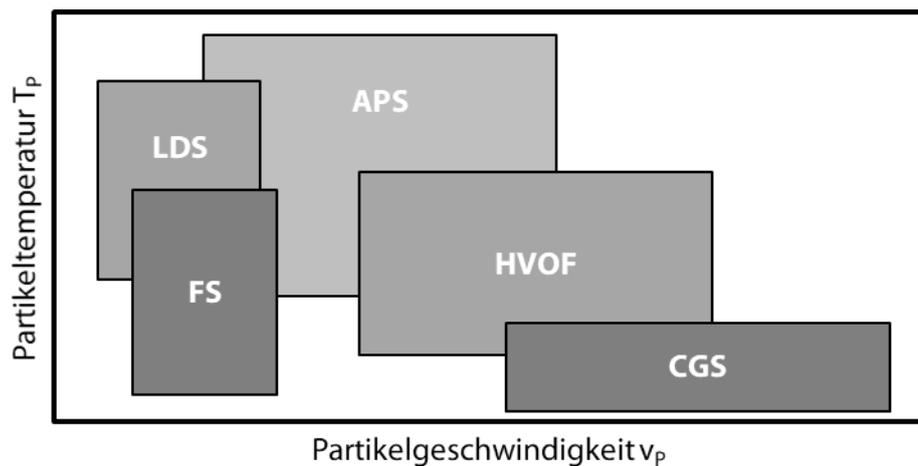


Abbildung 13: Qualitative Einordnung der TS-Verfahren entsprechend der Temperatur und der Geschwindigkeit der Spritzpartikel nach [Bob13]

2.2.2 Werkstoffe für thermisch gespritzte Heizschichten

Für den Einsatz als elektrisches Widerstandsheizelement ist eine gewisse, elektrische Leitfähigkeit der Heizschicht erforderlich. Hinsichtlich der elektrischen Leitfähigkeit lassen sich Werkstoffe in die drei Kategorien Leiter, Halbleiter und Isolator einteilen. Die elektrische Leitung wird in erster Linie durch Bewegung von Ladungsträgern von einem Energieband in das nächste bestimmt. Zur Erläuterung wird das Energiebändermodell in Abbildung 14 herangezogen. Energiebänder sind dabei die Energieniveaus, auf denen sich Elektronen um ein Atom herum aufhalten. Bei metallischen Leitern 1. Art ist das Leitungsband teilweise mit Elektronen gefüllt. Bei metallischen Leitern 2. Art überlappen das Leitungs- und das Valenzband, vgl. Abbildung 14a. und b. Dadurch ist eine gute elektrische Leitfähigkeit gegeben. Besteht zwischen beiden Energiebändern eine Lücke, die sogenannte Bandlücke E_B , und ist $E_B < 3 \text{ eV}$, so können Elektronen und Defektelektronen durch Energiezufuhr in den Bändern entstehen. Diese ermöglichen die elektrische Leitfähigkeit in Halbleitern, vgl. Abbildung 14c. Ist die Bandlücke größer als $E_B \approx 3 \text{ eV}$, wird von einem elektrischen Isolator gesprochen. Die Elektronen im Valenzband haben keine Möglichkeit ins Leitungsband zu springen. Der Übergang von elektrischen Leitern über Halbleiter zu Isolatoren ist stetig. Während die Bildung von Defektelektronen in Halbleitern durch Energiezufuhr, also bei steigender Temperatur, begünstigt wird, wird die Bewegung von Elektronen durch intensivere Schwingung der positiven Atomrümpfe behindert. Diese Erläuterung stellt die Grundzüge der elektrischen Leitung sowie des Bändermodells dar. Für eine darüber hinausgehende Darstellung wird auf Standardwerken für Physik und Elektrotechnik wie [AM12, Mes10, HSF13] verwiesen.

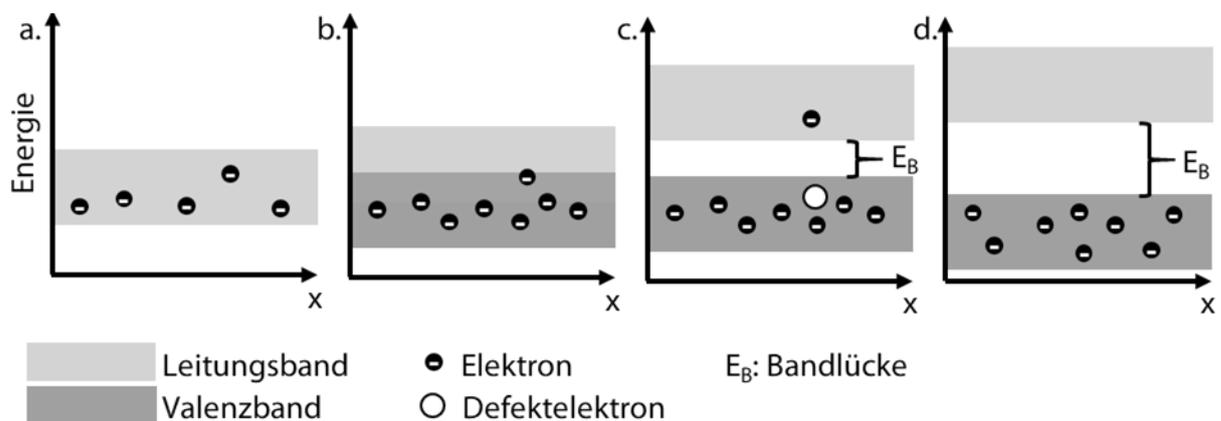


Abbildung 14: Energiebändermodell in Anlehnung an Hofmann et al. [HSF13] für metallische Leiter 1. Art (a.) und 2. Art (b.), Halbleiter (c.) und Isolatoren (d.)

TS-Heizschichtsysteme folgen im Wesentlichen dem in Abbildung 15 dargestellten Aufbau eines Mehrlagensystems. Der Kern des Schichtsystems ist die elektrisch leitende Heizschicht. Diese muss zwingend von dem üblicherweise ebenfalls elektrisch leitenden Substrat isoliert werden, mit der Ausnahme von elektrisch isolierenden Substraten aus Keramiken oder Kunststoffen. Die Grundisolation wird in den meisten Fällen mit einer Al_2O_3 -Beschichtung realisiert. Auch werkstoffliche Alternativen wie z. B. Spinell in der Form MgAl_2O_4 in [YZL+20] werden betrachtet, da thermisch gespritztes Al_2O_3 üblicherweise in der γ -Phase vorliegt und bei hohen Temperaturen eine Phasenumwandlung durchläuft. Zusätzlich zur Grundisolation ist in vielen Fällen eine Deckisolation erforderlich, um auch nach außen elektrisch isoliert zu sein. Darüber hinaus kann durch eine geeignete Deckisolation die Verschleißbeständigkeit des Schichtsystems erhöht werden. Je nach Anwendungsfall ist diese Deckisolation ebenso wie ein Haftvermittler für die grundlegende Funktion des Heizschichtsystems nicht notwendig.

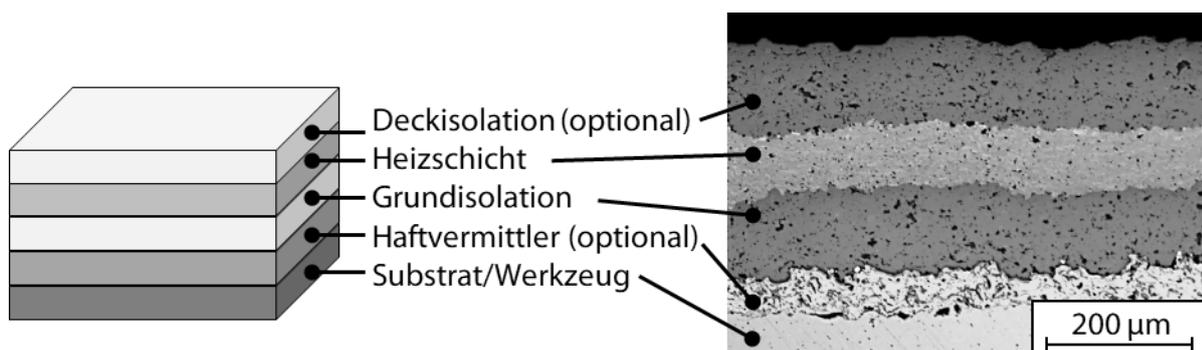


Abbildung 15: Schematischer Aufbau eines thermisch gespritzten Heizschichtsystems mit einer exemplarischen, lichtmikroskopischen Aufnahme [BWH+20]

Die Durchschlagfestigkeit E_d der Isolationsschichten wird gemäß der Formel 2 berechnet und ist essentiell für die Funktionsfähigkeit des gesamten Heizschichtsystems. Bei der Anwendung des Schichtsystems für das Kunststoffspritzgießen erfüllen die Isolationsschichten im Wesentlichen die Aufgabe, dass der in die Heizschicht eingeleitete, elektrische Strom ausschließlich durch diese fließt. Dabei wird dieser weder in das beschichtete Werkzeug noch in ein eventuell leitfähiges Formteil geleitet. Grundsätzlich gilt, dass die Durchschlagspannung U_d , also die elektrische Spannung bei der ein elektrischer Durchschlag durch die Isolationsschicht erfolgt, mit steigender Schichtdicke der Isolation erhöht werden kann. Zusätzlich zur elektrischen Isolation führt eine Zwischenschicht auch zu einer thermischen Isolation. Daraus

ergibt sich für die Entwicklung der Isolationsschichten das Ziel einer ausreichenden elektrischen Isolation bei gleichzeitig möglichst geringer Beeinträchtigung der Wärmeleitung.

Formel 2: Durchschlagfestigkeit

$$E_d = \frac{U_d}{d}$$

E_d : Durchschlagfestigkeit [V/m]

U_d : Durchschlagspannung [V]

d : Schichtdicke [m]

Folgend wird näher auf die Werkstoffauswahl für die Heizschicht eingegangen. Entsprechend der erläuterten Kategorisierung elektrisch leitender Werkstoffe wird zunächst auf metallische Heizschichten, die elektrische Leiter sind, und anschließend auf keramische Heizschichten, die Halbleiter sind, eingegangen.

Metallische Heizschichten

Fasching et al. berichten in [FPW95] von einem thermisch gespritzten Feuchtigkeitssensor, der in einem Mehrlagenschichtsystem inklusive einer Heizschicht aus Zink eingebettet ist. Die Heizschicht wurde mäanderförmig auf ein mit Al_2O_3 beschichtetes Stahlsubstrat mit dem Lichtbogendrahtspritzen (LDS) aufgebracht. Zur Erreichung eines ausreichend hohen Widerstands des Heizleiters hatte die Zn-Beschichtung eine Schichtdicke von $d_{Heiz} = 50 \mu m$ und eine Mäanderspurbreite von $B_{Zn} = 1,5 \text{ mm}$. Die Grund- und Deckisolationen aus Al_2O_3 fallen mit $d_{Iso, G} = 750 \mu m$ und $d_{Iso, D} = 500 \mu m$ vergleichsweise dick aus. Diese Schichtdicken waren notwendig, um eine ausreichende, elektrische Isolation zu gewährleisten. In Querschliffen ist ersichtlich, dass die Schichtdicken der einzelnen Lagen zum Teil stark schwanken, und so die effektive Schichtdicke der Isolationsschicht lokal erheblich reduziert war. Die Funktionstüchtigkeit der Heizschicht wird nicht konkretisiert.

Lamarre et al. entwickelten in [LMP+13] ein mit TS-Heizschichten beheiztes Rohr aus Titan mit einem Durchmesser von $\varnothing = 12,7 \text{ mm}$. Das Rohr wurde vollflächig mit einer plasma-gespritzten Al_2O_3 -Beschichtung der Schichtdicke $d_{Iso} = 250 \dots 300 \mu m$ versehen. Auf diese Isolationsschicht wurden gemäß Abbildung 16a sechs radialverteilte Streifen entlang des Rohrs

aus FeCrAl mit der Schichtdicke $d_{\text{Heiz}} = 75 \dots 100 \mu\text{m}$ appliziert. Die Heizschicht wurde mittels Flamspritzen hergestellt. Mit einem spezifischen elektrischen Widerstand von $\rho_{\text{FeCrAl}} = 0,5 \dots 1,0 \cdot 10^{-5} \Omega\text{m}$ wies die Beschichtung einen höheren Widerstand auf als in einem FeCrAl-Vollmaterial. Dies wird mit der charakteristischen Struktur thermisch gespritzter Beschichtungen erklärt, da Poren, Splatgrenzen und Defekte den spezifischen Widerstand erhöhen. Bei einer elektrischen Flächenleistung von $P_A = 5 \text{ W/cm}^2$ wurde die Beschichtung bei einem Dauerversuch über eine Zeit von $t = 120 \text{ d}$ auf $T = 425 \text{ }^\circ\text{C}$ temperiert. Anschließende Untersuchungen ergaben, dass sich Risse in der Isolationsschicht ausgebildet haben. Eine entsprechende Aufnahme im Rasterelektronenmikroskop (REM) ist in Abbildung 16b gegeben. Der Rissursprung entstammte aus der Flächengrenze zwischen der Isolationsschicht, der Heizschicht und der Umgebung. Dieser Rissursprung bestätigt die maximalen, mechanischen Spannungen in ebendiesem Punkt, der in unterstützenden Simulationen der vorherrschenden Spannungen entdeckt worden ist. Abschließend fanden Lamarre et al. [LMP+13] heraus, dass eine Al_2O_3 -Isolationsschicht von halber Schichtdicke zwar zu höheren, mittleren Spannungen in der gesamten Beschichtung, jedoch gleichzeitig zu geringeren Spannungsspitzen führt. Dies ist darin begründet, dass der Ursprung der mechanischen Spannungen im Interface zwischen den Beschichtungen liegt und diese durch unterschiedliche thermische Ausdehnung hervorgerufen werden.

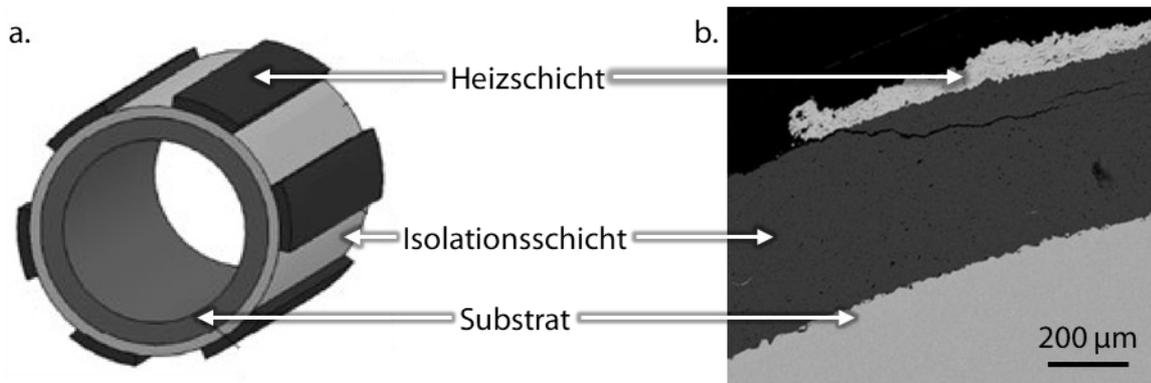


Abbildung 16: a. Schematischer Aufbau des beschichteten Rohrs; b. REM-Aufnahmen nach Heizversuchen mit Rissursprung in der Flächengrenze zwischen Isolationsschicht, Heizschicht und Umgebung [LMP+13]

In dem ausgelaufenen Patent von Tsukuda und Hara in [TH89] wird von einer plasma-gespritzten Heizschicht aus einem homogen gemischten Pulver aus NiCr und $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO}$ im Gewichtsverhältnis von $c = 8/92$ berichtet. Die jeweilige, chemische Zusammensetzung wurde nicht weiter spezifiziert. Die Schichtdicke der Heizschicht betrug $d_{\text{Heiz}} = 50 \mu\text{m}$. $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO}$ wurde ebenfalls als Isolationsschicht mit $d_{\text{Iso}} = 300 \mu\text{m}$ verwendet. Das Schichtsystem wurde mit einem zusätzlichen Haftvermittler auf einem Stahlsubstrat appliziert. Der hohe Anteil an $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO}$ in der Heizschicht wurde mit einer gesteigerten Kompatibilität zwischen Heizschicht und Isolationsschicht begründet. Bei der Elektrifizierung über zwei geklemmte Kupfer-bronzeelektroden mit einer Spannung von $U = 100 \text{ V}$ und einer Stromstärke von $I = 4 \text{ A}$ stellte sich eine Temperatur von $T = 200 \text{ }^\circ\text{C}$ ein. Dabei entspricht die Flächenleistung $P_A = 1,6 \text{ W/cm}^2$ und rechnerisch ergibt sich ein spezifischer, elektrischer Widerstand von $\rho_{\text{NiCr}} = 5 \cdot 10^{-6} \Omega\text{m}$. Dieser wurde im Patent jedoch nicht explizit ausgewiesen.

Im Patent von Cirri und Denziati in [CD08] dient Nickel als Heizschichtwerkstoff, der mit APS appliziert wird. Zur elektrischen Isolation sowohl zum Substrat als auch zur Umgebung wird jeweils eine $d_{\text{Iso}} = 100 \mu\text{m}$ dicke Al_2O_3 -Beschichtung aufgetragen. Die Ni-Heizschicht wird als eine Leiterbahn gestaltet, dessen elektrischer Widerstand über die Schichtdicke eingestellt werden kann. Haushaltsübliche Kochfelder werden als Anwendung für die patentierten Heizschichtsysteme aufgeführt, jedoch wird keine Angabe zu den mit diesem System konkret erreichbaren Temperaturen gegeben.

Michels et al. applizierten in [MHL98] Heizschichten aus NiCr20 mit Hochgeschwindigkeits-flammspritzen (HVOF) und Vakuumplasmaspritzen (VPS). Der Heizleiter wurde dabei vollflächig auf einer Fläche der Breite $w = 50,8 \text{ mm}$ und der Länge $l = 20,0 \text{ mm}$ mit Schichtdicken im Bereich von $d_{\text{Heiz}} = 50 \dots 280 \mu\text{m}$ aufgebracht. Die elektrische Kontaktierung erfolgte durch geklemmte Kupferkontakte über die gesamte Breite der Fläche. Bei Untersuchungen der maximalen Belastbarkeit der Heizschichten wurde beobachtet, dass die VPS-gespritzte NiCr-Beschichtung mit $d_{\text{Heiz}} = 150 \mu\text{m}$ erst bei einer Flächenleistung von $P_A = 1,72 \text{ kW/cm}^2$ versagte. Die HVOF-gespritzte NiCr-Beschichtung mit $d_{\text{Heiz}} = 280 \mu\text{m}$ versagte bereits bei $P_A = 1,06 \text{ kW/cm}^2$. Dabei betragen die maximal erreichten Temperaturen $T_{\text{max, VPS, NiCr}} = 567 \text{ }^\circ\text{C}$ und $T_{\text{max, HVOF, NiCr}} = 564 \text{ }^\circ\text{C}$ [MHL98]. Damit erreichten Michels et al. durch die Wahl anderer Beschichtungsverfahren und Werkstoffe höhere, maximale Flächenleistungen, jedoch geringere maximale Temperaturen als Younis et al. Sie führten in [YDL97]

vergleichbare Untersuchungen an APS-gespritzten Ni- und Mo-Heizschichten durch. Dabei wurden höhere Temperaturen der Heizschicht aus APS-gespritztem Mo von bis zu $T_{\max, \text{APS, Mo}} = 725 \text{ °C}$ verzeichnet. Wie in Abbildung 17 zu sehen ist, war der beobachtete Versagensmechanismus bei allen Proben eine Delamination des metallischen Heizleiters von der darunterliegenden keramischen Isolationsschicht aus Al_2O_3 oder MgO . Dies wird auf hohe, thermisch induzierte Spannungen im Interface sowie eine grundlegend schwache Haftung metallischer Beschichtungen auf Keramik zurückgeführt.

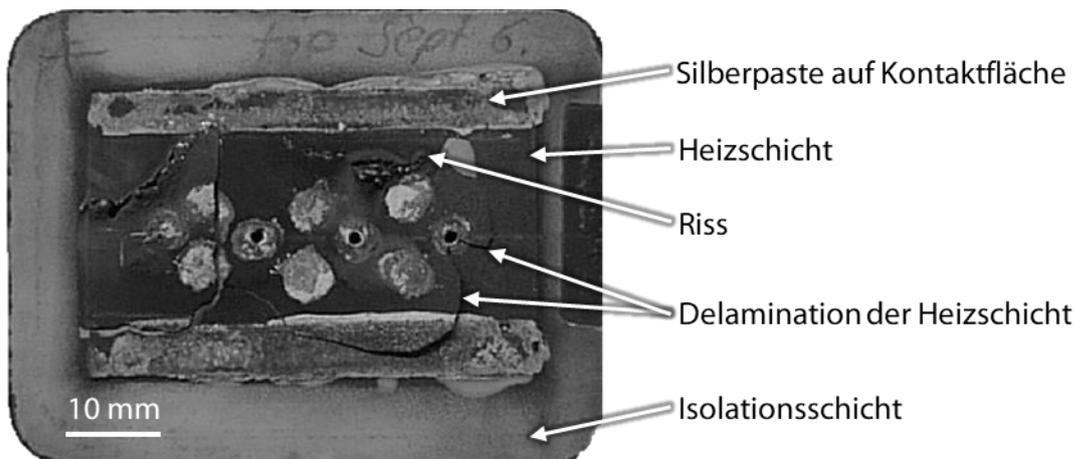


Abbildung 17: Draufsicht auf HVOF-gespritzte, defekte Heizschicht aus NiCr20 mit Rissen und Delamination der Heizschicht von der Al_2O_3 -Isolationsschicht [MHL98]

Weitere Untersuchungen mit Nickel und seinen Legierungen NiAl5 sowie NiCr20 als Heizschichtwerkstoff wurden von Prudenziati et al. in [PCB06] durchgeführt. Für die Temperierung von Heißkanaldüsen für das Kunststoffspritzgießen wurden Heizmäander auf rohrförmigen Substraten appliziert. Als elektrische Isolation kam Al_2O_3 zum Einsatz und das gesamte Schichtsystem wurde mit APS hergestellt. Unter den drei untersuchten Metallen wurde Ni als die beste Werkstoffvariante ernannt, da damit homogenere Beschichtungen hergestellt werden konnten. Bei NiCr20 und NiAl5 wurden demgegenüber eine inhomogene Phasenverteilung zugesprochen. Auf die tatsächliche Phasenverteilung und die Phasen, die in der Beschichtung oder bereits in dem Spritzzusatzwerkstoff vorhanden waren, wird nicht näher eingegangen. Die Heizmäander wurden mit einer Schichtdicke von $d_{\text{Heiz}} = 30 \text{ }\mu\text{m}$ aufgetragen und wiesen im Fall von Ni einen spezifischen Widerstand von $\rho_{\text{Ni}} = 2,25 \cdot 10^{-7} \text{ }\Omega\text{m}$ auf [Pru08]. Beim Aufheizen von Raumtemperatur bis $T_1 = 300 \text{ °C}$ wurde eine Heizrate von $\dot{T}_1 \approx 10 \text{ K/s}$ und bis $T_2 = 600 \text{ °C}$

von $\dot{T}_2 \approx 4 \text{ K/s}$ verzeichnet [PCB06]. Für die NiCr20-Beschichtung wird in [PG08] ein spezifischer Widerstand in der Größenordnung von $\rho_{\text{NiCr}} = 4 \cdot 10^{-6} \Omega\text{m}$ berichtet. Über den temperaturabhängigen Widerstand des metallischen Heizleiters wurde die Temperatur anhand von Widerstandsberechnungen aus angelegter Spannung U und fließendem Strom I bestimmt. Die elektrische Kontaktierung erfolgte über zwei aufgespreste Kupferspitzen mit einem punktförmigen Kontakt. Die gespritzten Heizleiter zeigten ein dominantes Fehlerbild: Kurzschlüsse durch die Isolationsschicht, und wurden von Prudenziati in [Pru08] detaillierter beschrieben. Die Kurzschlüsse entstammen von Hotspots, die durch eine ungleichmäßige Beschichtung hervorgerufen werden. Dabei weichen die tatsächliche, chemische Zusammensetzung oder die Schichtdicke lokal ab. Dadurch entsteht lokal ein abweichender, elektrischer Widerstand in der Beschichtung und durch Joulsche Erwärmung wird eine Überhitzung an den Stellen hervorgerufen. Die Überhitzung führt zu einer Reaktion zwischen der Al_2O_3 -Beschichtung und der NiCr-Beschichtung, sodass eine Reaktionsschicht aus Al, Cr und O auf der Al_2O_3 -Beschichtung sowie darauf liegende NiCr-Tropfen beobachtet wurden. Folglich wird die Isolationsschichtdicke reduziert, bis ein Kurzschluss durch die geschwächte Isolationsschicht vorkommt.

Um Ungleichmäßigkeiten in der relativ dünnen TS-Beschichtung zu reduzieren, variierten Killinger et al. in [KG06] bei der Applikation einer NiCr20-Beschichtung die Bahnführung des HVOF- oder APS-Brenners. Da die Schichteigenschaften von den einzelnen Splats innerhalb der Beschichtung abhängen und die Ausbildung der Splats neben den Prozessparametern der Spritzanlage auch von der Substrattemperatur abhängt, wurde ebendiese geändert. Durch eine angepasste Bahnführung wurde die maximale Temperaturdifferenz auf der Substratoberfläche im Vergleich zu einer herkömmlichen Bahnführung von $\Delta T_{\text{konv}} = 200 \text{ K}$ auf $\Delta T_{\text{neu}} = 90 \text{ K}$ reduziert. Dadurch wurde die Streuung bei der Ausbildung der Splats reduziert und in einer Thermografieaufnahme der elektrifizierten Heizschicht ergab sich eine deutlich gleichmäßigere Temperaturverteilung ohne Hotspots. Die Schichtdicke der applizierten NiCr20-Heizmäander betrug dabei $d_{\text{Heiz}} = 30 \dots 50 \mu\text{m}$ und wurde sowohl mit einer groben Pulverfraktion von $D_{\text{grob}} = -45 + 22,5 \mu\text{m}$ als auch mit einer feinen Pulverfraktion von $D_{\text{fein}} = -25 + 5 \mu\text{m}$ hergestellt. Dabei wurden die elektrischen, spezifischen Widerstände $\rho_{\text{grob}} = 2,6 \cdot 10^{-6} \Omega\text{m}$ und $\rho_{\text{fein}} = 3,15 \cdot 10^{-6} \Omega\text{m}$ gemessen. Der höhere, spezifische Widerstand der Beschichtung aus feinem Pulver wird durch einen höheren Volumenanteil an Oxiden mit $\phi_{\text{fein}} = 25 \%$ gegenüber

$\varphi_{\text{grob}} = 9\%$ erreicht. Die verstärkte Oxidation findet bei dem feinen Pulver aufgrund der höheren, spezifischen Oberfläche des Pulvers statt.

Während die Geometrie der bisher genannten Heizmäander mit Hilfe von Maskierungen im TS-Prozess hergestellt worden sind, verwenden Tong et al. in [TLC+04] einen ultrakurz gepulsten Laser zur Strukturierung vollflächig applizierter Heizschichten. Dadurch werden Mäanderspurbreiten von $B = 100\ \mu\text{m}$ mit einem Abstand zueinander von $B_{\text{Abstand}} = 50\ \mu\text{m}$ ermöglicht. Bei einer feineren Laserstrukturierung delaminiert die Beschichtung. Die mit APS hergestellten NiCr20-Heizschichten wiesen einen spezifischen Widerstand von $\rho_{\text{NiCr20}} = 4,1 \cdot 10^{-6}\ \Omega\text{m}$ und eine Schichtdicke von $d_{\text{Heiz}} = 25 \dots 50\ \mu\text{m}$ auf. Bei Heizversuchen wurden maximale Temperaturen von $T_{\text{max}} \approx 500\ \text{°C}$ verzeichnet, bevor sich Risse innerhalb der Al_2O_3 -Isolationsschicht bildeten. Diese Risse entstammten der Grenzfläche zwischen der Heizschicht, der Isolationsschicht und der Umgebung. Diese Beobachtungen decken sich mit den von Lamarre et al. in [LMP+13] und werden ebenfalls auf thermische Spannungen zurückgeführt. Die Wärmeausdehnungskoeffizienten von NiCr20 und Al_2O_3 in diesen Untersuchungen betragen $\alpha_n = 14 \cdot 10^{-6}\ \text{K}^{-1}$ und $\alpha_a = 8 \cdot 10^{-6}\ \text{K}^{-1}$. Aufgrund der geschilderten Beobachtungen widerstehen die Werkstoffe diesem Unterschied der Wärmeausdehnung bei Temperaturen unterhalb $T = 500\ \text{°C}$.

Zusätzlich zur Entwicklung von Heizschichten unter Betrachtung der maximal möglichen Einsatztemperatur wird auch die Anwendung zur Enteisung von Komponenten, die in kalten und feuchten Umgebungen eingesetzt werden, erforscht. Darunter zählen Pipelines und Rotorblätter von Helikoptern oder Windenergieanlagen. Letztere werden von Lopera-Valle und McDonald in [LM15] adressiert und die Anwendungstemperaturen befinden sich dabei im Bereich von $-25\ \text{°C} \leq T \leq +23\ \text{°C}$. In diesem Temperaturbereich werden keine signifikanten thermischen Spannungen aufgrund unterschiedlicher Wärmeausdehnungskoeffizienten einzelner Lagen innerhalb der Schichtsysteme aufgebaut. Die Herausforderung bei der Schichtentwicklung liegt darin, dass faserverstärkter Kunststoff als Strukturwerkstoff eingesetzt wird und durch den TS-Prozess nicht beschädigt werden darf.

Keramische Heizschichten

Thermisch gespritzte Heizschichten auf keramischer Basis wurden bereits in den 70er Jahren patentiert. Zum einen ist das Patent von Button in [But71] zu nennen. Darin werden Keramiken

mit Perovskit-ähnlicher Kristallstruktur als APS-gespritzte Heizschicht eingesetzt. Eine Perovskit-ähnliche Struktur wird in der Form ABO_3 angegeben. Dabei entspricht „A“ den Ionen in den Ecken der Einheitszelle und sind entweder seltene Erden oder Alkalimetalle. „B“ sind Ionen von Übergangsmetallen im Zentrum der Einheitszelle und „O“ steht für Sauerstoff, der auf den Flächen der Einheitszelle angesiedelt ist [HSF13]. Button mischte zwei derartige Oxide und erhielt Werkstoffe, deren spezifischer Widerstand über den betrachteten Temperaturbereich von $25\text{ °C} \leq T \leq 600\text{ °C}$ nahezu konstant war. Beispielhaft wird das Mischoxid $La_{0,6}Sr_{0,4}CoO_3$ aufgeführt, welches für die Anwendung in Elektrokochfeldern entwickelt wurde. Die Heizschichten wurden mit einer Schichtdicke von $d_{\text{Heiz}} = 10\text{ }\mu\text{m}$ auf Substraten aus Yttriumoxid stabilisiertem Zirkonoxid (YSZ) appliziert.

Im Patent von Quirk in [Qui74] werden flammgespritzte Ferritkeramiken auf Basis von Fe_2O_3 als Heizschichten eingesetzt. Dabei besitzt die Heizschicht eine bevorzugte Schichtdicke von $d_{\text{Heiz}} = 150\text{ }\mu\text{m}$ und die darunterliegende Al_2O_3 -Isolationsschicht mindestens $d_{\text{Iso}} = 250\text{ }\mu\text{m}$. Die elektrische Kontaktierung erfolgt über eine Klemmung auf ebenfalls flammgespritzten Kontaktstreifen aus Kupfer. Quirk nennt insbesondere den negativen Temperaturkoeffizienten (NTC) des spezifischen Widerstands der Ferritkeramik als Vorteil dieser Werkstoffgruppe. Dies bedeutet, dass der Widerstand mit steigender Temperatur sinkt. Wenn also die Temperatur der Heizschicht steigt, steigt bei konstant anliegender Spannung die fließende Stromstärke. Durch eine im Stromkreis eingebaute Sicherung dient das NTC-Verhalten als eigener Schutzmechanismus vor Überhitzung. Als weiterer Vorteil des NTC-Verhaltens wird eine Selbstregulierung der Temperaturverteilung genannt. Da der Widerstand bei geringer Temperatur höher ist und in der gesamten Beschichtung die gleiche Stromstärke fließt, erfahren die kälteren Bereiche der Beschichtung gemäß des Leistungsgesetzes eine höhere, elektrische Leistung. Dadurch werden kältere Bereiche stärker aufgeheizt, sodass folglich eine homogenere Temperaturverteilung erreicht wird.

Ein Patent von Abbott et al. in [AMC+04] handelt von APS-gespritzten Heizschichten aus unterschiedlichen Werkstoffen aus den Gruppen der Carbide, Boride, Silizide und Oxide, insofern der Werkstoff elektrisch leitend ist. Konkret werden SiC , $MoSi_2$, $LaCrO_4$, ZrB_2 und TiB_2 als bevorzugte Wahl genannt. Um den elektrischen Widerstand der Heizschicht einzustellen, wird dem elektrisch leitenden Werkstoff vor dem Beschichtungsprozess Al_2O_3 zugemischt. Als

Isolationswerkstoffe werden Al_2O_3 oder ZrO_2 aufgeführt. Aufgrund der Größe der genannten Werkstoffpalette werden jedoch keine Angaben zu Details einzelner Schichtsystemen gemacht.

Der Werkstoff MoSi_2 wurde in [YZL+20] als Basis für ihre Heizschichtsysteme aufgegriffen. Wie auch in [AMC+04] wurde Al_2O_3 zugemischt, um den elektrischen Widerstand der resultierenden Beschichtung einstellen zu können. Zusätzlich wurde dem keramischen Mischpulver in geringen Mengen NiCr20 zugegeben. Dadurch wurde eine signifikante Reduzierung der Oxidationsgeschwindigkeit im Einsatz oberhalb von $T = 370\text{ °C}$ erreicht. Ebenfalls wurde der irreversible Anstieg des elektrischen Widerstands der Beschichtung nach Heizversuchen bis $T = 320\text{ °C}$ reduziert. Die Heizversuche wurden zyklisch mit einer Heizzeit von $t_H = 10\text{ h}$ je Zyklus durchgeführt. Der Widerstandsanstieg wird auf eine Mikrorissbildung innerhalb der Heizschicht, die auf thermisch induzierte Spannungen beruht, zurückgeführt. Diese Spannungen werden durch die Zugabe des duktileren NiCr von der Beschichtung besser aufgenommen, sodass die Mikrorissbildung durch NiCr-Zugabe abnimmt. Während der spezifische, elektrische Widerstand im gespritzten Zustand $\rho_{\text{Heiz},1} = 1,75 \cdot 10^{-5}\ \Omega\text{m}$ betrug, stieg dieser nach vier Thermozyklen auf $\rho_{\text{Heiz},2} = 2,75 \cdot 10^{-5}\ \Omega\text{m}$ an.

Das Mischpulver mit Al_2O_3 und einem elektrisch leitfähigen Werkstoff wurden verwendet, um den elektrischen Widerstand von Heizschichten einzustellen. So nutze auch Hyllberg in seinen Patenten in [Hyl95, Hyl99] ein Mischpulver aus Al_2O_3 und TiO_2 für seine plasmagespritzten Heizschichten, die auf Heizrollen appliziert worden sind. Dabei wurden mit $c_1 = 87/13$ und $c_2 = 60/40$ zwei verschiedene Gewichtsverhältnisse der beiden Keramiken verwendet und eine Schichtdicke von $d_{\text{Heiz}} = 125\dots250\ \mu\text{m}$ eingestellt. Hyllberg berichtet, dass lokale Unterschiede in der Schichtdicke der Heizschicht einen signifikanten Einfluss auf die Temperaturverteilung haben. Demgegenüber seien lokale Schwankungen der chemischen Zusammensetzung dieser Mischkeramik in ihrem Einfluss vernachlässigbar. Wie bereits in [Qui74] erwähnt, wird auch hier der Vorteil einer Selbstregulierung der Temperaturverteilung aufgrund des NTC-Verhaltens des Titanoxids aufgeführt.

Auch aktuellere Untersuchungen, die thermisch gespritzte Heizschichten adressieren, betrachten TiO_2 als potentiellen Werkstoffkandidaten. Demnach untersuchten Floristán et al. in [FFK+10] mit APS gespritzte Beschichtungen aus TiO_2 auf einem Glaskeramiksubstrat und verglichen diese mit einer NiCrAlY-Beschichtung. Für die NiCrAlY-Beschichtung wurde eine

Zwischenschicht aus Al_2O_3 verwendet. Der spezifische, elektrische Widerstand der TiO_2 -Beschichtungen erreichte $10^{-3} \Omega\text{m} \leq \rho_{\text{TiO}_2} \leq 10^{-2} \Omega\text{m}$, während der von NiCrAlY mit $\rho_{\text{NiCrAlY}} = 2 \cdot 10^{-5} \Omega\text{m}$ deutlich geringer ausfiel. Dabei decken sich die Angaben zum Widerstand der TiO_2 -Beschichtung mit denen von gesintertem Titansuboxid in [GK83]. Die APS-Prozessparameter H_2 -Fluss \dot{V}_{H_2} im Plasmagas und Spritzabstand s wiesen einen signifikanten Einfluss auf den in der TiO_2 -Beschichtung erzielten Widerstand auf. Dabei führt ein höherer H_2 -Anteil im Plasmagas zu verstärkter Reduktion des Titanoxids. Mit steigendem Spritzabstand nimmt jedoch die Oxidation der Spritzpartikel zu, sodass weniger substöchiometrische Titanoxide, die die elektrische Leitfähigkeit begründen, entstehen. Nicht betrachtet wurde der gesamte Energieeintrag im Plasmagenerator, der zusätzlich durch die Stromstärke I beeinflusst wird.

Ein weiterer Aspekt der Untersuchungen in [FFK+10] war die thermomechanische Kompatibilität der beiden Beschichtungen mit dem Glaskeramiks substrat. Dabei wurde die Bohrlochmethode eingesetzt, um die Eigenspannungen in Dickenrichtung der Beschichtung zu bestimmen. Bei der Bohrlochmethode wird in vordefinierten Inkrementen von wenigen Mikrometern eine Bohrung durchgeführt. Die aus Relaxation der Eigenspannungen resultierende Verformung wird über Bildkorrelation bestimmt. Die Eigenspannungen im TiO_2 waren deutlich geringer als die in der metallischen Beschichtung. Insbesondere im Interface zwischen der thermisch gespritzten, keramischen Beschichtung und dem Substrat waren die mechanischen Spannungen nahezu $\sigma_{\text{TiO}_2} \approx 0 \text{ MPa}$, wohingegen die im Fall der metallischen Beschichtung auf Al_2O_3 bei rund $\sigma_{\text{NiCrAlY}} \approx 35 \text{ MPa}$ lagen. Dies wird auf die unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten (WAK) zurückgeführt. Der WAK der metallischen Beschichtung lag etwa eine Größenordnung über dem des Glaskeramiks substrats und war doppelt so hoch wie der von Al_2O_3 . Die TiO_2 -Beschichtung zeigte einen WAK, der sehr ähnlich zu dem des Al_2O_3 war.

Die elektrische Leitfähigkeit von TiO_2 beruht auf Sauerstoffvakanzten, die in der Herstellung des Ausgangspulvers oder im TS-Prozess ausgebildet werden. Die Sauerstoffvakanzten im TiO_2 heilen durch Oxidation aus, sodass der Widerstand der Beschichtung ansteigt. An Luft beginnt die Oxidation von thermisch gespritzten TiO_2 -Beschichtungen bereits ab $T = 300 \text{ °C}$ wie in [STB+11] mit Thermogravimetrie und Differentialthermoanalysen berichtet wird. Um die Rückoxidation zu reduzieren, wurde erfolgreich Cr_2O_3 zum TiO_2 -Pulver gemischt. Durch die

Ergänzung von bis zu 20 Gew.-% Cr_2O_3 wurde die Rückoxidation der Suboxide signifikant reduziert, sodass von einer längeren Lebensdauer als Heizschicht ausgegangen werden kann.

In [STB+11] wurden ebenfalls Heizversuche mit APS-gespritzten $\text{TiO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Beschichtungen durchgeführt. Dabei kamen eine Stahlwalze, eine Spinell-Isolationsschicht mit $d_{\text{Iso}} = 200 \mu\text{m}$ und eine Heizschichtdicke von $d_{\text{Heiz}} = 200 \mu\text{m}$ zum Einsatz. Die Stromspeisung erfolgte über geklemmte Kupferringe an den Enden der Walze mit Gleichstrom. Die Walze wurde in 100 Zyklen á 10 h von Raumtemperatur auf $T_{\text{max}} = 300 \text{ }^\circ\text{C}$ aufgeheizt. Der Fokus lag hier nicht auf schnellen Temperaturwechseln, sodass eine Heizrate von wenigen Kelvin pro Minute ablesbar ist. Durch die Ergänzung von Cr_2O_3 wurde der spezifische Widerstand der TiO_2 -Beschichtung (Index T) von $\rho_{\text{T}} = 4 \cdot 10^{-4} \Omega\text{m}$ auf $\rho_{\text{TC}} = 4 \cdot 10^{-3} \Omega\text{m}$ für die $\text{TiO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Beschichtung (Index TC) erhöht. Der erhöhte Widerstand wird vorteilhaft gesehen, da komplizierte Geometrien der Heizschicht wie z.B. Heizmäander nicht notwendig sind, um einen für die Anwendung notwendigen Gesamtwiderstand der Heizschicht zu erreichen.

Bobzin et al. forschten in [BÖK+19] an der Temperaturverteilung von APS-Beschichtungen aus $\text{TiO}_x/\text{Cr}_2\text{O}_3$. Dabei entdeckten sie die in Abbildung 18 gezeigten, sogenannte Hotspots, die in Form von Linien senkrecht zur Stromflussrichtung erkennbar sind. Durch Simulationen der sich einstellenden Temperaturverteilung in elektrifizierten Beschichtungen mit der Schichtdicke $d_{\text{Heiz}} = 400 \mu\text{m}$, führten sie dieses Phänomen auf Risse in der Beschichtung zurück. Dabei wird vermutet, dass Eigenspannungen, die sich beim Schichtaufbau während des TS-Prozesses bilden, Ursprung für die beobachteten Risse sind. Da die Eigenspannungen mit steigender Schichtdicke zunehmen [Dav04], wird vermutet, dass die Temperaturverteilung bei einer dünneren Beschichtung aufgrund einer geringeren Zahl an Rissen gleichmäßiger ausfällt.

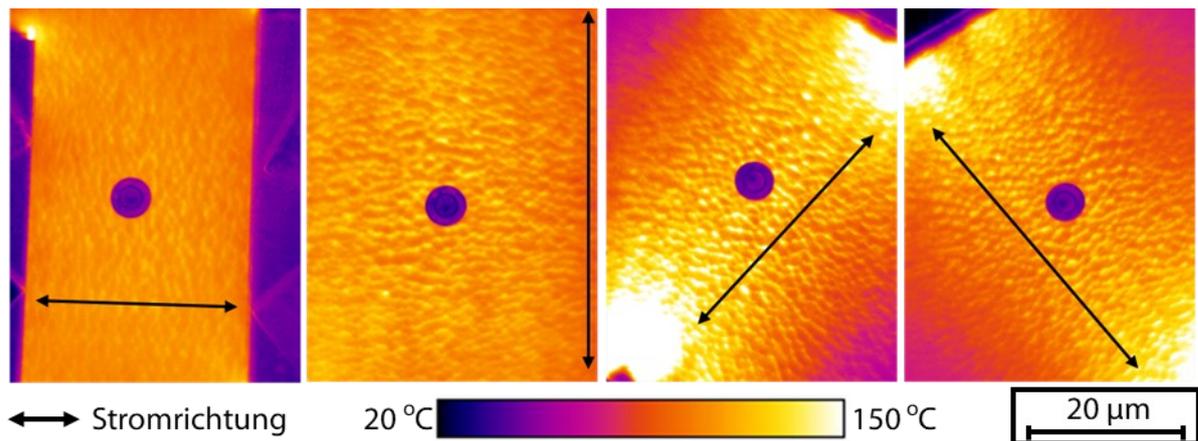


Abbildung 18: Hotspots senkrecht zur Stromrichtung [BÖK+19]

In Tabelle 1 ist die genannte Literatur zusammengefasst. Obwohl thermisch gespritzte Heizschichten in der Forschung keine Neuheit darstellen, ist deren Einsatzmöglichkeit im Kunststoffspritzgießen noch wenig erforscht. Lediglich in [Dec12] und [Ble16] wurden thermisch gespritzte Heizschichten in einer Kunststoffspritzgießmaschine bis zu einer Temperatur von $T = 120\text{ °C}$ zur Abformung von Formteilen eingesetzt. Die darin verwendete Heizschicht war metallisch, sodass das konkrete Potential eines Schichtsystems mit einer keramischen Heizschicht für das Kunststoffspritzgießen noch ungeklärt ist.

Tabelle 1: Überblick der Literatur zu thermisch gespritzten Heizrandsystemen

Quelle	Verfahren	Heizschicht	Isolation	Anmerkungen
[AMC+04]	APS	TiB ₂ , SiC, MoSi ₂ , ZrB ₂	Al ₂ O ₃	Patent für Heizrohre
[Ble16]	FS	NiCr	Al ₂ O ₃	Fokus auf abformbare Oberflächenbeschaffenheiten auf Formteile
[BÖK+19]	APS	TiO ₂ /Cr ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Eigenspannungsbedingte Mikrorisse verursachen Hotspots
[But71]	APS	La _{0,6} Sr _{0,4} CoO ₃	-	Patent für elektrifizierbare Keramikpfannen
[CD08]	APS	Ni	Al ₂ O ₃	Patent für Kochfelder
[Dec12]	FS	NiCr	Al ₂ O ₃	Im Kunststoffspritzgießen bis T = 120 °C getestet
[FFK+10]	APS	TiO ₂ , NiCrAlY	Al ₂ O ₃	Eigenspannungen im Interface mit TiO ₂ geringer als mit NiCrAlY
[FPW95]	LDS, FS	Zn	Al ₂ O ₃	Aufgespritztes Thermoelement zur Temperaturregelung
[Hy195, Hy199]	APS	TiO ₂ /Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Patent für Heizwalzen
[KG06]	HVOF, APS	NiCr20	Al ₂ O ₃	Anpassung der Bahnführung für homogenere Substrattemperatur
[LM15]	FS	NiCr	-	Enteisung von Rotorblättern aus faserverstärkten Kunststoffen

Tabelle 1 fortlaufend

Quelle	Verfahren	Heizschicht	Isolation	Anmerkungen
[LMP+13]	FS, APS	FeCrAl	Al ₂ O ₃	Rissbildung entstammt der Flächengrenze Isolationsschicht – Heizschicht - Umgebung
[PCB06, Pru08, PG08]	APS	Ni, NiAl5, NiCr20	Al ₂ O ₃	Hotspots aufgrund von Ungleichmäßigkeiten in der Heizschicht; Anwendung in Heißkanaläusen im Kunststoffspritzgießen
[Qui74]	FS	Fe ₂ O ₃ -Basis	Al ₂ O ₃	Patent für beheizte Wassertanks
[STB+11]	APS, HVOF	TiO ₂ , TiO ₂ /Cr ₂ O ₃	MgAl ₂ O ₄	Zugabe von Cr ₂ O ₃ retardiert Rückoxidation von Titansuboxiden
[TH89]	APS	NiCr/ Al ₂ O ₃ · MgO	Al ₂ O ₃ · MgO	Patent für Vakuumkessel
[TLC+04]	APS	NiCr20	Al ₂ O ₃	Strukturierung der Heizschicht mit Laserablation
[YDL97, MHL98]	APS, HVOF, VPS	Ni, Mo, NiCr	Al ₂ O ₃ , MgO	Delamination der metallischen Heizschicht bei hohen Temperaturen
[YZL+20]	APS	MoSi ₂ /Al ₂ O ₃	MgAl ₂ O ₄	Zugabe von NiCr zur Heizschicht zur Steigerung der Duktilität

Da sich TiO_2 und Cr_2O_3 unter den meist verwendeten Werkstoffen im TS befinden und in der Literatur bereits das grundlegende Potential für TS-Heizschichten aus diesen Werkstoffen herausgestellt wurde, wird folgend näher auf diese Werkstoffe und deren Eigenschaften eingegangen. Die Bandlücke für Titanoxid in der Form TiO_2 wird in der Literatur mit in einem Bereich von $E_B = 3,0 \text{ eV}$ [PCM77] bis $E_B = 3,4 \text{ eV}$ [DSP06] angegeben. Somit gilt TiO_2 als elektrischer Isolator. Durch Sauerstoffvakanzanzen, die bei Titanoxid in der Form von TiO_x mit $1,55 \leq x \leq 1,95$ dargestellt werden, wird aus dem elektrischen Isolator ein Halbleiter. Innerhalb dieser Spanne für den Sauerstoffanteil wird in [Hay81] von Änderungen des spezifischen, elektrischen Widerstands von über drei Größenordnungen berichtet. Bei Untersuchungen an gesinterten Titansuboxiden in [LW13] wird von einer verringerten Bandlücke im Bereich $0,01 \text{ eV} \leq E_B \leq 1,67 \text{ eV}$ berichtet. Dabei wurde ebenfalls bestätigt, dass sich der elektrische Widerstand bei steigender Temperatur gemäß der Arrhenius-Gleichung verringert. Das NTC-Verhalten von TiO_x beruht dabei auf einer sich mit steigender Temperatur schrumpfenden Bandlücke, wie sie in [Var67] für Halbleiter berichtet wird.

Die Darstellungsform von Titansuboxiden mit der chemischen Formel TiO_x wird in der Literatur, insbesondere bei thermisch gespritzten Beschichtungen, nicht konsequent umgesetzt. In den meisten Fällen wird von TiO_2 -Beschichtungen gesprochen, jedoch wird im Bericht erwähnt, dass eine Reduktion des Spritzzusatzwerkstoffs im TS-Prozess abläuft. Aufgrund der starken Temperatureinwirkung auf die Spritzzusatzwerkstoffe kann davon ausgegangen werden, dass bei thermisch gespritzten Titanoxidbeschichtungen immer Suboxide in dem System entstehen. Ein simpler Indikator für das Vorhandensein von Titansuboxiden ist die Farbe der Beschichtung. Stöchiometrisches TiO_2 ist weiß, während substöchiometrisches TiO_x mit sinkendem Sauerstoffanteil stetig dunkler bis hin zu schwarz wird [BMF+03, BMF+06].

Die Kombination von TiO_2 und Cr_2O_3 als thermisch gespritzte, elektrisch leitende Beschichtung wurde von Dresdener Forschern um Berger in [BSS+09, BTS+14, Ber04, TBT+11, TBT+10] ausgiebig untersucht. Dabei beziehen sie sich auf eine in [ASM59] entdeckte homologe Reihe im System Ti-Cr-O. Die Phasen der homologen Reihe des ternären Systems werden als Andersson-Phasen bezeichnet und in der Form $\text{Cr}_2\text{Ti}_{n-2}\text{O}_{2n-1}$ dargestellt. Die Andersson-Phasen sind isomorph zu den Titansuboxiden der Form $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$, die als Magnéli-Phasen bezeichnet werden. In beiden Fällen ist n eine ganze, natürliche Zahl im Bereich $4 \leq n \leq 10$. Die Untersuchungen der Dresdener sind auf vorlegierte Mischungen aus TiO_2 und Cr_2O_3 mit den

Gewichtsverhältnissen von $c_1 = 90/10$ bzw. $c_2 = 80/20$ fokussiert, da diese Mischungen gemäß des binären Phasendiagramms nach [SHK78] einen homogenen Mischkristall aus TiO_2 und $\text{Cr}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ausbilden. Bei sinkender Temperatur entmischt sich dieser in die verschiedenen Phasen der homologen Reihe $\text{Cr}_2\text{Ti}_{n-2}\text{O}_{2n-1}$ in Abhängigkeit des konkreten, lokalen Mischungsverhältnisses.

In [TBT+11, TBT+10] wurden Einflussgrößen des TS-Prozesses auf den spezifischen Widerstand von $\text{TiO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Beschichtungen betrachtet. Dabei wurde qualitativ herausgefunden, dass beim APS der H_2 -Fluss \dot{V}_{H_2} als sekundäre Komponente im Plasmagas neben Argon den vermutlich größten Einfluss aufweist. Dies wurde auf die reduzierende Wirkung von H_2 zurückgeführt. Die Angaben zum spezifischen Widerstand sind in der Größenordnung von $\rho_{\text{TiO}_2} = 2 \Omega\text{m}$ und sind damit deutlich höher als bei vergleichbaren Beschichtungen in der Literatur. Dies ist jedoch in der Anisotropie des spezifischen Widerstands innerhalb einer TS-Beschichtung begründet, da Trache et al. den Widerstand in Dickenrichtung und nicht innerhalb der Schichtebene bestimmt haben. Die Anisotropie kann gemäß den Untersuchungen von Sharma et al. bei TiO_2 -Beschichtungen einen Faktor von bis zu 10^5 erreichen [SGS05, SGS+06]. Dies hängt damit zusammen, dass in Dickenrichtung relativ gesehen mehr Splatgrenzen, die einen Widerstand für die Elektronenbewegung darstellen, vorherrschen. Zusätzlich wirkt die Reduktion des TiO_2 im Plasmastrahl von außen auf die Partikel ein, sodass eine ungleichmäßige Ausbildung von Suboxiden innerhalb einzelner Splats auftritt.

2.3 Fazit zum Stand der Technik und Forschungsziel

Die Temperaturführung in der Kunststoffverarbeitung ist ein wesentlicher Faktor für die Formteilqualität sowie die Wirtschaftlichkeit des Prozesses. Daraus ergibt sich die Motivation immer bessere und effizientere Systeme zur Temperierung zu entwickeln. Nach aktuellem Stand der Technik existieren bereits mehrere Temperiersysteme für das Kunststoffspritzgießen. Diese sind im Wesentlichen fluidbasierte Systeme oder oberflächenerwärmende Systeme mittels Induktion oder Laserstrahl. Während fluidbasierte Systeme aufgrund der hohen thermischen Masse der Formwerkzeuge verhältnismäßig träge sind, ist eine Temperaturänderung auch im geschlossenen Werkzeug möglich. Bei der Induktions- oder der Laserstrahlerwärmung werden an der Kavitätsoberfläche schnelle Temperaturanstiege erreicht, jedoch ist

dies nur im geöffneten Werkzeug mit Hilfe eines zusätzlichen Handling-Schritts im Prozesszyklus möglich. Daraus ergibt sich der Forschungsbedarf für ein variothermes Temperiersystem, das hochdynamische Temperaturänderungen ermöglicht, und dabei zu jeder Zeit während des bestehenden Prozesszyklus‘ angesteuert werden kann.

Als mögliche Lösung werden Schichtheizelemente betrachtet. Diese werden direkt auf die Kavitätsoberfläche aufgebracht. Aufgrund einer deutlich geringeren thermischen Masse als das Formwerkzeug sind hochdynamische Temperaturwechsel möglich. Dabei kommen Dünnschichttechnologien wie CVD und PVD zum Einsatz. Diese Beschichtungstechnologien erfolgen in Kammerprozessen und sind daher für Einzelteilanfertigungen, wie dies bei Formwerkzeugen für das Kunststoffspritzgießen der Fall ist, eher kostenintensiv. TS bietet eine kostengünstigere Beschichtungsalternative. Metallische TS-Heizschichten wurden bereits für die Verwendung im Kunststoffspritzgießen in [Dec12] für Temperaturen bis $T = 120\text{ °C}$ untersucht. Beim Einsatz von Mehrlagenschichtsystemen zur Oberflächentemperierung ist die gewählte Werkstoffkombination für Heizschicht und Isolationsschichten von großer Bedeutung. Durch unterschiedliche WAK werden bei den in der Anwendung auftretenden Temperaturwechseln mechanische Spannungen induziert, die zu einem Thermoschock führen können. Keramische Heizschichten weisen einen WAK auf, der näher an dem der keramischen Isolationsschichten liegt, sodass die resultierenden, mechanischen Spannungen geringer ausfallen.

Unter den keramischen Werkstoffen finden Titansuboxide wiederholt Anwendung als elektrisch leitfähige Beschichtung. Dies hängt damit zusammen, dass sich der Widerstand von TiO_x in Abhängigkeit des Sauerstoffanteils in einem großen Spektrum befindet. In TiO_x heilen die Sauerstoffvakanz im Einsatz an Luft ab etwa $T = 300\text{ °C}$ aus, sodass der Widerstand irreversibel ansteigt. Wenn das TiO_x vollständig zu TiO_2 oxidiert, ist es ein elektrischer Isolator. Durch Zugabe von Cr_2O_3 werden Andersson-Phasen $\text{Cr}_2\text{Ti}_{n-2}\text{O}_{2n-1}$ gebildet. Diese verhindern eine weitere Sauerstoffaufnahme und halten gleichzeitig die elektrische Leitfähigkeit des keramischen Halbleiters aufrecht. Damit stellt die Mischkeramik $\text{TiO}_x/\text{Cr}_2\text{O}_3$ einen potentiellen Heizschichtwerkstoff für den Einsatz im Kunststoffspritzgießen dar. $\text{TiO}_x/\text{Cr}_2\text{O}_3$ wurde bisher jedoch nicht ausreichend im Hinblick auf diese Anwendung qualifiziert. Daraus ergeben sich die folgenden Fragestellungen:

- Wie kann prozesstechnisch der elektrische Widerstand einer $\text{TiO}_x/\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Heizschicht in akzeptablen Grenzen reproduzierbar eingestellt werden?
- Sind mit einer $\text{TiO}_x/\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Heizschicht eine homogene Temperaturverteilung und dauerhaft hohe Heizraten erzielbar?
- Besitzt ein TS-Schichtsystem auf Basis einer $\text{TiO}_x/\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Heizschicht eine ausreichende Beständigkeit gegenüber dem Belastungskollektiv des Kunststoffspritzgießens?

3 Lösungsweg

Diese Arbeit orientiert sich am methodischen Ansatz zur Entwicklung in der Oberflächentechnik nach [Bob13], der in Abbildung 19 dargestellt ist. In den vorangegangenen Kapiteln wurde die Anwendung für die zu entwickelnde Beschichtung identifiziert. Ein Schichtsystem zur variothermen Temperierung der Formwerkzeugkavität soll entwickelt werden, um hochdynamische Temperaturwechsel unabhängig vom Öffnungsstatus des Formwerkzeugs zu ermöglichen.

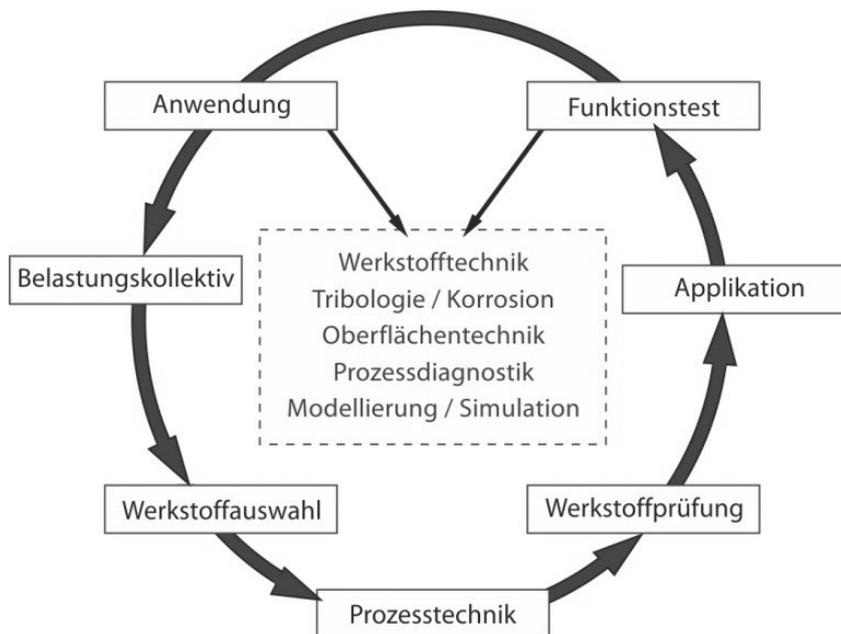


Abbildung 19: Methodischer Entwicklungsansatz in der Oberflächentechnik [Bob13]

Um insbesondere der thermischen Wechselbeanspruchung des Formwerkzeugs im Kunststoff-spritzgießprozess widerstehen zu können, wird ein thermisch gespritztes Mehrlagenschichtsystem auf keramischer Basis verwendet. Da notwendige Isolationsschichten für die elektrische Isolation der Heizschicht vom Formwerkzeug sowie von der Formmasse keramischer Natur sind, wird eine keramische Heizschicht gewählt, um thermische Missverhältnisse innerhalb des Schichtsystems gering zu halten. In dieser Arbeit werden Al_2O_3 als Isolationswerkstoff und $\text{TiO}_x/\text{Cr}_2\text{O}_3$ im Gewichtsverhältnis $c = 80/20$ als Heizschichtwerkstoff verwendet. Das Schichtsystem wird mittels TS appliziert.

Der Einfluss der Prozessparameter des TS auf die für die Anwendung als Schichtheizelement wesentlichen Eigenschaften wird mit Hilfe einer statistischen Versuchsplanung untersucht. Dabei werden die Durchschlagfestigkeit E_d der Isolationsschicht und der spezifische elektrische Widerstand ρ der Heizschicht betrachtet. Dadurch wird geprüft, welche Prozessparameter jeweils signifikant sind. Mit den signifikanten Größen werden Modelle erstellt, mit denen die jeweils zu erwartende Eigenschaft vorhergesagt werden kann.

Im Anschluss werden Funktionstests in zwei unterschiedlichen Stadien durchgeführt. Zunächst wird dafür ein spezieller Prüfstand entwickelt, um hochdynamische Temperaturwechsel wie bei einer Kunststoffspritzgießanlage nachzubilden. Darin werden im ersten Stadium die Heizschichtsysteme, die auf Flachproben appliziert werden, thermischen Lastwechseln unterzogen. Im zweiten Stadium wird das Heizschichtsystem auf Werkzeugeinsätze für das Kunststoffspritzgießen appliziert. Dabei wird ein Kontaktierungskonzept für die Zuleitung des elektrischen Stroms entwickelt, die die Stromspeisung im geschlossenen Formwerkzeug ermöglicht. Die beschichteten Werkzeugeinsätze werden anschließend in Kooperation mit dem Institut für Kunststoffverarbeitung (IKV) in Industrie und Handwerk an der RWTH Aachen University in Industrieanlagen getestet. Abschließend werden die erstellten Formteile auf ihre Oberflächenbeschaffenheit sowie den Verzug untersucht. Auf diese Weise wird das entwickelte, thermisch gespritzte Schichtsystem nicht nur im Labormaßstab, sondern auch unter realen Bedingungen in einer Industrieanlage für den Einsatz qualifiziert.

4 Prozesstechnischer Einfluss auf die eingesetzten Spritzzusatzwerkstoffe

Durch die Prozessführung beim APS werden die Schichteigenschaften sowohl der Isolationsschichten als auch der Heizschicht beeinflusst. Um die Schichteigenschaften den Wünschen des Anwenders entsprechend zu gestalten, muss zunächst verstanden werden, wie der Zusammenhang zwischen den Prozessparametern und den erzielbaren Schichteigenschaften ist. Eine Möglichkeit zur effizienten Bestimmung solcher Zusammenhänge ist die Erstellung statistischer Versuchspläne. Diese erlauben durch geschickte Variation von Eingangsparametern die Aufdeckung von Einflüssen einzelner Parameter sowie deren Wechselwirkungen mit einer relativ geringen Anzahl an tatsächlichen Versuchsdurchläufen. Die zu untersuchenden Schichteigenschaften belaufen sich dabei auf die Durchschlagsfestigkeit E_d der Isolationsschichten sowie den spezifischen elektrischen Widerstand ρ der Heizschicht. Diese beiden Eigenschaften wurden gewählt, da diese für die Funktion als Widerstandsheizelement die zwei bestimmenden Eigenschaften des Schichtsystems darstellen. Die Untersuchungen zum spezifischen elektrischen Widerstand ρ der Heizschicht wurden in [BWH+21b] veröffentlicht.

Alle Lagen des Mehrschichtsystems wurden mit APS unter Verwendung des Drei-Kathoden-Plasmagenerators TriplexPro-210™ der Firma Oerlikon Metco, Pfäffikon, Schweiz, gefertigt. Diese Verfahrensvariante des TS eignet sich besonders gut für die Verarbeitung hochschmelzender Keramiken aufgrund der hohen Plasmagastemperatur. Von Bobzin et al. wurden in [BBP11] Plasmatemperaturen von $T_{\text{Plasma}} > 14.000 \text{ K}$ an einem Drei-Kathoden-Plasmagenerator gemessen. Darüber hinaus wird der Aufwand zur Fertigung des Mehrlagenschichtsystems begrenzt, indem für alle Lagen der gleiche Beschichtungsprozess eingesetzt wird.

4.1 Experimentelle Vorgehensweise

Im ersten Schritt werden die statistische Versuchsplanung zur Auswahl der Beschichtungsparameter sowie die experimentelle Vorgehensweise zur Bestimmung der Durchschlagsfestigkeit E_d und des spezifischen elektrischen Widerstands ρ vorgestellt. Zusätzlich werden die jeweils verwendeten Messmethoden, die für die Auswertung eingesetzt werden, präsentiert.

4.1.1 Statistische Versuchsplanung

Die Einflüsse beim TS auf die Eigenschaften der Beschichtungen sind vielfältig. Um eine Vielzahl von Einflüssen in einem Prozess zu untersuchen, ist die statistische Versuchsplanung

(engl. Design of Experiment, DoE) ein häufig verwendetes Werkzeug. Dabei sind sogenannte vollfaktorielle Versuchspläne der Form 2^k mit k Einflussfaktoren und zwei Einstellungen pro Faktor am häufigsten vertreten. Im Folgenden werden die Grundlagen der DoE für die in dieser Arbeit verwendeten Methoden zusammengefasst. Dabei wird im Wesentlichen Bezug zu den zwei Sammelwerken zur statistischen Versuchsplanung [SvH17] und [Mon13] genommen. Auf diese Werke wird auch verwiesen, um einen detaillierteren Einblick in die DoE zu erlangen, welcher in diesem Rahmen nicht behandelt werden kann.

Aus der in Kapitel 2 gesichteten Literatur wurden die drei Prozessparameter Stromstärke I , H_2 -Sekundärgasfluss \dot{V}_{H_2} und Spritzabstand s als die voraussichtlich größten Einflüsse auf die in den folgenden Unterkapiteln untersuchten Schichteigenschaften identifiziert. Daraus ergibt sich ein Versuchsplan mit $k = 3$. Um die Versuchspunkte sinnvoll in einem möglichst großen Parameterfenster zu platzieren, wurde das Central Composite Design (CCD), welches in Abbildung 20 dargestellt ist, verwendet. Der vollfaktorielle 2^k -Aufbau wird dazu um $2k$ zusätzliche Versuchspunkte, die sogenannten Sternpunkte, sowie n_c zentrale Punkte ergänzt. Die Versuche im zentralen Punkt, auch center point genannt, dienen der Beurteilung der Wiederholgenauigkeit des gesamten Systems und die Anzahl liegt üblicherweise im Bereich $3 \leq n_c \leq 5$. Dadurch ergeben sich bei einem Versuchsplan mit $k = 3$ Einflussfaktoren 15 individuelle Versuchsparameter mit dem jeweiligen Ergebnis y_i . Diese 15 Versuchsparameter werden in $14 + n_c$ Versuchsdurchläufen mit fünf Einstellungen je Faktor getestet.

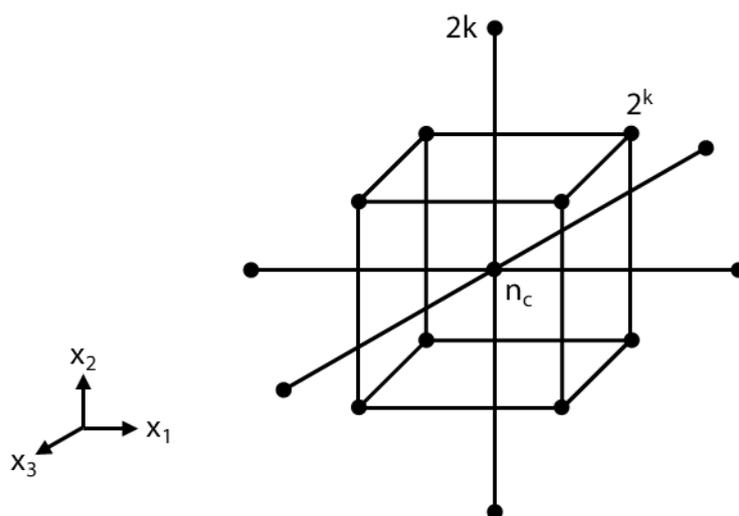


Abbildung 20: Central Composite Design für $k = 3$ mit den Einflussfaktoren x_1 , x_2 , x_3

Die einzelnen Versuchspunkte sind mit festdefinierten Distanzen zueinander verbunden, sodass eine rotationssymmetrische Verteilung der Punkte im Versuchsfeld realisiert wird. Ausgehend vom zentralen Punkt der bei $(x_1|x_2|x_3) = (0|0|0)$ positioniert ist, sind die 2^k Eckpunkte des Würfels jeweils um ± 1 versetzt. Die $2k$ Sternpunkte sind entlang der Achsen mit einem Verlängerungsfaktor α_{rot} gegenüber dem zentralen Punkt angeordnet. Der Verlängerungsfaktor ist dabei abhängig von k . Bei $k = 3$ gilt $\alpha_{rot} = 1,68$. Die jeweiligen Positionen sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 2: Einstellungen der Parameter x_i eines CCD mit $k = 3$ für die Ergebnisse y_i

x_1	x_2	x_3	y_i
-1	-1	-1	y_1
1	-1	-1	y_2
-1	1	-1	y_3
1	1	-1	y_4
-1	-1	1	y_5
1	-1	1	y_6
-1	1	1	y_7
1	1	1	y_8
-1,68	0	0	y_9
1,68	0	0	y_{10}
0	-1,68	0	y_{11}
0	1,68	0	y_{12}
0	0	-1,68	y_{13}
0	0	1,68	y_{14}
0	0	0	y_{15}

Zur Veranschaulichung der Korrelation zwischen den drei Einflussfaktoren auf die Schichteigenschaften wurde die Software MATLAB R2017b der Firma Mathworks, Natick, Massachusetts, USA, angewendet. Dazu wurden die softwareeigenen Auswertungswerkzeuge für DoE eingesetzt. Das CCD wurde mit der Response-Surface-Methode (RSM) gemäß Formel 3 ausgewertet. Die RSM ist ein Regressionsmodell zweiter Ordnung für das Ergebnis y . Dadurch besitzt sie den Vorteil nicht nur die linearen Effekte, sondern auch nichtlineare und wechselwirkende Effekte der Eingangsparameter zu berücksichtigen. Die Koeffizienten β_i , β_{ij} und β_{ii} sind sogenannte Schätzer und werden über eine Regression angenähert.

Formel 3: Regressionsmodell zweiter Ordnung

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{23} x_2 x_3 + \beta_{11} x_1^2 + \beta_{22} x_2^2 + \beta_{33} x_3^2$$

y:	Ergebnis
$\beta_i, \beta_{ij}, \beta_{ii}$:	Schätzer
x_i :	Faktor - Linearer Effekt
$x_i x_j$:	Faktor - Wechselwirkung
x_{ii}^2 :	Faktor - Quadratischer Effekt

Die numerischen Werte der realen Prozessparameter unterscheiden sich erheblich voneinander, sodass die Werte zu Beginn der Auswertung auf ihre jeweiligen Minimal- und Maximalwerte normiert wurden. Nach der Auswertung wurde die Normierung der Ergebnisse y wieder rückgängig gemacht. Die Qualität der Schätzungen wurde mit einem auf die Anzahl der Schätzer adjustierten Bestimmtheitsmaß R_{adj}^2 beschrieben. Mit einer inkludierten Varianzanalyse wurde die Signifikanz des Einflusses jedes einzelnen Faktors und seiner Wechselwirkungen ermittelt. Dabei wird der sogenannte p-Wert bestimmt. Der p-Wert ist die Irrtumswahrscheinlichkeit, dass das Regressionsmodell mit den ermittelten Schätzern β_i eine falsche Vorhersage trifft. Sobald der p-Wert eines Terms unterhalb eines Schwellenwerts liegt, wird der Einfluss, der durch diesen Term entsteht, als signifikant eingestuft. Der Schwellenwert kann dabei beliebig festgelegt werden, jedoch wird in der Praxis häufig $p = 0,05$ angewendet und entspricht einer Fehlerwahrscheinlichkeit von 5 %. Dies wurde für die folgenden Analysen übernommen.

Abschließend sei angemerkt, dass zur Auswertung von Versuchsreihen immer entsprechendes Fachwissen benötigt wird. Die statistische Analyse ist ein Hilfsmittel, jedoch müssen die beobachteten Effekte auch physikalisch erklärt werden. Nur so kann ein vollumfängliches Verständnis für den Einfluss der Faktoren auf das Ergebnis erzielt werden.

4.1.2 Messung der Durchschlagfestigkeit

Die Durchschlagspannung der Al_2O_3 -Isolationsschicht wird mit Hilfe des in Abbildung 21 dargestellten Aufbaus gemessen. Dazu wird das Hochspannungsprüfgerät ST9201BX der Firma Sourcetric GmbH, Bremen, Deutschland, verwendet. Die vergoldeten Prüfspitzen sind gefedert, sodass die Reproduzierbarkeit der Messungen gegeben ist. Die aufgegebene elektrische

Spannung besitzt eine Frequenz von $f = 50 \text{ Hz}$. Eine Messung mit Wechselstrom wurde gewählt, da auch die Heizschicht mit Wechselstrom betrieben wird. Während der Aufprägung der Spannung in Form einer aufsteigenden Rampe mit der Steigung von $\dot{U} = 250 \text{ V/s}$ wird kontinuierlich der Strom I gemessen. Sobald ein Kurzschluss verzeichnet wird, wird die erreichte, maximale Spannung aufgezeichnet. Dieser Wert entspricht der Durchschlagspannung der geprüften Beschichtung. Die Durchschlagfestigkeit wird anschließend durch die Bildung des Quotienten der Durchschlagspannung und der Schichtdicke gemäß Formel 2 errechnet. Die Messung der Durchschlagfestigkeit erfolgt in einer Versuchskammer mit einer relativen Luftfeuchtigkeit von $30 \% \leq rF \leq 35 \%$ und einer Temperatur von $T = 22 \text{ °C}$ durchgeführt,

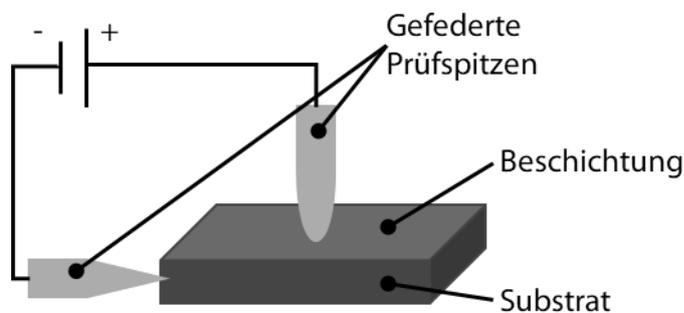


Abbildung 21: Messung der Durchschlagspannung thermisch gespritzter Beschichtungen

Für diese Messungen wurden quadratische Flachproben aus C45W mit der Kantenlänge $l = b = 50 \text{ mm}$ und einer Höhe von $h = 5 \text{ mm}$ verwendet. Nach dem Aufräumen des Substrats durch Sandstrahlen mit F24-Edelkorund und der Reinigung der Oberfläche mit Ethanol wurde eine Al_2O_3 -Isolationsschicht mit APS aufgebracht. Die verwendeten Prozessparameter werden zusammen mit den Messergebnissen im Unterkapitel 4.1.4 aufgeführt.

4.1.3 Messung des spezifischen elektrischen Widerstands

Der elektrische Widerstand R ist der Widerstand, den Elektronen beim Durchlaufen eines elektrischen Leiters bewältigen müssen. Dieser ist für elektrische Systeme über den Zusammenhang zwischen der Spannung U und der Stromstärke I , der im Ohm'schen Gesetz in Formel 4 definiert ist, bestimmt.

Formel 4: Ohm'sches Gesetz

$$U = R \cdot I$$

U: Spannung [V]

R: Widerstand [Ω]

I: Stromstärke [A]

Für einen Vergleich zwischen verschiedenen Werkstoffen oder verschiedenen prozesstechnischen Einflüssen auf einen Werkstoff ist der Widerstand jedoch nicht geeignet. Der Widerstand ist eine extrinsische Werkstoffeigenschaft und wird daher von weiteren Quellen beeinflusst. So kann der Widerstand eines Leiters über die Geometrie verändert werden, ohne dass der Werkstoff oder seine prozesstechnische Historie variiert werden. Für einen sinnvollen Vergleich wird eine intrinsische Werkstoffeigenschaft benötigt. Diese ist im spezifischen Widerstand ρ gegeben. Der mathematische Zusammenhang zwischen dem Widerstand und des spezifischen Widerstands ist in Formel 5 gegeben.

Formel 5: Spezifischer Widerstand

$$\rho = R \cdot \frac{d \cdot w}{l}$$

ρ : Spezifischer Widerstand [Ωm]

R: Widerstand [Ω]

d: Schichtdicke/Höhe [m]

w: Breite [m]

l: Länge in Stromflussrichtung [m]

Zur Bestimmung des spezifischen, elektrischen Widerstands wurde der elektrische Widerstand der Beschichtungen mit Hilfe der Vierleitermessung mit dem Gerät TM-508A der Firma Isothermal Technology, Southport, Großbritannien, gemessen. Die Vierleitermessung besitzt den Vorteil, dass der Einfluss durch die Kontakt- und Leitungswiderstände nicht berücksichtigt werden muss und somit wesentliche Störgrößen bei der Bestimmung des elektrischen Widerstands eliminiert werden [Buc17]. Dies ist möglich, indem ein Strom eines vordefinierten Betrags über zwei Messspitzen in die Beschichtung geleitet wird und die abfallende Spannung über zwei weitere Messspitzen gemessen wird. Bei der Spannungsmessung wird ausschließlich

der Widerstand der Beschichtung gemessen. Die Messungen wurden, wie in Abbildung 22 dargestellt ist, jeweils mit einem Abstand der Messspitzen von $l = 75 \text{ mm}$ durchgeführt. Die Breite der $\text{TiO}_x/\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Heizschicht wurde durch eine entsprechende Maskierung auf $w = 40 \text{ mm}$ eingestellt und die Höhe des durchflossenen Leiters entsprach der Schichtdicke d . Nach dem Aufrauen des Substrats durch Sandstrahlen mit F24-Edelkorund und der Reinigung der Oberfläche mit Ethanol wurde eine Al_2O_3 -Isolationsschicht und anschließend die $\text{TiO}_x/\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Heizschicht mit APS aufgebracht. Die verwendeten Prozessparameter werden zusammen mit den Messergebnissen im Unterkapitel 4.3 aufgeführt.

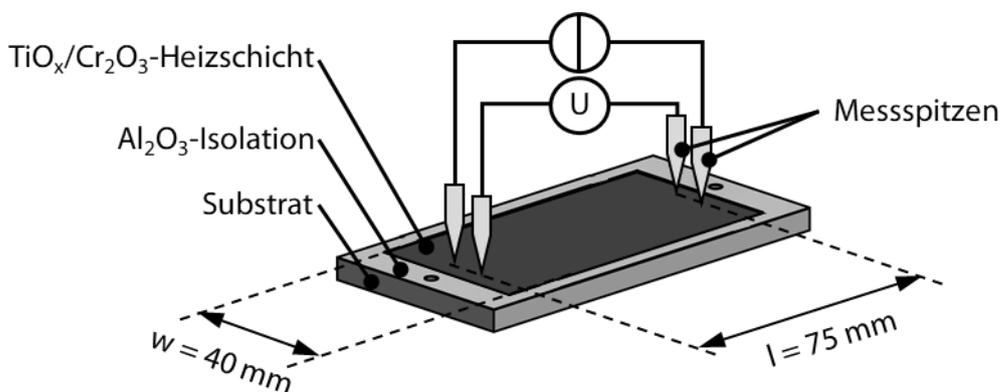


Abbildung 22: Schematischer Versuchsaufbau der Vierleitermessung einer $\text{TiO}_x/\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Heizschicht

4.1.4 Schichtdickenmessung

Die Schichtdicke d der Al_2O_3 - und der $\text{TiO}_x/\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Beschichtungen für die Messungen in Abschnitt 4.1.2 und 4.1.3 wurde mit dem Magnetverfahren zur Schichtdickenbestimmung nichtmagnetischer Beschichtungen auf magnetischen Grundkörpern gemäß DIN EN ISO 2178 [DIN16] bestimmt. Für eine statistisch signifikante Aussage wurde die Schichtdicke für jede Beschichtung als arithmetisches Mittel aus zehn individuellen Einzelmessungen berechnet. Die Schichtdickenmessung erfolgte mit dem Dualscope® MP 40 der Firma Helmut Fischer GmbH, Sindelfingen, Deutschland, mit der Messsonde des Typs EGABW1.3. Um störende Einflüsse auf das Magnetfeld zu reduzieren, wurde bei den Untersuchungen auf eine Haftvermittlerbeschichtung aus NiCr20 verzichtet. Darüber hinaus wurde die Messsonde auf einem nicht beschichteten, sandgestrahlten Substrat kalibriert.

4.1.5 Partikeltemperatur

Um die prozesstechnischen Einflüsse auf die Spritzzusatzwerkstoffe physikalisch zu verstehen, wurde die Partikeltemperatur T_P bei den jeweiligen Prozessparametern des APS mit dem Partikelanalysesystem SprayWatch 4s der Firma Oseir, Tampere, Finnland, gemessen. Das SprayWatch-System basiert auf einer Charged Coupled Device (CCD-)Kamera und einer Bildverarbeitungssoftware. Die Kamera wird senkrecht zum Partikelstrahl im gewünschten Spritzabstand positioniert. Dabei erfolgen die Messungen am Partikelstrahl ohne Anwesenheit eines zu beschichtenden Substrats. Mit einem integrierten Zweiwellenlängen-Pyrometer wird die Partikeltemperatur anhand des Verhältnisses der emittierten Strahlung bei zwei Wellenlängen bestimmt. Als Messergebnis wird die durchschnittliche Temperatur an der Oberfläche der Spritzpartikel herausgegeben. Bei der Verwendung der gemessenen Temperaturen muss daher berücksichtigt werden, dass die Partikelkerntemperatur deutlich geringer sein kann. Für eine detailliertere Beschreibung des Messverfahrens wird auf [VHH+01] verwiesen.

4.1.6 Röntgendiffraktometrie

Die Röntgendiffraktometrie (XRD) ist eine Methode zur Strukturanalyse kristalliner Werkstoffe. Die am Kristallgitter gebeugte Strahlung wird von einem Detektor aufgenommen. Dabei ist das aufgenommene Beugungsspektrum charakteristisch für die jeweils vorliegende Kristallstruktur. Für die XRD-Analyse wurde das XRD 3000 der Firma GE Inspection Technologies, Hürth, Deutschland, verwendet. Dabei wurde die Strahlung mit einer Cu-Röhre mit $I = 40 \text{ mA}$ und $U = 40 \text{ kV}$ erzeugt. Der Einfallswinkel wurde auf $\omega = 10^\circ$, die Schrittweite auf $\Delta 2\theta = 0,05^\circ$ und die Messzeit pro Schritt auf $t = 5 \text{ s}$ eingestellt. Die XRD-Spektren wurden anschließend durch Abgleich mit unterschiedlichen Kristalldaten ausgewertet. Die verwendeten JCPDS-Nummern werden jeweils bei der Auswertung angegeben.

4.1.7 Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstands

Die Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstands der $\text{TiO}_x/\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Beschichtungen wurde gemäß dem Aufbau in Abbildung 23 quantifiziert. Der beschichtete Probenkörper wurde mit einer Heizplatte auf $T = 320 \text{ }^\circ\text{C}$ aufgeheizt. Dabei diente die Thermografiekamera ThermoCam SC 500 der Firma FLIR, Oregon, USA, zur Kontrolle der Temperatur der Beschichtung. Während des Abkühlvorgangs wurde in regelmäßigen Abständen mit einer Vierleitermessung der Widerstand der Beschichtung gemessen. Der Widerstand wurde

anschließend über die jeweilige Geometrie der Beschichtung in den spezifischen Widerstand umgerechnet.

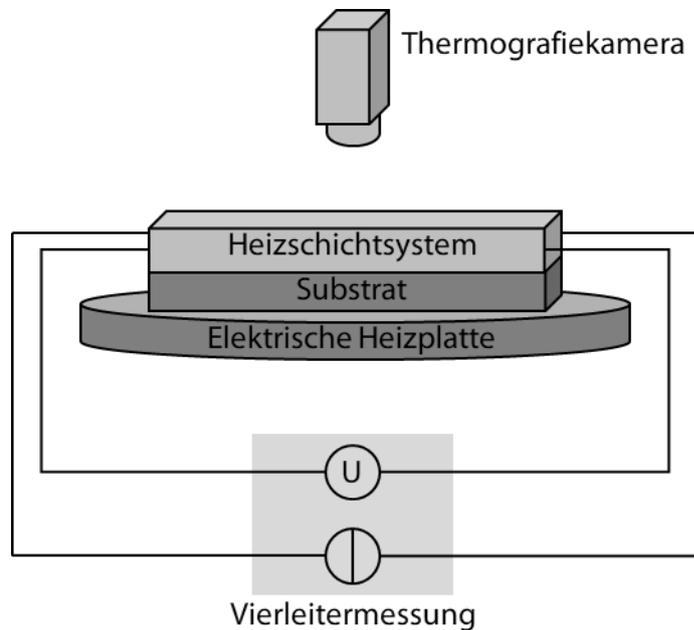


Abbildung 23: Schematischer Messaufbau zur Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstands

4.2 Durchschlagfestigkeit der Al_2O_3 -Isolationsschicht

Der Einfluss der drei Prozessparameter Stromstärke I , H_2 -Sekundärgasfluss \dot{V}_{H_2} und Spritzabstand s auf die Durchschlagfestigkeit E_d wurde entsprechend eines CCD wie in Abschnitt 4.1.1 vorgestellt, untersucht. Die Prozessparameter I , \dot{V}_{H_2} , s entsprechen den Einflussfaktoren x_1 , x_2 , x_3 und die Schichteigenschaft E_d dem Ergebnis y gemäß Tabelle 2. Eine Übersicht der Prozessparameter sowie der resultierenden Durchschlagfestigkeit ist in Tabelle 3 gegeben. Die Eckpunkte des 2^3 -Versuchsplans werden von A1 bis A8 besetzt, die Sternpunkte von A9 bis A14 und A15 entspricht dem zentralen Punkt mit sechs unabhängigen Wiederholungen. Bei den Versuchen wurden das Al_2O_3 -Pulver Amdry6062 der Firma Oerlikon Metco, Pfäffikon, Schweiz, mit der Fraktion $D = -45+22 \mu\text{m}$ sowie das APS-System TriplexPro-210 der gleichen Firma verwendet. Die Prozessparameter wurden ausgehend vom Standardparameter im zentralen Punkt gemäß den Prinzipien des CCD so eingestellt, dass ein möglichst großes Parameterfenster untersucht werden konnte. Gleichzeitig wurde darauf geachtet, dass alle

Versuchspunkte mit dem verwendeten APS-System TriplexPro-210 technisch umgesetzt werden können. Alle Versuche wurden in einer zufälligen Reihenfolge durchgeführt.

Tabelle 3: Übersicht der Prozessparameter und Ergebnisse der DoE entsprechend Tabelle 2 für die Al₂O₃-Isolationsschicht mit dem APS-System TriplexPro-210

Plasmagasfluss Ar [SLPM]	60	Drehscheibenrate [%]	20		
Düsendurchmesser [mm]	9	Robotergeschwindigkeit [mm/s]	1.000		
Trägergasfluss Ar [SLPM]	5,5	Meanderbreite [mm]	5		
Injektordurchmesser [mm]	2	Übergänge [-]	10		
Probe	I [A]	\dot{V}_{H_2} [SLPM]	s [mm]	E_d [V/ μ m]	d [μ m]
A1	400	3,6	105	11,8	56
A2	500	3,6	105	14,3	129
A3	400	8,4	105	15,0	106
A4	500	8,4	105	13,2	160
A5	400	3,6	135	13,9	26
A6	500	3,6	135	14,6	112
A7	400	8,4	135	13,1	102
A8	500	8,4	135	17,5	137
A9	366	6,0	120	13,7	68
A10	534	6,0	120	13,8	137
A11	450	2,0	120	5,6	124
A12	450	10,0	120	19,7	114
A13	450	6,0	95	19,2	68
A14	450	6,0	145	12,5	143
A15-1	450	6,0	120	16,1	119
A15-2	450	6,0	120	17,0	117
A15-3	450	6,0	120	16,1	124
A15-4	450	6,0	120	13,4	116
A15-5	450	6,0	120	15,0	117
A15-6	450	6,0	120	11,1	129

Die in Abschnitt 4.1.1 präsentierte RSM konnte die experimentellen Daten aus Tabelle 3 weder an die quadratische Gleichung in Formel 3 noch an eine lineare Gleichung ohne die Terme x_i^2 annähern. Ein $R_{adj}^2 = 0,19$ zeigt deutlich, dass keine sinnvolle Anpassung möglich ist. Unter Berücksichtigung der Streuung $\Delta E_d = 5,9$ V/ μ m im zentralen Punkt A15-1 bis A15-6 im Vergleich zur Differenz zwischen dem Maximum und Minimum im Versuchsfeld $\Delta E_{d,max} = 14,1$ V/ μ m kann festgestellt werden, dass die Streuung der Eigenschaft E_d zu groß ist.

Innerhalb der variierten Prozessparameter kann mit dieser Messmethode kein signifikanter Einfluss einzelner Prozessparameter oder deren Wechselwirkungen detektiert werden.

Die Durchschlagfestigkeit wird grundsätzlich von vielen Faktoren beeinflusst [HSF13]. Dazu zählen nicht nur die Dicke und Homogenität der Beschichtung, sondern auch die vorhergehende Konditionierung und die Anwesenheit von Feuchte können das Messergebnis deutlich beeinflussen [DIN14]. Der Feuchtegehalt der Beschichtung wurde nicht explizit kontrolliert. Darauf wurde verzichtet, da auch im Anwendungsfall der Feuchtegehalt der Beschichtung im Kunststoffspritzgießwerkzeug nicht kontrolliert werden kann. Die Amplitude der Abweichung von E_d bei konstanten Prozessparametern beruht daher zum Teil auf dem natürlich variierenden Feuchtegehalt der Al_2O_3 -Beschichtungen. Darüber hinaus berichtet Pawlowski [Paw88] bei Messungen der Durchschlagfestigkeit von plasmagespritzten Al_2O_3 -Beschichtungen von Durchschlagfestigkeiten im Bereich von $9 \text{ V}/\mu\text{m} \leq E_d \leq 18 \text{ V}/\mu\text{m}$. Dieser Bereich stimmt mit den Ergebnissen in Tabelle 3 überein. Die Durchschlagfestigkeit korreliert dabei negativ mit der Anzahl an strukturellen Defekten wie Poren und Risse.

Bei Betrachtung von Abbildung 24a wird beobachtet, dass die Durchschlagfestigkeit im untersuchten Bereich bis $d = 160 \mu\text{m}$ unabhängig von der Schichtdicke ist. Mit Ausnahme des Versuchspunktes A11 beträgt $E_d > 10 \text{ V}/\mu\text{m}$. In Abbildung 24b ist ein linearer Zusammenhang zwischen der Durchschlagspannung und der Schichtdicke zu beobachten. Die minimale Durchschlagspannung $U_{d,\text{min}}$ der Isolationsschicht muss so ausgelegt werden, dass kein Kurzschluss zwischen der Heizschicht und dem Werkzeugstahl oder dem Formteil, falls dieses aus einem elektrisch leitfähigen Kunststoff gefertigt wird, auftreten kann. Da die Heizschicht, wie in den folgenden Kapiteln präsentiert wird, mit Spannungen von $U < 200 \text{ V}$ betrieben wird, wird für den weiteren Verlauf der Untersuchungen eine Schichtdicke von $d = 100 \mu\text{m}$ für die Isolationsschicht definiert. Damit ist ein Sicherheitsfaktor von mindestens fünf zu jedem Zeitpunkt im Betrieb der Heizschicht gegeben. Gleichzeitig wird verhindert, dass eine übermäßig dicke Isolationsschicht den Wärmefluss behindert.

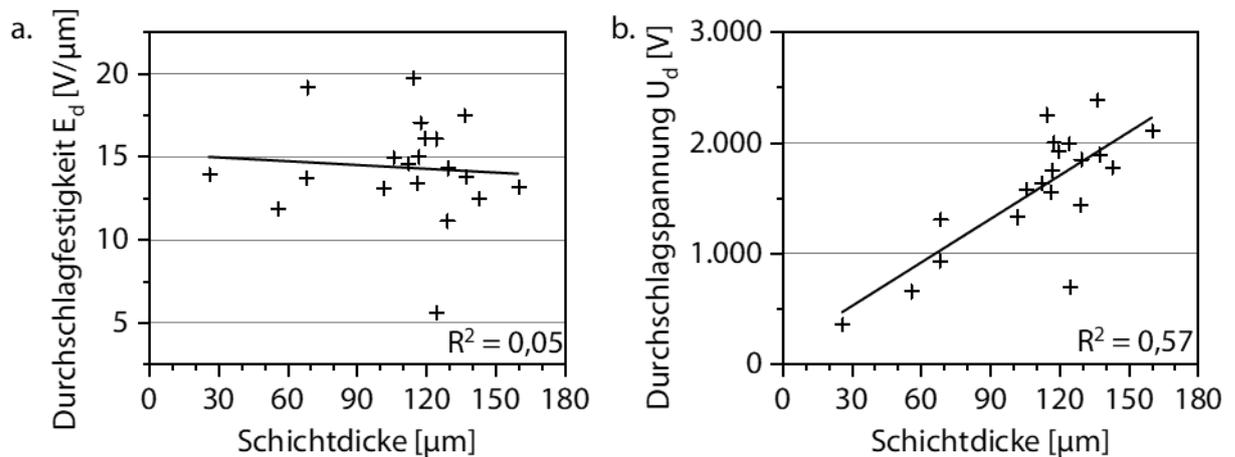


Abbildung 24: Durchschlagfestigkeit E_d (a.) und Durchschlagspannung U_d (b.) von plasmagespritztem Al_2O_3 über der Schichtdicke d

4.3 Spezifischer elektrischer Widerstand der $\text{TiO}_x/\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Heizschicht

Der spezifische elektrische Widerstand ρ der $\text{TiO}_x/\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Heizschicht ist eine wichtige Werkstoffeigenschaft für dessen Anwendung als Hezelement. Um ein besseres Verständnis für diese Kenngröße zu erhalten, wurde zum einen die vorangehend erläuterte DoE verwendet. Mit der DoE wurde ein Regressionsmodell zweiter Ordnung aufgestellt und die physikalischen Hintergründe der enthaltenen Zusammenhänge evaluiert. Zum anderen wurde die Abhängigkeit des Widerstands von der Temperatur geprüft und quantifiziert. Diese Beziehung wurde ebenfalls mit einem mathematischen Modell angenähert. In den folgenden zwei Abschnitten werden diese Modelle präsentiert.

4.3.1 Regressionsmodell

Der Einfluss der drei Prozessparameter Stromstärke I , H_2 -Sekundärgasfluss \dot{V}_{H_2} und Spritzabstand s auf den spezifischen elektrischen Widerstand ρ wurde entsprechend eines CCD wie in Abschnitt 4.1.1 vorgestellt, untersucht. Dabei entsprechen in Übereinstimmung mit Tabelle 2 die Prozessparameter I , \dot{V}_{H_2} , s den Einflussfaktoren x_1 , x_2 , x_3 und die Schichteigenschaft ρ dem Ergebnis y . Die konstanten Prozessparameter, die jeweiligen Einstellungen der variierten Prozessparameter sowie der finale gemessene Wert für ρ sind in Tabelle 4 zusammengefasst. Die Proben S1 bis S8 entsprechen den Eckpunkten des 2^3 -Versuchsplans, die Proben S9 bis S14 den dazugehörigen Sternpunkten und die Proben S15-1 bis S15-6 den Wiederholungen am zentralen Punkt. Die Prozessparameter wurden analog zur

Prozesstechnischer Einfluss auf die eingesetzten Spritzzusatzwerkstoffe

DoE mit Al₂O₃ in Unterkapitel 4.1.4 ausgewählt, sodass ebenfalls ein möglichst großes Parameterfenster untersucht werden konnte. Für die Heizschicht wurde ein geschmolzen und anschließend gebrochenes Pulver der Firma Ceram GmbH, Albbruck-Birndorf, Deutschland, verwendet. Das Pulver bestand aus TiO_x und Cr₂O₃ im Gewichtsverhältnis von c = 80/20 mit der Fraktion D = +25-5 µm. Für diesen Werkstoff der Heizschicht wird in dieser Arbeit die vereinfachte Bezeichnung TiO_x/Cr₂O₃ verwendet.

Tabelle 4: Übersicht der Prozessparameter und Ergebnisse der DoE entsprechend Tabelle 2 für die TiO_x/Cr₂O₃-Heizschicht mit dem APS-System TriplexPro-210 [BWH+21b]

Plasmagasfluss Ar [SLPM]	60	Drehscheibenrate [%]	20		
Düsendurchmesser [mm]	9	Robotergeschwindigkeit [mm/s]	1.000		
Trägergasfluss Ar [SLPM]	7,5	Meanderbreite [mm]	5		
Injektordurchmesser [mm]	2	Übergänge [-]	10		
Probe	I [A]	\dot{V}_{H_2} [SLPM]	s [mm]	ρ [Ω mm]	d [μ m]
S1	400	3,6	105	0,862	45
S2	500	3,6	105	0,395	55
S3	400	8,4	105	0,354	57
S4	500	8,4	105	0,639	64
S5	400	3,6	135	1,592	48
S6	500	3,6	135	0,549	50
S7	400	8,4	135	0,599	48
S8	500	8,4	135	0,312	36
S9	366	6,0	120	0,993	52
S10	534	6,0	120	0,390	60
S11	450	2,0	120	1,303	51
S12	450	10,0	120	0,363	60
S13	450	6,0	95	0,508	80
S14	450	6,0	145	0,657	44
S15-1	450	6,0	120	0,397	51
S15-2	450	6,0	120	0,482	56
S15-3	450	6,0	120	0,382	50
S15-4	450	6,0	120	0,424	53
S15-5	450	6,0	120	0,427	53
S15-6	450	6,0	120	0,411	50

Die ermittelten Schätzer β_i gemäß Formel 3 sowie die Signifikanzniveaus p der jeweiligen Effekte sind in Tabelle 5 gegeben. Da alle p-Werte unter dem gewählten Schwellenwert von

$p = 0,05$ liegen, zeigen alle drei variierten Prozessparameter einen signifikanten Einfluss auf ρ . Dies inkludiert nicht nur die linearen Effekte, sondern auch die Wechselwirkungen und die quadratischen Effekte dieser drei Prozessparameter. Bei genauer Betrachtung der p -Werte wird sichtbar, dass der Spritzabstand den geringsten Einfluss auf ρ ausübt, da die entsprechenden p -Werte die größten sind. Das adjustierte Bestimmtheitsmaß beträgt $R_{adj}^2 = 0,95$ und zeigt somit eine ausgezeichnete Übereinstimmung des gewählten Regressionsmodells zweiter Ordnung mit den experimentellen Daten.

Tabelle 5: Schätzer β_i gemäß Formel 3 und die entsprechenden Signifikanzniveaus p für ρ der TiO_x/Cr_2O_3 -Heizschicht [BWH+21b]

Effekt	i	β_i	p
Sonstige	0	0,930	0,00003
Stromstärke	1	-1,413	0,00021
H ₂ -Sekundärgasfluss	2	-2,062	0,00001
Spritzabstand	3	0,971	0,00302
Stromstärke & H ₂ -Sekundärgasfluss	12	1,652	0,00004
Stromstärke & Spritzabstand	13	-1,269	0,00033
H ₂ -Sekundärgasfluss & Spritzabstand	23	-1,058	0,00116
Stromstärke	11	0,736	0,00197
H ₂ -Sekundärgasfluss	22	1,177	0,00006
Spritzabstand	33	0,396	0,04949

Abbildung 25 zeigt den Konturplot von ρ in Abhängigkeit der Prozessparameter I und \dot{V}_{H_2} . Da der Spritzabstand unter den drei untersuchten Prozessparametern den geringsten Einfluss besitzt, wurde dieser konstant auf der mittleren Einstellung $s = 120$ mm belassen. Ein relativ großer Bereich mit einem nahezu konstanten ρ ist zu beobachten. Das Regressionsmodell prognostiziert ein Minimum von $\rho_{min} = 0,312 \Omega mm$ bei $I = 503$ A, $\dot{V}_{H_2} = 6,2$ SLPM und $s = 121$ mm. Dieser Parametersatz liegt nahe am Versuchspunkt S10, welcher in $\rho_{S10} = 0,390 \Omega mm$ resultierte. Der höhere Wert bei S10 ist dabei gekoppelt an eine höhere Stromstärke. Im Versuchspunkt S8 wurde $\rho_{S8} = \rho_{min} = 0,312 \Omega mm$ gemessen. Dabei sind sowohl \dot{V}_{H_2} als auch s höher als beim prognostizierten Minimum. Da die Effekte von \dot{V}_{H_2} und s gegenläufig sind, resultiert in S8 ebenfalls ein minimaler spezifischer Widerstand. An den Rändern des untersuchten Parameterfeldes steigt ρ an. Dies ist besonders stark bei gleichzeitig geringer Stromstärke und geringem H₂-Sekundärgasfluss ausgeprägt. In diesem Fall erfahren die Partikel im Freistrahle einen geringeren Energieeintrag durch das Plasma, aufgrund der

reduzierten elektrischen Energie und der reduzierten Enthalpie [FNP+01]. Ein geringerer Energieeintrag kann tendenziell zu einer höheren Porosität der Beschichtung führen, da die Partikel nicht ausreichend aufgeschmolzen werden. Eine höhere Porosität führt bei gleichbleibendem Werkstoff zu einem höheren ρ .

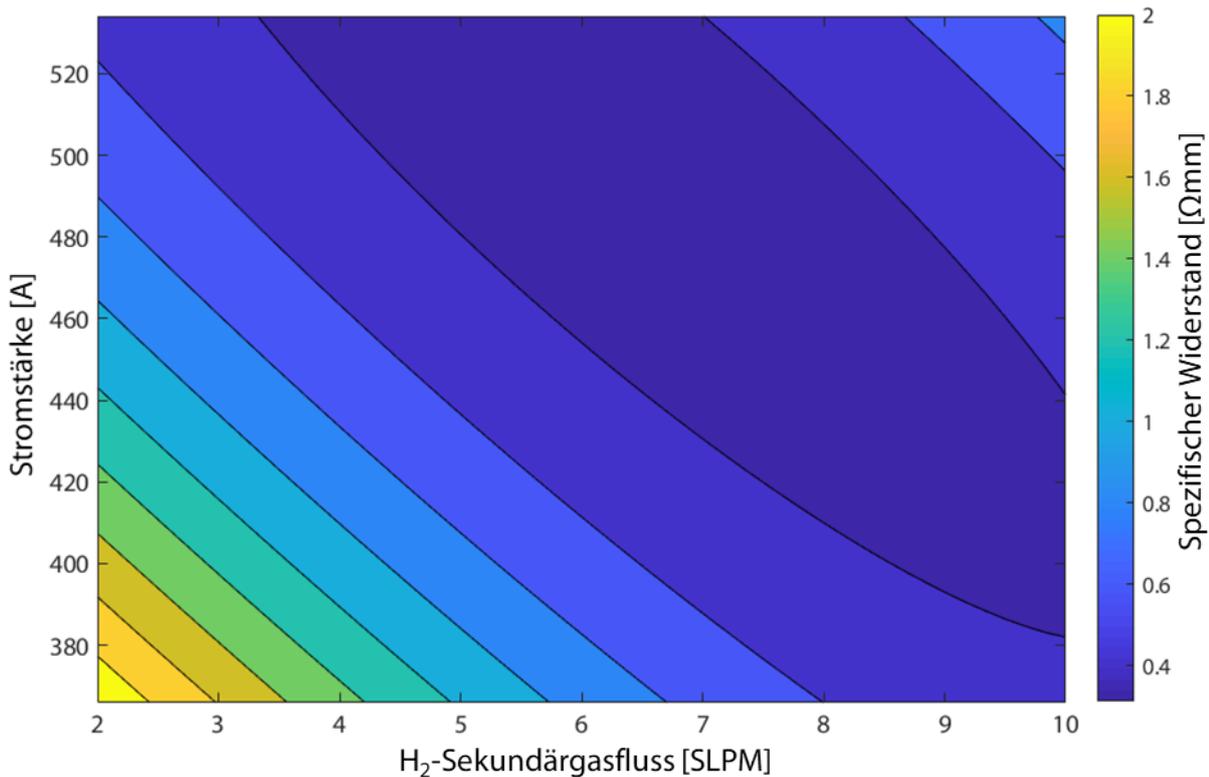


Abbildung 25: Konturplot des spezifischen Widerstands in Abhängigkeit von der Stromstärke und des H_2 -Sekundärgasflusses bei $s = 120 \text{ mm}$ [BWH+21b]

Um die Beobachtungen physikalisch verstehen zu können, wurde die Partikeltemperatur T_P bei den unterschiedlichen Prozessparametern des CCD nach Tabelle 4 mit dem Partikelanalyse-System SprayWatch 4s gemessen. Die Korrelation mit den bei diesen Prozessparametern resultierenden spezifischen Widerständen der Heizschicht ist in Abbildung 26 dargestellt. Die geringen Partikeltemperaturen, die bei geringen Werten für I und \dot{V}_{H_2} vorkommen, führen zu den höchsten Widerständen. Daraus wird abgeleitet, dass diese Temperaturen zu gering sind, um einen ausreichenden Aufschmelzgrad der Partikel zu erreichen, um eine homogene, porenarme Beschichtung herzustellen. Exemplarisch sind die lichtmikroskopischen Querschliffe von S5, der Beschichtung mit dem höchsten Widerstand, und S8, der Beschichtung

mit dem geringsten Widerstand, in Abbildung 27 gegeben. Bei hohen Partikeltemperaturen, die bei hohem I und hohem \dot{V}_{H_2} vorkommen, ist ein Anstieg des spezifischen Widerstands zu verzeichnen. Dies könnte eine verstärkte Rückoxidation des substöchiometrischen TiO_x zur Ursache haben, wodurch ρ der Beschichtung ebenfalls erhöht wird. Die Reduktion und Oxidation der Beschichtung innerhalb des beobachteten Versuchsraums ist durch Röntgendiffraktometrie (engl. X-ray diffraction, XRD) nicht nachweisbar. Dennoch sind die elektrischen Eigenschaften von Titansuboxiden sehr anfällig für Änderungen der Substöchiometrie. Eine ähnliche Beobachtung machten bereits Liu und West in ihrer Studie in [LW13] über die elektrischen Eigenschaften von gesinterten Titansuboxiden.

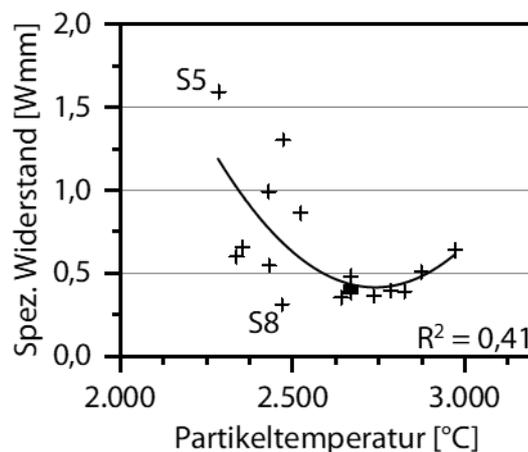


Abbildung 26: Spezifischer Widerstand in Abhängigkeit der Partikeltemperatur

Abbildung 27 zeigt exemplarisch die Querschliffe der Beschichtungen der Proben S5 und S8, die innerhalb des CCD jeweils im maximalen und im minimalen spezifischen Widerstand resultierten. Die TiO_x/Cr_2O_3 -Beschichtung von S5 weist eine qualitativ porösere Struktur auf als die von S8. Während beide Beschichtungen bei gleichem Spritzabstand von $s = 135$ mm hergestellt wurden, ist der Unterschied im Widerstand auf den geringeren Energieeintrag in S5 durch das Plasma aufgrund eines geringeren Stroms und eines geringeren H_2 -Sekundärgasflusses zurückzuführen.

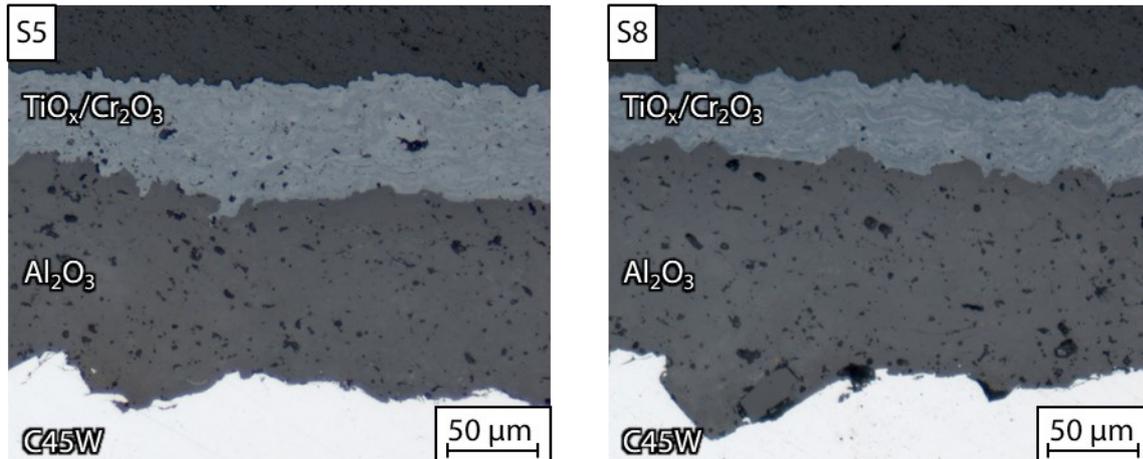


Abbildung 27: Querschliffe von S5 mit dem höchsten spezifischen Widerstand und S8 mit dem geringsten spezifischen Widerstand der $\text{TiO}_x/\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Beschichtung [BWH+21b]

Die XRD-Spektren der $\text{TiO}_x/\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Beschichtungen S5 und S8 aus Abbildung 27 sind in Abbildung 28 dargestellt, während die verwendeten JCPDS-Nummern in Tabelle 6 zusammengefasst sind. Generell ist die Phasenzusammensetzung vergleichbar mit Ergebnissen von Berger et al. [BSS+09] zur Phasenuntersuchung von plasmagespritztem $\text{TiO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3$. Im Ausgangspulver sind deutliche Anzeichen für das Vorhandensein der Magnéli-Phase Ti_4O_7 und der Andersson-Phase CrTi_2O_5 neben einer Vielzahl weiterer Magnéli- und Andersson-Phasen und geringen Mengen an Cr_2O_3 zu erkennen. Die Reduktion und Oxidation dieser substöchiometrischen Phasen während des Plasmaspritzens führt jedoch zu einer Vielzahl unterschiedlicher Sauerstoffgehalte und damit zu einem unterschiedlichen Wertebereich von n in der homologen Reihe der Andersson- und Magnéli-Phasen. Ti_4O_7 ist in der Beschichtung jedoch nicht mehr vorhanden. Die unterschiedlichen Reduktions- und Oxidationsgrade können durch eine Kombination verschiedener Faktoren entstehen. Zu diesen Faktoren zählen z. B. tatsächlicher Partikeldurchmesser, Korngröße, Schmelzgrad der Partikel, Energieverteilung und Partikelflugbahn in der Plasmaflamme. Da die XRD-Spektren innerhalb dieser homologen Reihen nahe beieinander liegen und sich teilweise überschneiden, wie in [SHK78] und in [LHC+16] berichtet wurde, werden diese Phasen in Bereichen angegeben, um eine klare Darstellung der XRD-Spektren zu ermöglichen.

Tabelle 6: Übersicht verwendeter JCPDS-Nummern [BWH+21b]

Phase	JCPDS-Nummer
Ti ₄ O ₇	01-072-1724
Ti _n O _{2n-1} (n = 4...9)	00-050-0787, 00-051-0641, 00-050-0788, 00-050-0789, 00-050-0790, 00-050-0791
CrTi ₂ O ₅	01-079-0302
Cr ₂ Ti _{n-2} O _{2n-1}	00-035-0098, 00-035-0099, 00-035-0100, 00-030-0420
TiO ₂	01-076-1938
Cr ₂ O ₃	01-084-0313

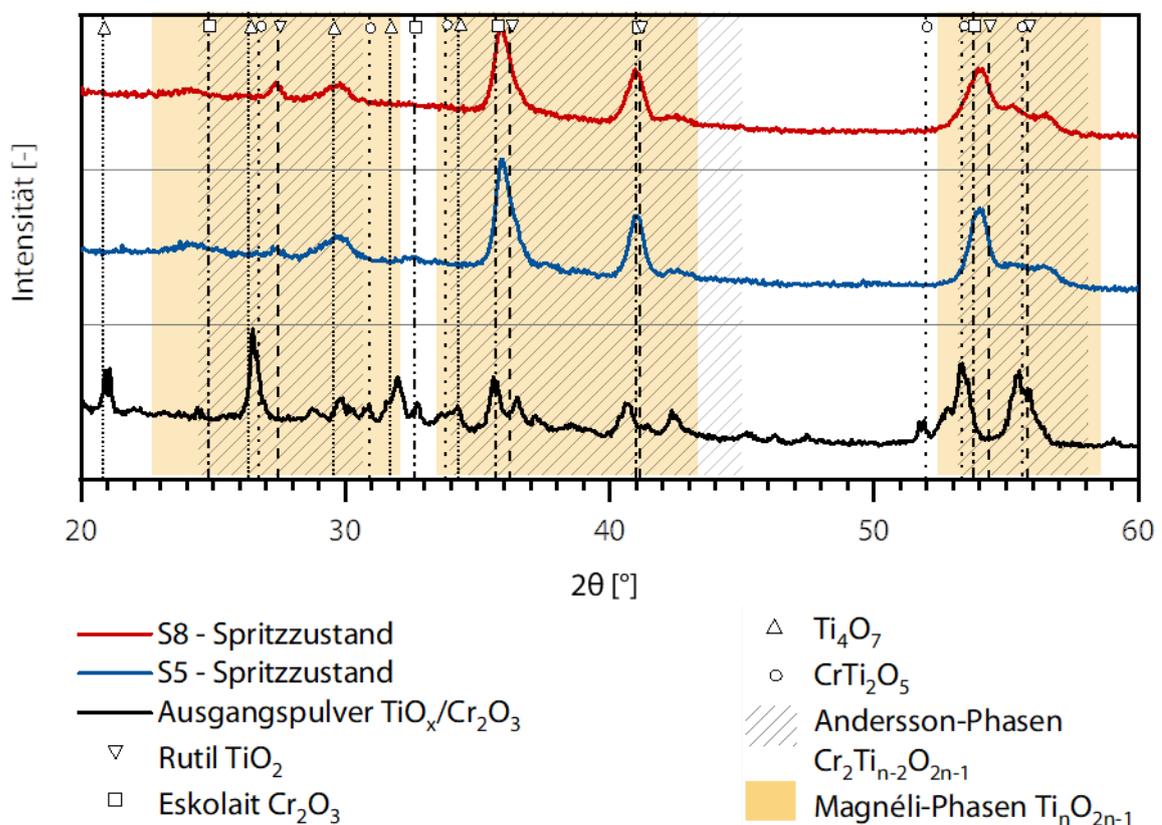


Abbildung 28: XRD-Spektren des TiO_x/Cr₂O₃-Pulvers sowie der Beschichtungen S5 und S8. Andersson-Phasen und Magnéli-Phasen sind als Bereiche gekennzeichnet, da die jeweiligen Spektren durch variierende n-Werte verschoben werden. [BWH+21b]

Die Beschichtungen weisen geringe Anteile an Rutil und Eskolait auf, während die Menge an Rutil im Ausgangspulver fast vernachlässigbar ist. Zwischen den Beschichtungen S5 und S8 ist kein signifikanter Unterschied festzustellen. Die Peakhöhen der verschiedenen überlappenden

Andersson-Phasen und Magnéli-Phasen weisen geringfügig unterschiedliche Werte auf, wobei jedoch keine bestimmte Phase hervorsteht. Dies deckt sich mit weiteren XRD-Spektren in Abbildung 29 von Beschichtungen, die in den Zyklusversuchen in Unterkapitel 5.2 verwendet wurden. Dies ist besonders bemerkenswert, da sich die konkrete Phasenzusammensetzung des $\text{TiO}_x/\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Pulvers von der vorherigen Charge unterscheidet. Da das Pulver aus Suboxiden von TiO_2 besteht, die sich während der Herstellung bilden, variiert der Anteil der verschiedenen Suboxide je nach geringfügigen Änderungen oder möglichen Störungen im Prozess. Dies kann zu den beobachteten Unterschieden der Phasenzusammensetzung der verschiedenen Pulverchargen führen. Die Phasenzusammensetzung der Beschichtungen blieb unabhängig von der tatsächlichen Phasenzusammensetzung der Ausgangspulver gleich. Dies legt die Vermutung nahe, dass die Reduktion und Oxidation des Ausgangspulvers während des Plasmaspritzens ein relativ stabiles Gleichgewicht erreichen.

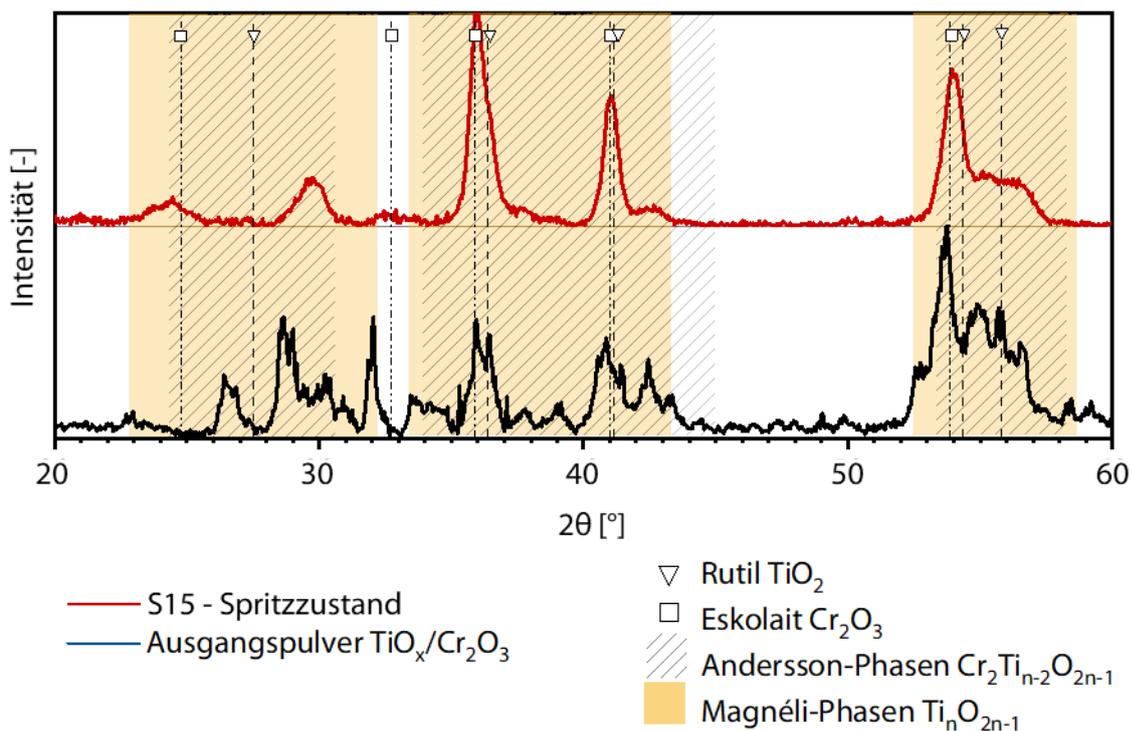


Abbildung 29: XRD-Spektren des $\text{TiO}_x/\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Pulvers und entsprechender plasmagespritzten Beschichtung einer anderen Charge [BWK+20]

Der ermittelte Bereich von ρ reicht von $\rho_{\min} = 0,312 \Omega\text{mm}$ bis $\rho_{\max} = 1,592 \Omega\text{mm}$. Damit sind die Ergebnisse vergleichbar mit dem in [FFK+10] und [CCL+09] berichteten, minimalen

spezifischen Widerstand für TiO_x -Beschichtungen von $\rho = 0,5 \text{ } \Omega\text{mm}$. Für eine plasmagespritzte Schicht aus TiO_2 mit einem Gewichtsanteil von 20 % Cr_2O_3 wird in [TBT+11] $\rho = 2.000 \text{ } \Omega\text{mm}$ angegeben. Dies entspricht einem Unterschied von über drei Größenordnungen. In der genannten Studie wurde ρ jedoch in Dickenrichtung gemessen, während die hier vorgestellten Messungen innerhalb der Schichtebene durchgeführt wurden. Dies ist darin begründet, dass plasmagespritzte $\text{TiO}_x/\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Beschichtungen ein anisotropes Verhalten des spezifischen elektrischen Widerstands aufweisen. Dies wird darauf zurückgeführt, dass in der Schichtebene weniger Splatgrenzen vorhanden sind als in Dickenrichtung. Eine ähnliche Anisotropie von etwa vier Größenordnungen wurde für plasmagespritzte TiO_2 -Beschichtungen in [CCL+09] festgestellt und ebenfalls auf die Verteilung der Splatgrenzen zurückgeführt.

Die einzelnen Auswirkungen der jeweiligen Prozessparameter sind in Abbildung 30 dargestellt. Zusätzlich ist zum Vergleich die Korrelation zwischen dem spezifischen Widerstand der Beschichtung und der Nettoleistung des Plasmas hinzugefügt. Die Nettoleistung entspricht dem Produkt aus Stromstärke und Spannung des Plasmabrenners abzüglich der eingebrachten Kühlleistung. Eine Erhöhung des H_2 -Sekundärgasflusses führt zu einer Abnahme des spezifischen Widerstandes. Diese Korrelation wird auf eine verringerte Porosität und die reduzierende Wirkung von H_2 auf die Partikel zurückgeführt, was zu einem leicht erhöhten Anteil an Sauerstoffvakanz in den Suboxidphasen führt. Eine Erhöhung der Stromstärke führt ebenfalls zu einer Verringerung des spezifischen Widerstandes. Dies lässt sich mit besser aufgeschmolzenen Partikeln bei höheren Stromstärken und folglich einer weniger porösen Beschichtung erklären. Der Überlagerungseffekt aus Stromstärke und H_2 -Sekundärgasfluss zeigt sich auch in der Grafik der Nettoleistung. Ein steigender Spritzabstand führt zu einem Anstieg des spezifischen Widerstands. Die Durchmischung des Plasmastrahls mit der umgebenden Atmosphäre nimmt proportional zum Spritzabstand zu. Die Partikel erfahren daher eine stärkere Oxidation und weniger Reduktion durch das H_2 im Plasmagasgemisch. Außerdem ist die kinetische Energie der Partikel geringer, sodass tendenziell eine weniger dichte Beschichtung entsteht und damit zu einem höheren spezifischen Widerstand führt.

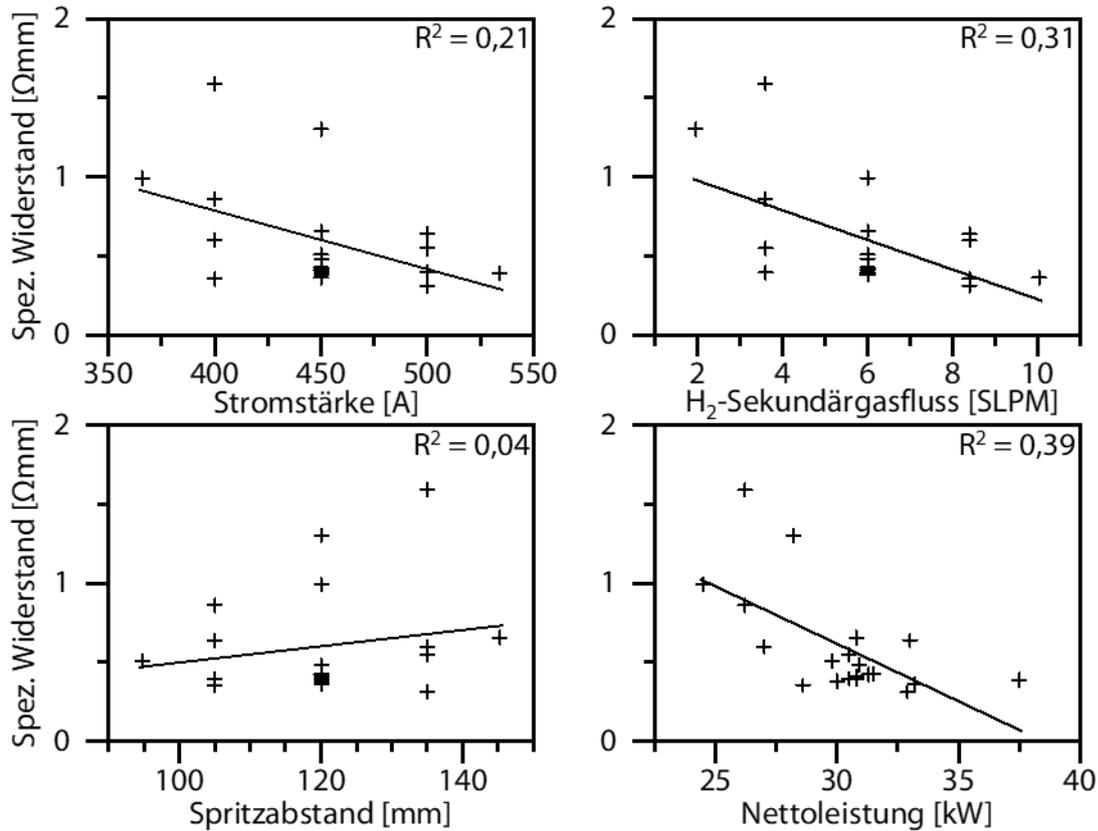


Abbildung 30: Lineare Korrelation des spezifischen Widerstands jeweils zu den Prozessparametern Stromstärke, H₂-Sekundärgasfluss, Spritzabstand und der Plasmaleistung [BWH+21b]

Innerhalb der Variation des Abstands ist die Schichtdicke d der TiO_x/Cr₂O₃-Beschichtung negativ proportional, wie in Abbildung 31a zu sehen ist. Da bei jeder Beschichtung exakt zehn Übergänge gefahren wurden, können ausgehend von der Schichtdicke Aussagen über den Auftragswirkungsgrad (engl. deposition efficiency, DE) getroffen werden. Die DE nimmt mit zunehmendem Spritzabstand ab. Erwartungsgemäß steigt die DE abhängig vom Prozessparameter mit steigendem Spritzabstand bis auf ein Maximum und sinkt erst dann ab. Die dargestellte Streuung der Schichtdicke bei konstanten Spritzabständen resultiert aus zusätzlichen Einflüssen auf die DE durch den variierten Strom und H₂-Sekundärgasfluss. In Abbildung 31b ist die Korrelation zwischen dem spezifischen Widerstand und der Schichtdicke von TiO_x/Cr₂O₃ aufgetragen. Bei Schichtdicken von etwa $d < 50 \mu\text{m}$ ist eine erhöhte Streuung des spezifischen Widerstands zu beobachten. Dies kann in einem größeren Anteil der Schichtrauheit an der Schichtdicke begründet sein. Bei großen Schichtrauheiten in einer

dünnen Beschichtung können lokal Engstellen vorkommen, die wiederum den spezifischen Widerstand der Beschichtung deutlich erhöhen. Auch der volumetrische Anteil von Fehlstellen wie Poren kann bei einer dünnen Beschichtung ansteigen und somit die gleiche Folge mit sich ziehen.

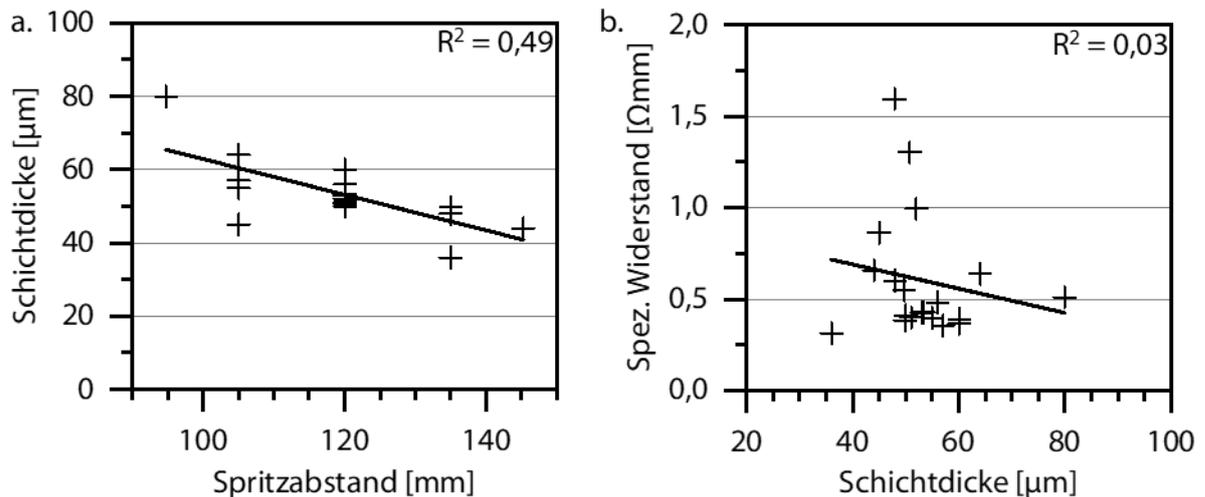


Abbildung 31: a. Schichtdicke d der $\text{TiO}_x/\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Beschichtung in Abhängigkeit des Spritzabstands s ; b. Spezifischer Widerstand ρ über der Schichtdicke d [BWH+21b]

4.3.2 Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstands

Die Ergebnisse der Messungen des temperaturabhängigen Widerstands sind in Abbildung 32 dargestellt. Die Messungen wurden an derselben $\text{TiO}_x/\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Beschichtung, die mit dem Parameter S15 hergestellt worden ist, in chronologischer Reihenfolge durchgeführt. Der Widerstand R sinkt mit steigender Temperatur T . Dieses Verhalten entspricht einem Heißleiter bzw. einem Negative Temperature Coefficient (NTC)-Widerstand. Allerdings ist bei den ersten drei Messungen ein allgemeiner, irreversibler Anstieg des Widerstands gegenüber dem Spritzzustand zu verzeichnen. Daraufhin wurde die Beschichtung für $t = 24$ h in einem Ofen bei $T = 300$ °C an Atmosphäre wärmebehandelt. Die vierte Messung der Beschichtung, die nach der Wärmebehandlung erfolgte, ergab einen weiteren Anstieg des Widerstands. Darauf folgende Messungen resultierten in konstanten Messwerten. Demnach wurde eine Sättigung des Anstiegs des Widerstands erreicht. Dieser Widerstandsanstieg wird vermutlich durch eine Überlagerung von Rückoxidation der Suboxidphasen sowie der Entstehung von Mikrorissen in

der Beschichtung, die zu einer Relaxation führen, hervorgerufen. Die Änderung der Zusammensetzung der Suboxidphasen kann, ähnlich wie in Abschnitt 4.3.1 beschrieben, jedoch nicht quantifiziert werden. Die Beobachtung von Mikrorissen durch Aufgabe von Wärme in die $\text{TiO}_x/\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Beschichtung wird in Unterkapitel 5.2 näher erläutert.

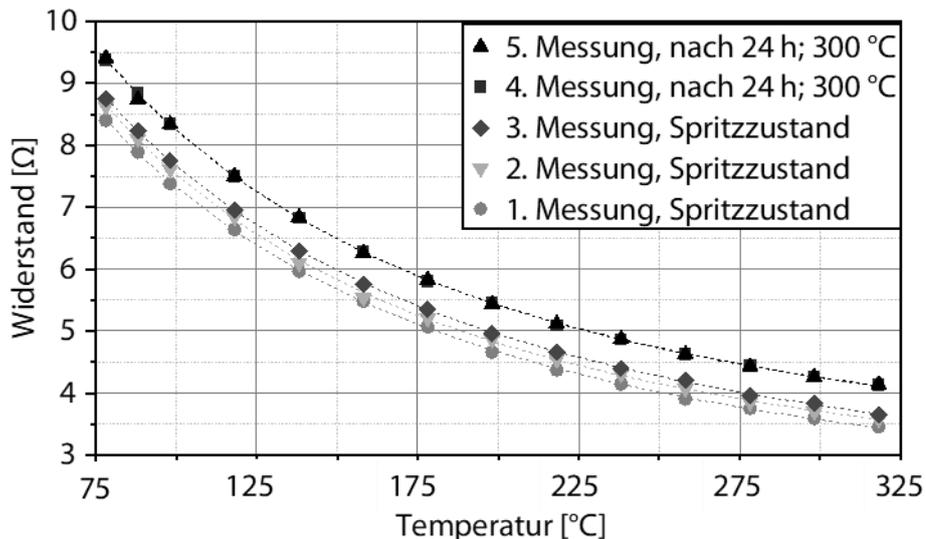


Abbildung 32: Temperaturabhängigkeit der $\text{TiO}_x/\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Beschichtung im Spritzzustand und nach Warmauslagerung für $t = 24 \text{ h}$ bei $T = 300 \text{ °C}$. Symbole entsprechen den Messwerten und die Linien einer Arrhenius-Anpassung. [BWK+20]

Das NTC-Verhalten der thermisch gespritzten $\text{TiO}_x/\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Beschichtung lässt sich mit hoher Übereinstimmung mit der Arrhenius-Gleichung abbilden. Diese Beobachtung deckt sich mit dem NTC-Verhalten, welches in gesintertem TiO_x in [LW13] sowie in halbleitenden Werkstoffen in [Var67] entdeckt worden ist. Die Anpassung wurde mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate durchgeführt, wobei sich für alle Messungen ein $R^2 > 0,99$ einstellte. Der spezifische Widerstand von Halbleitern, wie in Abschnitt 2.2.2 erklärt, hängt von der Mobilität der Ladungsträger im Bändermodell ab, die bei höheren Temperaturen verbessert wird. Die mathematische Korrelation von Temperatur T und Widerstand R ist angelehnt an die Arrhenius-Gleichung wie folgt definiert:

Formel 6: Arrhenius-Gleichung für den temperaturabhängigen Widerstand

$$R(T) = R_0 e^{\frac{-E_a}{R_m T}}$$

R(T): Temperaturabhängiger Widerstand [Ω]

R₀: Präexponentieller Koeffizient [Ω]

E_a: Aktivierungsenergie [J/mol]

R_m: Universelle Gaskonstante [J/(mol · K)]

T: Temperatur [K]

Unter Verwendung des in Formel 6 beschriebenen NTC-Verhaltens ist die Anwendung von TiO_x/Cr₂O₃ zur Temperaturmessung möglich. Dies erlaubt im Fall eines Heizschichtsystems eine integrierte Prozesssteuerung, ohne die Notwendigkeit eines zusätzlichen Temperatursensors. Diesbezüglich wurden bereits erste Unternehmungen zur lasergestützten Strukturierung von TiO_x/Cr₂O₃-basierten Heizschichtsystemen in [BWK+21] unternommen, auf die an dieser Stelle lediglich verwiesen werden kann.

4.4 Fazit zum prozesstechnischen Einfluss auf die eingesetzten Spritzzusatzwerkstoffe

Durch Anwendung der DoE-Methode CCD wurden sowohl für die Al₂O₃-Isolationsschicht als auch die TiO_x/Cr₂O₃-Heizschicht ein innerhalb der APS-Prozessparameter großer Bereich untersucht. Dabei wurde festgestellt, dass die Durchschlagfestigkeit E_d der Al₂O₃-Beschichtung durch Variation der Prozessparameter nicht signifikant beeinflusst werden kann. Lediglich über die Schichtdicke d lässt sich die maximale Durchschlagspannung U_d konsistent erhöhen. Da für den Betrieb und die im Folgenden beschriebenen Untersuchungen der Heizschicht eine Spannung von U < 200 V ausreicht, wurde eine Zielschichtdicke für die Al₂O₃-Isolationsschicht d_{Al₂O₃} = 100 μm definiert. Daraus ergeben sich unter Berücksichtigung der ermittelten Streuung der Durchschlagfestigkeit eine Durchschlagspannung von U_d > 1.000 V und somit ein Sicherheitsfaktor von mindestens fünf.

Der spezifische Widerstand ρ der TiO_x/Cr₂O₃-Heizschicht zeigte signifikante Beeinflussungen durch die drei Prozessparameter Stromstärke I, H₂-Sekundärgasfluss \dot{V}_{H_2} und Spritzabstand s. Mit den experimentellen Ergebnissen des CCD konnte erfolgreich ein quadratisches Regressionsmodell entsprechend Formel 3 mit den Schätzern β_i aus Tabelle 5 erstellt werden.

Die herausragende Präzision des Regressionsmodells wurde mit einem $R_{\text{adj}}^2 = 0,95$ quantifiziert. Während alle drei Prozessparameter signifikant sind, ist der Effekt des Spritzabstands am geringsten. Gemäß des erstellten Regressionsmodells beträgt der minimale, spezifische Widerstand von $\text{TiO}_x/\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Beschichtungen $\rho_{\text{min}} = 0,312 \Omega\text{mm}$. Darüber hinaus wurde beobachtet, dass der Plasmaspritzprozess die Phasenzusammensetzung des $\text{TiO}_x/\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Ausgangspulvers erheblich verändert. Der Vergleich von Beschichtungen mit verschiedenen Pulverchargen zeigte, dass die resultierende Phasenzusammensetzung der Beschichtung kaum von der konkreten Phasenzusammensetzung des $\text{TiO}_x/\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Pulvers beeinflusst wird.

Mit dem erlangten Verständnis für den prozesstechnischen Einfluss auf die Heizschicht kann für zukünftige Anwendungen der elektrische Widerstand der Beschichtung nicht nur herkömmlich über die Geometrie der Beschichtung, sondern auch über die Prozessparameter des APS eingestellt werden. Dabei ist für die Anwendung der Gesamtwiderstand der Beschichtung relevant, sodass ein Prozess mit konstantem Ergebnis für den spezifischen Widerstand zu vorzuziehen ist. Insbesondere die Prozesse, die in dem in Abbildung 33 dargestellten Prozessfenster für die Stromstärke und den H_2 -Sekundärgasfluss bei einem Spritzabstand von $s = 120 \text{ mm}$ liegen, resultiert ein nahezu konstanter spezifischer Widerstand. Daraus ergibt sich, dass eventuelle Prozessschwankungen in diesem Prozessfenster keinen oder nur einen marginalen Einfluss auf das Resultat haben, und sind daher in der Fertigung zu bevorzugen. Der Parametersatz S15 wird als Kompromiss zwischen einer möglichst geringen Stromstärke und einem möglichst niedrigen H_2 -Sekundärgasfluss für die Heizschicht ausgewählt, um einen wirtschaftlicheren Beschichtungsprozess zu erlangen.

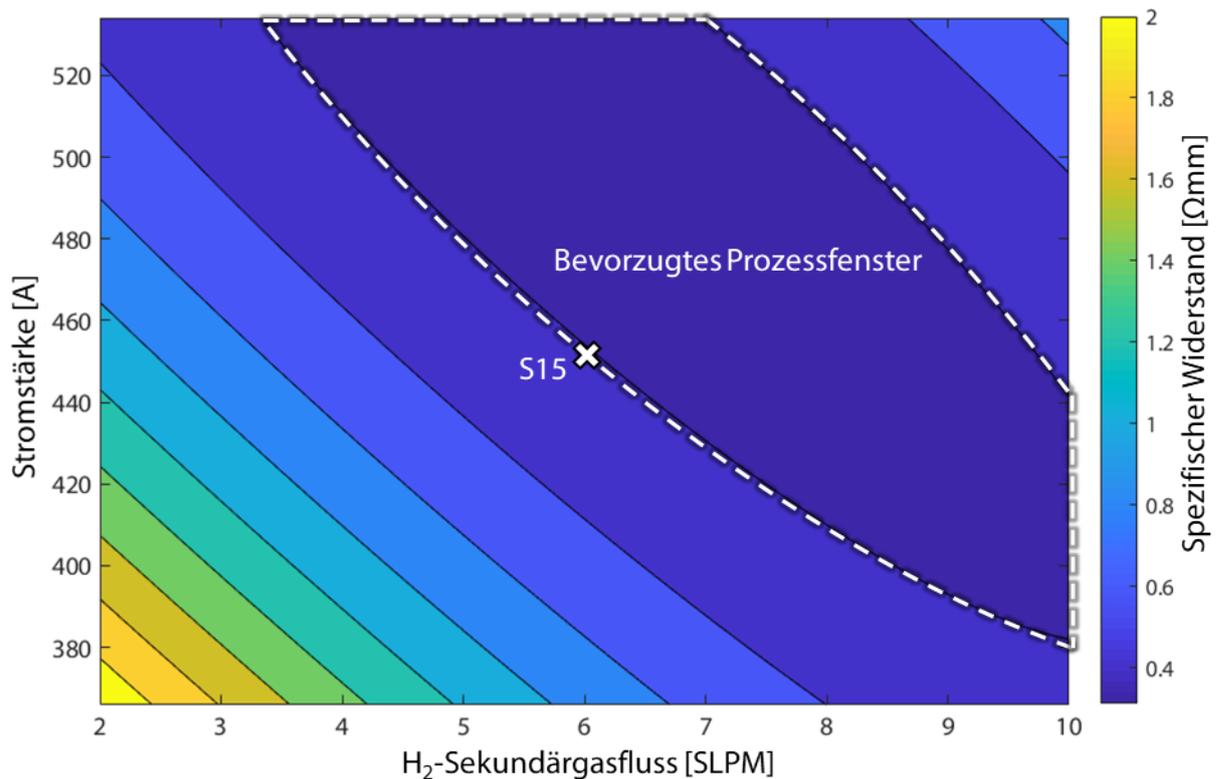


Abbildung 33: Bevorzugtes Prozessfenster für APS-gespritzte $\text{TiO}_x/\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Heizschicht

Für die Anwendung als Heizschicht spielt die Abhängigkeit des Widerstands von $\text{TiO}_x/\text{Cr}_2\text{O}_3$ von der Temperatur eine wichtige Rolle. Ein Heißleiter- bzw. NTC-Verhalten wurde im Bereich von $20\text{ °C} \leq T \leq 320\text{ °C}$ bestätigt. Die Abhängigkeit folgt der Arrhenius-Gleichung (Formel 6). Über die Kalibrierung gespritzter $\text{TiO}_x/\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Beschichtungen mit dieser Gleichung ist der Einsatz der Heizschicht als gleichzeitige Temperatursensorschicht denkbar. Dies ermöglicht eine integrierte Prozesssteuerung der variothermen Temperierung im Kunststoffspritzgießen ohne die Notwendigkeit eines zusätzlichen Temperatursensors.

5 Modelluntersuchungen beschichteter Probekörper

Die Modelluntersuchungen der mit Heizschichtsystemen beschichteten Probekörper erfordern einen Prüfstand, der eine anwendungsnahe Replikation der Beanspruchung widerspiegelt. Da im Kunststoffspritzgießen bevorzugt kurze Zykluszeiten und bei variothermer Prozessführung vorzugsweise rapide Temperaturwechsel vorherrschen, müssen solche Temperaturprofile mit einem Modellprüfstand abbildbar sein. Untersuchungen an Heizschichten in der Literatur beschränken sich entweder auf Dauerheizversuche oder zyklische Tests mit einer geringen Zykluszahl im zwei- bis dreistelligen Bereich. Daher musste im ersten Schritt ein entsprechender Modellprüfstand für die automatisierte Durchführung hochdynamischer Thermozyklen aufgebaut werden. Im nächsten Schritt wurden beschichtete Probekörper thermozyklisch beansprucht. Im Anschluss erfolgte eine erneute Untersuchung ausgewählter Schichteigenschaften, um den Einfluss der thermischen Wechselbeanspruchung zu analysieren. Der Modellprüfstand für Thermozyklusversuche sowie die in den folgenden Abschnitten präsentierten Thermozyklusversuche wurden bereits in [BWK+20] und [BWH+21a] veröffentlicht.

Die elektrische Kontaktierung der Heizschicht in einem Modellprüfstand ist deutlich einfacher zu gestalten, als eine Kontaktierung, die im Kunststoffspritzgießprozess eingesetzt werden kann. Um eine Implementierung in einen solchen Prozess zu gewährleisten, wurde ein Konzept entwickelt und erprobt, mit dessen Hilfe die elektrische Kontaktierung der in Isolationschichten eingebetteten Heizschicht an der Rückseite des beschichteten Körpers ermöglicht wird.

5.1 Aufbau und Funktion des Thermozyklusprüfstands

Das Heizschichtsystem soll im Kunststoffspritzgießen hohe Aufheizraten während einer möglichst kurzen Aufheizphase bis zur gewünschten Temperatur aufweisen und anschließend soll die Wärme über eine konstante Temperierung des Werkzeugs wieder abgeführt werden. Dieser Aufheiz- und Abkühlzyklus spiegelt die zu erwartende, thermische Belastung des Heizschichtsystems wider. Um ein schnelles, reproduzierbares und automatisiertes Umschalten zwischen den Aufheiz- und den Abkühlmodi zu gewährleisten, wurde zunächst ein spezieller Thermozyklusprüfstand entwickelt und zusammengestellt. Dabei wurde der Versuchsaufbau von Bobzin et al. in [BÖK+19] um einen Infrarot-(IR-)Temperatursensor, eine automatisierte, geregelte Steuerung sowie eine fluidbasierte Kühlung des Substrats erweitert. Eine vereinfachte

Darstellung des Aufbaus ist in Abbildung 34 und der tatsächliche Aufbau am Institut für Oberflächentechnik ist in Abbildung 35 dargestellt.

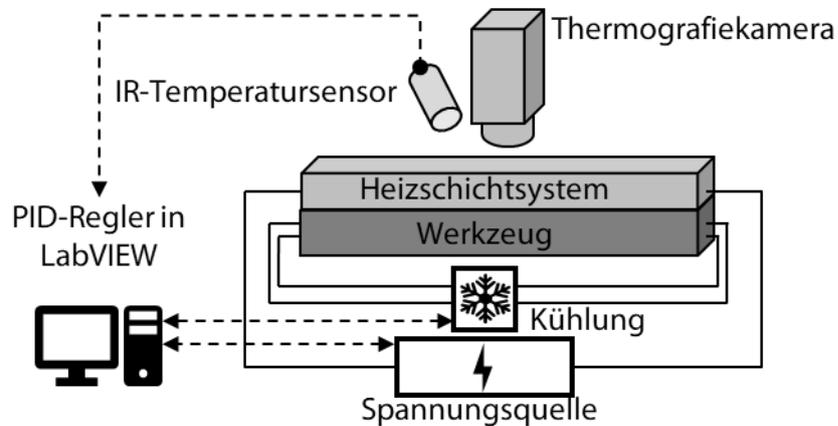


Abbildung 34: Vereinfachte Darstellung des Aufbaus des entwickelten Thermozyklusprüfstands

Der Thermozyklusprüfstand nutzt die Software LabVIEW der Firma National Instruments, Texas, USA, um eine Spannungsquelle, die als Energiezufuhr für das Heizschichtsystem dient, zu steuern. Dabei werden die IST-Werte der Oberflächentemperatur T_{IST} und der Spannung U_{IST} mit jeweils einer Messfrequenz von $f = 8 \text{ Hz}$ sowie der Stromstärke I_{IST} mit $f = 5 \text{ Hz}$ aufgezeichnet. Die Spannung wurde direkt aus der verwendeten Spannungsquelle Chroma 61604 der Firma Datatec, Reutlingen, Deutschland, ausgelesen. Die Temperatur der Oberfläche wurde mit dem Infrarottemperatursensor CT Laser 3ML der Firma Optris, Berlin, Deutschland, überwacht. Mit dem Oszilloskop MSOX3024A der Firma Keysight Technologies, California, USA, wurde die Stromstärke gemessen. Dazu wurden die Strommesszange TCP404XL der Firma Textronix, Beaverton, USA, sowie der Messverstärker TCPA400 derselben Firma genutzt. Nicht in den Regelkreis integriert wurde die Thermografiekamera ThermoCam SC 500 der Firma FLIR, Oregon, USA, zusätzlich eingesetzt, um die Temperaturverteilung auf der Probenoberfläche während der Thermozyklen aufzuzeichnen.

Da beide Temperaturmesssysteme – der Infrarottemperatursensor und die Thermografiekamera – auf Basis von Infrarotstrahlung (IR-Strahlung) funktionieren, musste zur korrekten Darstellung der Temperaturen der Emissionskoeffizient ϵ bestimmt werden. Dies erfolgte mit

einem Emissionsklebeband der Firma Testo, Titisee-Neustadt, Deutschland. Das Emissionsklebeband wurde auf die beschichtete Probenoberfläche aufgeklebt und die Probe mit einer Heizplatte auf einer konstanten Temperatur gehalten. Da das Emissionsklebeband sowohl im Wellenlängenbereich des Sensors als auch der Kamera einen konstanten Emissionskoeffizienten von $\epsilon_{\text{Band}} = 0,95$ besitzt, konnten die Emissionskoeffizienten ϵ_{Sensor} und ϵ_{Kamera} für die untersuchten Probenoberflächen jeweils berechnet werden. Die Emissionskoeffizienten für den Sensor sowie die Thermografiekamera müssen separat betrachtet werden, da die beiden Geräte in zwei unterschiedlichen Wellenlängenbereichen arbeiten. Der IR-Sensor misst bei einer Wellenlänge von $\lambda_{\text{Sensor}} = 2,3 \mu\text{m}$ und die Thermokamera bei $\lambda_{\text{Kamera}} = 7,5 \dots 13 \mu\text{m}$.

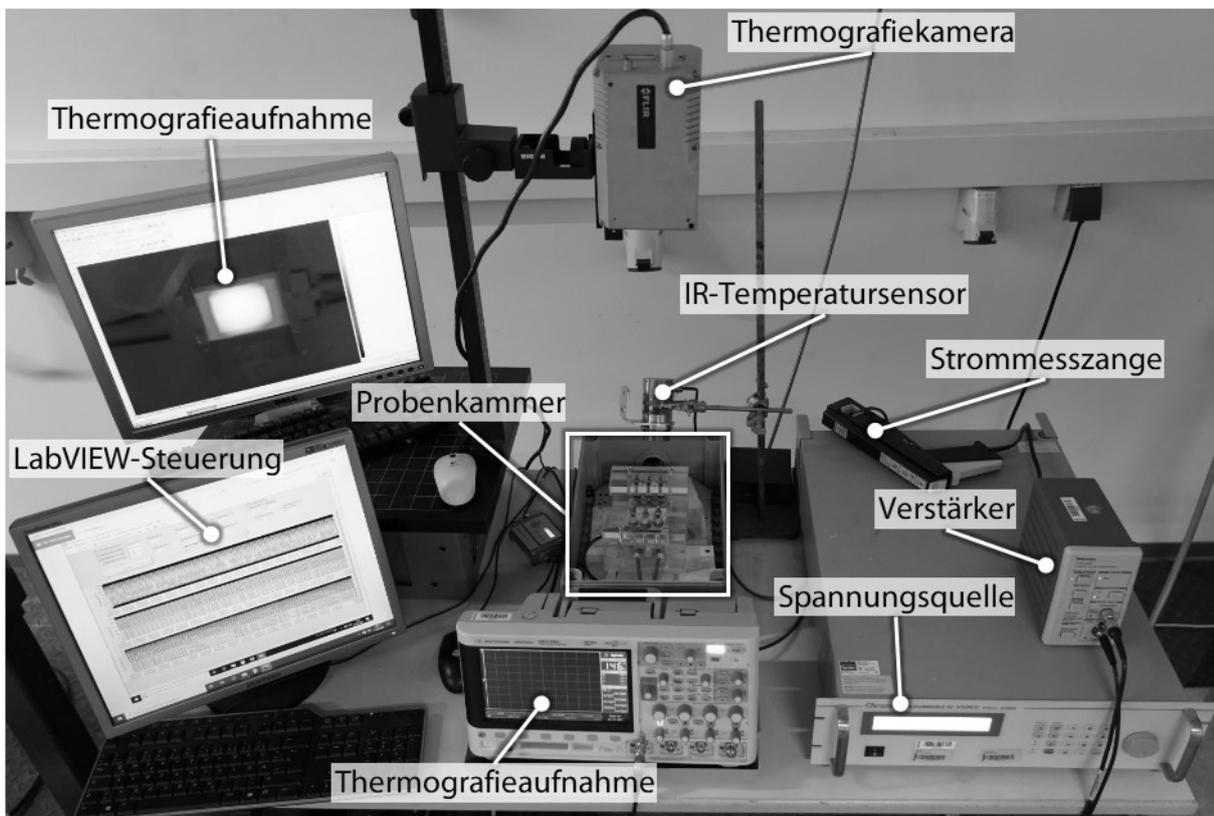


Abbildung 35: Thermozyklusprüfstand am Institut für Oberflächentechnik

Die beschichteten Probekörper wurden auf einer Wärmetauscherplatte aus Aluminium mit einer wärmeleitenden Paste auf der Kontaktfläche aufgebracht, um einen möglichen Werkzeugaufbau für zukünftige Anwendungen beim Kunststoffspritzgießen nachzubilden. Der Wärmetauscher wurde mit konstant temperiertem Wasser durchströmt. Die Wassertemperatur zur

Kühlung betrug bei allen Versuchen $T_K = 18 \text{ °C}$. Diese Temperatur wurde so gewählt, dass ein möglichst großer Temperaturgradient zwischen dem Probekörper und dem Wärmetauscher erreicht werden konnte, ohne dass sich auf den wasserleitenden Komponenten Tau bildet.

Die elektrische Kontaktierung der Heizschicht im Thermozyklusprüfstand erfolgte über Kontaktplatten aus Aluminium, die mit elektrisch isolierten Klemmen auf die Heizschicht gepresst wurden. Auf die Kontaktfläche wurde eine elektrisch leitende Silberpaste aufgetragen, um eine ungleichmäßige Kontaktierung aufgrund der Oberflächenrauheit auszugleichen. Bei Schichtsystemen, die mit der elektrisch isolierenden Al_2O_3 -Decklage versehen waren, wurde diese durch Maskierung der Proben so aufgebracht, dass auf den kurzen Probenseiten jeweils ein Streifen der Fläche $A = 5 \times 40 \text{ mm}^2$ der $\text{TiO}_x/\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Heizschicht zur Kontaktierung offen lag.

Vor Beginn eines Thermozyklustests müssen die Prüfparameter im Prüfprogramm festgelegt werden. Die Prüfparameter sind:

- SOLL-Temperatur T_{SOLL}
- Maximale SOLL-Spannung U_{SOLL}
- Gesamte Zykluszeit t_Z
- Heizzeit t_H
- Anzahl der Zyklen N
- PID-Reglerkonstanten:
 - Proportionalanteil K_c
 - Nachstellzeit t_i
 - Vorhaltezeit t_d

Zur anschaulichen Erklärung der einstellbaren Parameter ist in Abbildung 36 eine Aufzeichnung eines beispielhaften Thermozyklus‘ dargestellt. Die Spannung wird zu Beginn des Zyklus‘ bei $t = 0 \text{ s}$ auf $U = U_{\text{SOLL}}$ eingestellt. Mit dem elektrischen Widerstand R der Heizschicht und dem Ohm’schen Gesetz Formel 4 ergibt sich die Stromstärke I_{IST} . Die Spannung bleibt konstant auf dem maximalen Niveau bis die Oberfläche die vordefinierte SOLL-Temperatur erreicht. Danach wird die Spannungszufuhr reduziert, um eine konstante Arbeitstemperatur zu erhalten. Das Überschwingen über die SOLL-Temperatur kann durch Einstellung der Reglerkonstanten des PID-Reglers (Proportional-Integral-Differenzialregler)

verringert werden. Nach Ablauf der Heizzeit t_H wird die Spannung auf $U = 0 \text{ V}$ gesetzt und die Kühlphase beginnt. Da die Rückseite des Probekörpers durch einen Wärmetauscher gekühlt wird, wird die Wärme der Beschichtung nach Beendigung der Erwärmung zügig abgeführt. Die Gesamtzeit des Zyklus wird so gewählt, dass die Oberfläche eine gewünschte, minimale Temperatur T_{\min} unterschreitet, bevor der nächste Zyklus beginnt. Die minimale Temperatur muss im Einsatz im Kunststoffspritzgießen unterhalb der Kristallisationstemperatur T_{kr} des zu verarbeitenden Kunststoffs liegen. Durch die Wahl einer Temperatur im Bereich $60 \text{ °C} \leq T \leq 80 \text{ °C}$ kann die Beanspruchung, die bei den meisten Kunststoffen entsteht, mit ausreichender Präzision nachgebildet werden. Die aufgezeichnete Stromkurve zeigt, dass die Stromstärke während des Aufheizens bis zum Erreichen der SOLL-Temperatur ansteigt. Dies ist auf den mit steigender Temperatur abnehmenden, elektrischen Widerstand der $\text{TiO}_x/\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Heizschicht zurückzuführen. Das NTC-Verhalten der Heizschicht wurde in Abschnitt 4.3.2 näher erläutert. Da der Widerstand der Beschichtung bei konstanter Arbeitstemperatur konstant ist, sinkt die Stromstärke mit der Spannung ab.

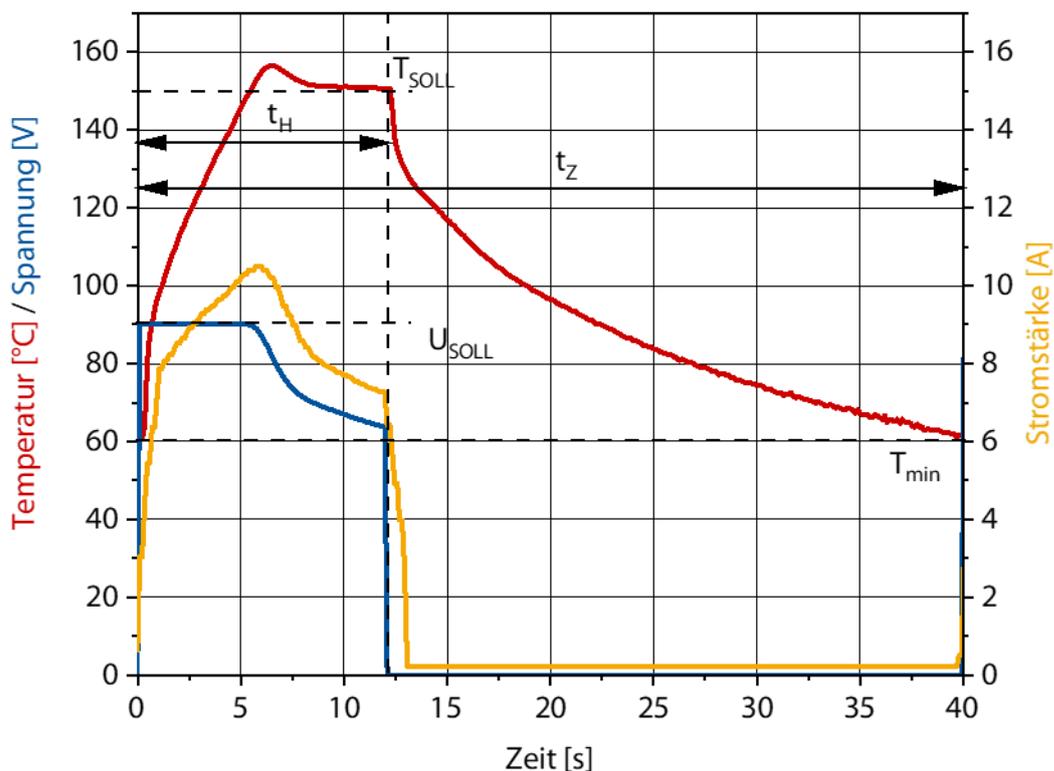


Abbildung 36: Aufgezeichnete Temperatur, Spannung und Stromstärke während eines Thermozyklus [BWK+20]

Nach der Heizperiode ist zu beobachten, dass die Spannung sprunghaft auf $U = 0 \text{ V}$ fällt, während die Stromstärke allmählich abnimmt. Diese Diskrepanz kommt dadurch zustande, dass nicht der tatsächliche Wert, sondern der im Gerät gespeicherte aktuelle Sollwert der Spannung aufgezeichnet wird. Außerdem erreicht die Stromstärke am Ende der Heizphase aufgrund von Hintergrundrauschen nicht genau den Wert $I = 0 \text{ A}$. Dies hängt mit dem Rauschsignal der verwendeten Strommesszange zusammen. Die Herstellerspezifikation gibt ein Rauschen von $I_{\text{noise}} < 250 \text{ mA}$ an. Dies stimmt mit den Beobachtungen überein.

Die PID-Reglerkonstanten wurden bei den Untersuchungen an Heizschichten empirisch ermittelt. Das Ziel bei der Einstellung der PID-Reglerkonstanten lag dabei in einer möglichst schnellen Reaktion der Steuerung, um die SOLL-Temperatur in kürzester Zeit zu erreichen. Dabei darf jedoch nach dem Erreichen dieser Temperatur kein zu starkes Überschwingen der Temperatur auftreten, um eine präzise Steuerung der Temperatur zu erreichen. Die Temperaturschwankung, die durch den PID-Regler verursacht werden kann, besitzt für die Untersuchungen zur Temperaturwechselbeständigkeit keinen großen Stellenwert, sodass lediglich ein stabiler Regler angestrebt wurde. Die konkrete Einstellung der PID-Reglerkonstanten bleibt jedoch für den zukünftigen Betrieb als Heizelement im Kunststoff-spritzgießen von hoher Relevanz.

5.2 Thermozyklusversuche im Modellprüfstand

Mit dem beschriebenen Thermozyklusprüfstand wurde eine realitätsnahe Beanspruchung des Heizschichtsystems außerhalb von Kunststoffspritzgießanlagen ermöglicht. Die Proben sind aufgrund ihrer deutlich geringeren Größe und weniger komplizierten Geometrie wesentlich effizienter zu fertigen und zu untersuchen als tatsächliche Formwerkzeuge. In den folgenden Abschnitten werden die Herstellung der Proben mit dem APS-Verfahren sowie die erzielten Ergebnisse und Erkenntnisse aus den Thermozyklusversuchen präsentiert.

5.2.1 Herstellung der Proben

Die Prüflinge für die Untersuchungen im Thermozyklusprüfstand wurden so ausgelegt, dass ein einfacher Einbau in den Thermozyklusprüfstand möglich ist. Als Substratwerkstoffe wurden der Warmarbeitsstahl X38CrMoV5-1 der Firma MARKS GmbH, Eisenberg, Deutschland, sowie der Werkzeugstahl C45W der Firma WERTZ, Aachen, Deutschland, verwendet. Diese beiden Stahlsorten finden häufig Anwendung im Formwerkzeugbau des

Kunststoffspritzgießens. Die Substrate wiesen eine einheitliche Länge von $l = 100$ mm, eine Breite von $b = 60$ mm bzw. $b = 50$ mm und eine Höhe von $h = 8$ mm bzw. $h = 5$ mm auf. Die Wahl zwischen diesen beiden Substratwerkstoffen zeigte keinen signifikanten Einfluss auf die Funktion des Heizschichtsystems. Für das Schichtsystem wurden die in den vorangegangenen Unterkapiteln 4.1.4 und 4.3 untersuchten Pulverwerkstoffe verwendet. Während die erste Al_2O_3 -Beschichtung vollflächig auf dem Substrat aufgespritzt wurde, wurden die $\text{TiO}_x/\text{Cr}_2\text{O}_3$ - und die zweite Al_2O_3 -Beschichtung unter Verwendung von Maskierungen aufgetragen, um die in Abbildung 37 dargestellten Kontaktflächen für eine Klemmkontaktierung zu erhalten.

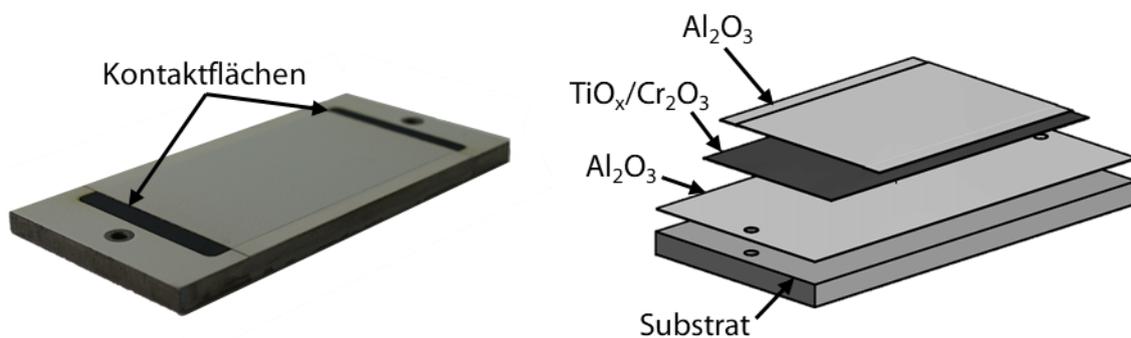


Abbildung 37: Beschichtete Probe (links), CAD-Explosionszeichnung (rechts) [BWK+20]

Als Verfahrensvariante des TS wurde APS mit dem Plasmabrenner TriplexPro-210 der Firma Oerlikon Metco, Pfäffikon, Schweiz, für alle Lagen des Schichtsystems verwendet. Dies besitzt den Vorteil, dass das gesamte Schichtsystem mit einer einzigen Produktionsanlage hergestellt werden kann. Die Prozessparameter sind in Tabelle 7 aufgelistet. An dieser Stelle werden ebenfalls Prozessparameter für den Werkstoff NiCr20 der Firma GTV Verschleißschutz GmbH, Luckenbach, Deutschland, aufgeführt. Zunächst wurde auf die Verwendung einer Haftvermittlerbeschichtung verzichtet, da eine zusätzliche Lage zwischen dem Werkzeug und der Oberfläche einen zusätzlichen thermischen Widerstand dar, der die Wärmeabfuhr beeinträchtigt. Um die Beständigkeit des Heizschichtsystems im Kunststoffspritzgießprozess zu erhöhen, wurde im späteren Verlauf NiCr20 als Haftvermittler zwischen Substrat und der Al_2O_3 -Grundisolation eingesetzt. Dabei dient die NiCr20-Beschichtung darüber hinaus dem Korrosionsschutz des Werkzeugstahls [Pru08].

Tabelle 7: Prozessparameter mit dem Plasmabrenner TriplexPro-210

Werkstoff		Al ₂ O ₃	TiO _x /Cr ₂ O ₃	NiCr20
Hersteller		Oerlikon	Ceram GmbH	GTV Verschleiß- schutz
		Metco		
Produktbezeichnung		Amdry 6062	TiO _x /Cr ₂ O ₃ 80/20	80.20.1
Morphologie		kantig	kantig	sphärisch
Fraktion	[µm]	-45 +22	-25 +5	-53 +20
Düsendurchmesser	[mm]	9	9	9
Prozessgase	[SLPM]	60 Ar	60 Ar	70 Ar
		6 H ₂	6 H ₂	
Stromstärke	[A]	450	450	400
Spritzabstand	[mm]	120...130	120...130	120
Mäanderbreite	[mm]	5	5	5
Robotergeschwindigkeit	[mm/s]	600...1.000	600...1.000	1.000
Injektordüse	[mm]	2	2	2
Trägergas	[SLPM]	5,5 Ar	7,5 Ar	4,5 Ar
Drehscheibenrate	[%]	20	20	15
Schichtdicke	[µm]	100	50...100	40...80

Der Spritzabstand für die Isolations- und Heizschichten wurde im Laufe der Untersuchungen von $s = 130$ mm auf $s = 120$ mm reduziert, sodass jeweils die Parametersätze A15 für Al₂O₃ und S15 für TiO_x/Cr₂O₃ verwendet werden können. Dies ermöglichte außerdem das Beibehalten der Robotereinstellung für alle Einzellagen. Um die resultierende Substraterwärmung zu reduzieren, wurde die Robotergeschwindigkeit von $v_R = 600$ mm/s bis auf $v_R = 1.000$ mm/s erhöht. Das Heizverhalten des Schichtsystems wurde dadurch nicht beeinträchtigt.

In Abbildung 38 ist ein exemplarischer Querschliff unter einem Lichtmikroskop der im Folgenden untersuchten Heizschichtsysteme abgebildet. Die TiO_x/Cr₂O₃-Beschichtung weist eine relativ dichte Struktur auf, wohingegen die Al₂O₃-Beschichtungen tendenziell eine höhere Porosität besitzen. Charakteristisch für TiO_x/Cr₂O₃ sind farblich unterschiedlich ausgeprägte Lamellen erkennbar. Dies deckt sich mit Beobachtungen in der eingangs gesichteten Literatur, wie z. B. [FFK+10, BMF+03, BMF+06]. Die Farbvariation der Lamellen innerhalb einer

Grauskala sind in unterschiedlichen Anteilen von Sauerstoffvakanz in den einzelnen Splats begründet.



Abbildung 38: Lichtmikroskopischer Querschliff des Heizschichtsystems mit dem Parameter S15 [BWK+20]

5.2.2 Ergebnisse der Thermozyklusversuche

Zunächst wurde, wie in [BWK+20] publiziert ist, die Temperaturwechselbeständigkeit des Heizschichtsystems in einem für die konventionelle, variotherme Werkzeugtemperierung üblichen Temperaturbereich zwischen $T_{\min} = 60\text{ °C}$ und $T_{\max} = 150\text{ °C}$ erprobt. Die verwendeten Prüfparameter am Thermozyklusprüfstand sind der Tabelle 8 zu entnehmen.

Tabelle 8: Prüfparameter für Thermozyklusprüfung und Emissionskoeffizienten in [BWK+20]

$T_{\text{SOLL}}\text{ [°C]}$	$U_{\text{SOLL}}\text{ [V]}$	$t_z\text{ [s]}$	$t_H\text{ [s]}$	$N\text{ [-]}$	$T_K\text{ [°C]}$	$\epsilon_{\text{Sensor}}\text{ [-]}$	$\epsilon_{\text{Kamera}}\text{ [-]}$
150	90	40	12	10.000	18	0,33	0,74

Die Thermozyklusprüfung wurde sowohl mit einem vollständigen Schichtsystem, wie in Abbildung 38 dargestellt, als auch mit einem Schichtsystem ohne die finale Al₂O₃-Deckisolation durchgeführt. Dies ermöglichte die Durchführung zusätzlicher Untersuchungen der Heizschicht nach erfolgter Thermozyklusprüfung. Beide Schichtsysteme zeigen jedoch ein ähnliches Temperaturprofil und überstehen die beaufschlagte Beanspruchung ohne offensichtliche Schädigungen. Der Temperaturverlauf der Oberfläche des vollständigen Schichtsystems ist in Abbildung 39 aufgetragen. Bei den ersten fünf Zyklen ist ein stetiger Anstieg der minimalen Temperatur nach der Abkühlphase zu erkennen. Ab dem fünften Zyklus stellt sich eine

konstante, minimale Temperatur ein und der Versuch läuft ab diesem Zeitpunkt gleichmäßig ab. Diese Anlaufphase ist in der stetigen Kühlung der Probenrückseite begründet. Die Wärmezufuhr durch die Heizschicht und die Wärmeabfuhr müssen zu Beginn der Prüfung einen stabilen Zustand erreichen.

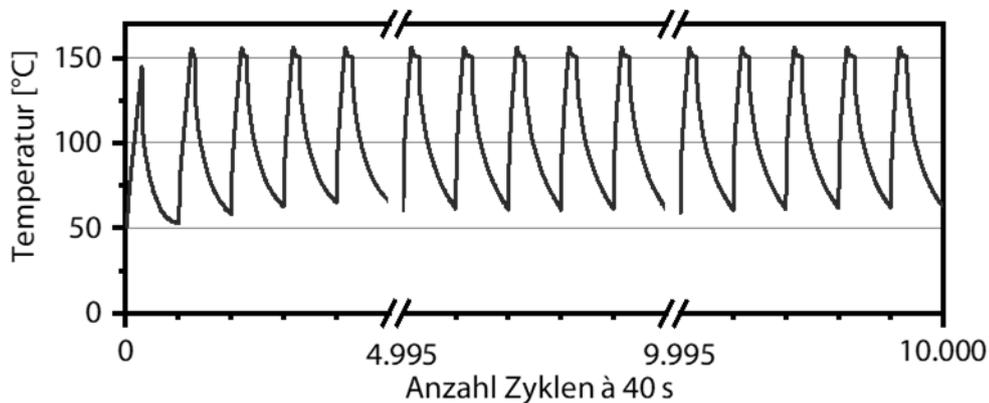


Abbildung 39: Temperaturverlauf der Probenoberfläche mit vollständigem Schichtsystem während eines Thermozyklustests mit $t_z = 40$ s [BWK+20]

Im direkten Vergleich der akuten Heizraten der beiden Schichtsysteme in Abbildung 40 ist der praktische Unterschied ersichtlich. Die akute Heizrate ergibt sich dabei aus der Abtastrate des IR-Temperatursensors von $f = 8$ Hz. Die gemittelte Heizrate des Systems ohne Deckisolation ist mit einem Durchschnitt von $\dot{T}_{\text{ohne}} = 18$ K/s bis zum Erreichen von $T_{\text{SOLL}} = 150$ erwartungsgemäß höher als die des Schichtsystems mit Deckisolation mit $\dot{T}_{\text{mit}} = 16$ K/s. Dies hat zur Folge, dass die SOLL-Temperatur mit Deckisolation etwa eine halbe Sekunde später erreicht wird. Die reduzierte Heizrate ist darin begründet, dass die in der Heizschicht generierte Wärme durch die Deckisolation geleitet werden muss. Bei Betrachtung des konstanten Bereichs nach der initialen Sprungantwort ist auffällig, dass die Heiz- und Kühlrate jeweils einen stationären Zustand erreichen, der in beiden Fällen gleich ausgeprägt ist. Dies war zu erwarten, da die Heizschichten aufgrund der gleichen, elektrischen Leistung auch die gleiche Heizleistung aufweisen.

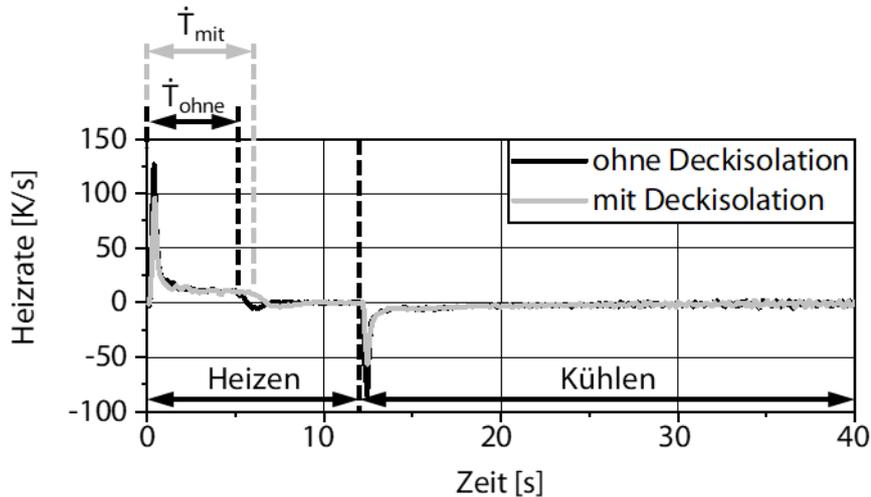


Abbildung 40: Akute Heizraten innerhalb eines Thermozyklus‘ mit und ohne Deckisolation

Durch die Berechnung der durchschnittlichen Heizrate von 60 °C bis 150 °C lässt sich die Entwicklung der Heizrate über die Zeit beobachten. In Abbildung 41 ist zu erkennen, dass die mittlere Heizrate von $\dot{T}_m = 16$ K/s über die $N = 10.000$ Zyklen relativ konstant blieb. Daraus ergeben sich konstant kurze Aufheizzeiten zum Erreichen der gewünschten Arbeitstemperatur, was eine hochdynamische Temperierung der Kavitätsoberfläche beim Kunststoffspritzgießen verspricht. Die erreichbare Aufheizrate hängt mit der tatsächlichen Leistungseinbringung in die Heizschicht zusammen. Diese war jedoch durch die verwendete Spannungsquelle im Thermozyklusprüfstand begrenzt. Im Laufe der 10.000 Zyklen war eine geringfügige Abnahme von im Durchschnitt $\Delta\dot{T} = 2\%$ zu verzeichnen. Dies ist auf einen gleichzeitigen Anstieg des Widerstands der Heizschicht in ähnlicher Größenordnung zurückzuführen. Der in Abbildung 41 dargestellte Widerstand wurde aus den aufgezeichneten Leistungsdaten mit Hilfe des Ohmschen Gesetzes (Formel 4) berechnet. Da die maximale Spannung durch einen SOLL-Wert konstant vorgegeben wurde, sank im Folgeschluss die Stromstärke, die durch die Heizschicht geflossen ist. Die reduzierte Stromstärke führte zu einer schwächeren Joule’schen Erwärmung der Heizschicht. Durch Anpassung der maximalen Spannung während der Heizzeit bei höheren Zykluszahlen ist der Betrieb mit einer konstanten Heizrate möglich. Der Anstieg des Schichtwiderstands ist irreversibel und ähnelt den Untersuchungen zur Temperaturabhängigkeit des Widerstands von TiO_x/Cr_2O_3 aus Abschnitt 4.3.2. Gegenüber der

Beanspruchung durch die Warmauslagerung erfuhr die Beschichtung bei der Thermozyklusprüfung geringere Temperaturen, wodurch sich der Effekt auf den elektrischen Widerstand weniger stark ausprägte.

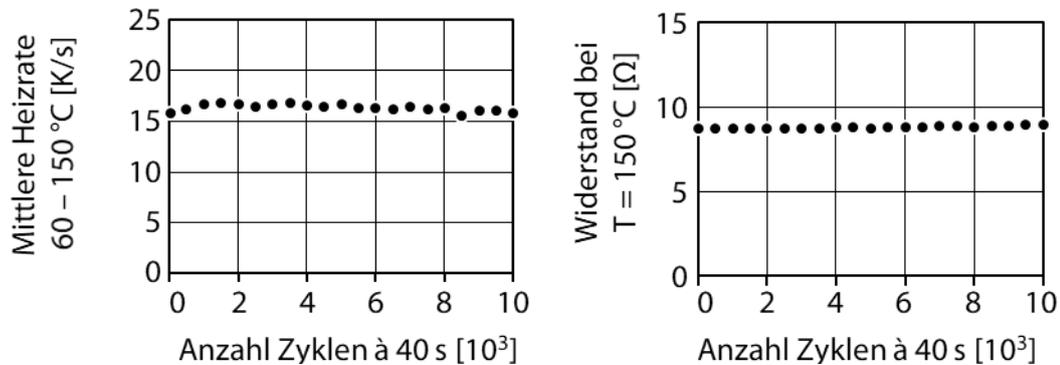


Abbildung 41: Mittlere Heizrate von 60 °C bis 150 °C auf der Probenoberfläche mit vollständigem Schichtsystem (links) und des aus Leistungsdaten errechneten Schichtwiderstands bei T = 150 °C (rechts) [BWK+20]

Die Thermografie-Aufnahmen in Abbildung 42 zeigen die Draufsicht auf das Heizschichtsystem während der Heizphase. Die elektrischen Kontaktbereiche befinden sich jeweils am oberen und unteren Rand des Aufnahmerahmens, sind aber nicht abgebildet, da der Aufnahmebereich begrenzt ist. Die Temperaturverteilung auf der Probenoberfläche in Richtung des Stromflusses ist homogen. Die verringerte Temperatur an den Rändern der Beschichtung ist auf eine erhöhte Wärmeableitung zurückzuführen und ist unvermeidlich. Inhomogenitäten der Temperaturverteilung, wie sie in früheren Arbeiten in [BÖK+19] beobachtet worden sind, wurden nicht festgestellt. Dies kann einerseits mit einer geringeren Schichtdicke und die damit verbundenen, vermutlich geringeren Eigenspannung innerhalb der Beschichtung begründet sein. Andererseits wurde ein Drei-Kathoden-Plasmabrenner anstelle eines Ein-Kathoden-Plasmabrenners verwendet, dessen Prozessstabilität tendenziell besser ist. Darüber hinaus wurden beim Vergleich der Aufzeichnungen von den ersten bis zu den letzten Thermozyklen trotz nachgewiesenem, geringfügigem Anstieg des Schichtwiderstands keine Veränderungen der Temperaturverteilung und des Erwärmungsverhaltens festgestellt.

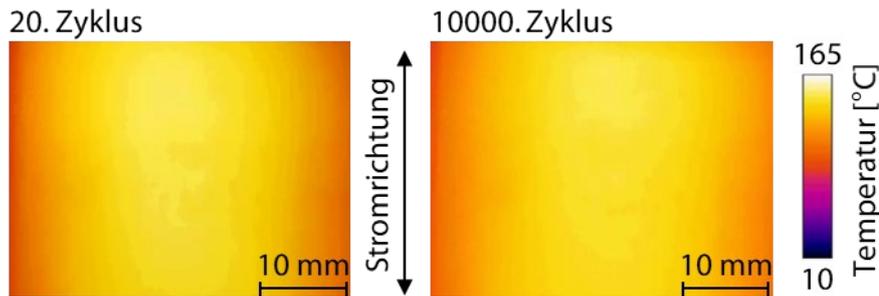


Abbildung 42: Temperaturverteilung während der Heizphase mit konstanter Temperatur nach der Anlaufzeit (links) und nach 10.000 Zyklen (rechts) [BWK+20]

Am Prüfling ohne Deckisolation wurden Phasenanalysen der Heizschicht sowohl vor als auch nach den 10.000 Thermozyklen durchgeführt. Diese Spektren sowie das des $\text{TiO}_x/\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Pulvers sind in Abbildung 43 dargestellt. Wie bei den Untersuchungen in Abschnitt 4.3.1 bereits gezeigt, ist die gleiche Phasenzusammensetzung in der Heizschicht zu sehen. Diese sind geringe Mengen an TiO_2 in Form von Rutil und Cr_2O_3 sowie im Wesentlichen verschiedene Andersson-Phasen und Magnéli-Phasen. Da diese Phasen durch mehrere, teilweise kleine Peaks gekennzeichnet sind, die sich in Abhängigkeit vom Wert von n verschieben, wurden sie zur besseren Darstellung flächig eingezeichnet. Während im $\text{TiO}_x/\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Pulver deutlichere Peaks für Andersson-Phasen und Magnéli-Phasen zu sehen sind, sind die Peaks in der Beschichtung weniger signifikant. Der Unterschied zwischen den Spektren der Beschichtung und des Pulvers ist auf den Spritzprozess zurückzuführen. Aufgrund von Oxidations- und Reduktionsreaktionen ändert sich die Substöchiometrie. Eine quantitative Veränderung einzelner Andersson-Phasen und Magnéli-Phasen kann jedoch nicht eindeutig festgestellt werden. Außerdem ist das Vorhandensein von leicht defekten Suboxiden, die die Peaks verbreitern oder verschieben könnten, nicht ausgeschlossen. Auffällig ist, dass kein quantitativer Unterschied zwischen den beiden Zuständen vor und nach den Thermozyklen zu verzeichnen ist. Dies festigt die Annahme, dass keine Änderung der Phasenzusammensetzung durch den Betrieb der Heizschicht auftritt. Nach Angaben in der Literatur in [BSS+09, LW13, Hay81] könnten Änderungen der Substöchiometrie von TiO_x bzw. $\text{TiO}_x/\text{Cr}_2\text{O}_3$ jedoch zu gering sein, um mit XRD detektiert zu werden, und dennoch zu einer geringfügigen Änderung des elektrischen Widerstands führen.

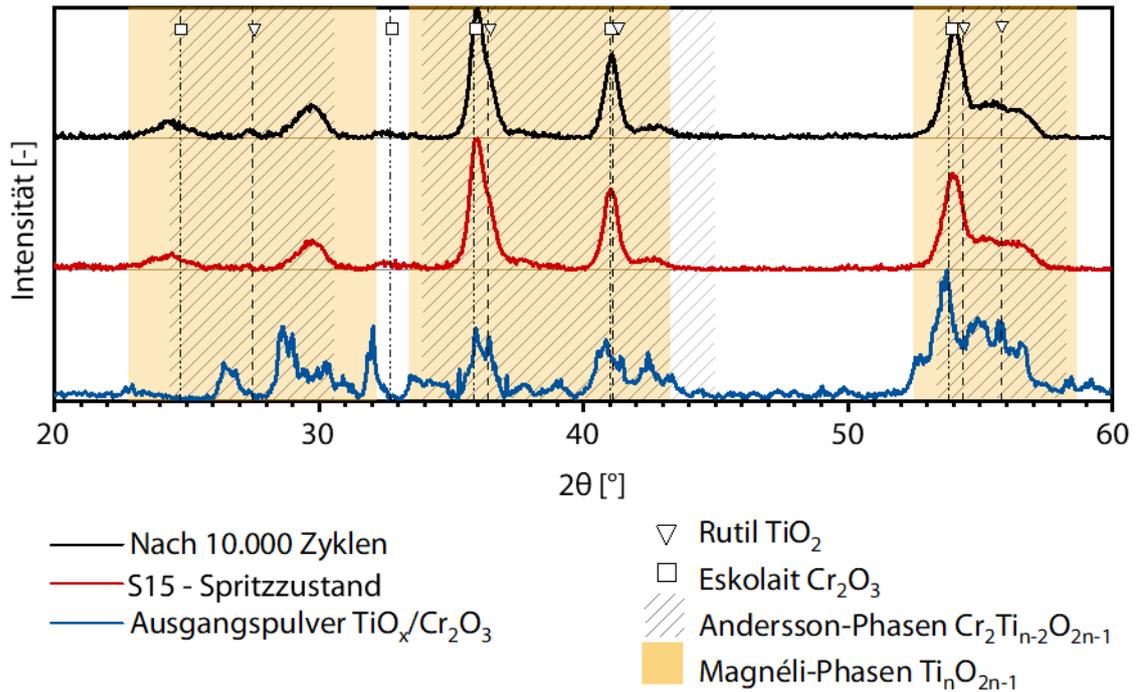


Abbildung 43: XRD-Spektren des TiO_x/Cr_2O_3 -Pulvers sowie der Heizschicht vor und nach 10.000 Thermozyklen bei $50\text{ °C} \leq T \leq 150\text{ °C}$ mit den JCPDS-Nummern aus Tabelle 6 [BWK+20]

Das Heizschichtsystem hat die Untersuchungen im Temperaturbereich bis $T = 150\text{ °C}$ ohne Beschädigung bestanden. Um jedoch die eventuellen Grenzen des Heizschichtsystems zu erforschen, wurde ein größerer Temperaturbereich bis $T = 220\text{ °C}$ erprobt und in [BWH+21a] publiziert. Dieser Temperaturbereich ist für die Kunststoffverarbeitung von Relevanz, da beispielsweise der häufig verwendete Kunststoff Polyamid 6 (PA6) in diesem Bereich verarbeitet wird. Die verwendeten Prüfparameter für die Thermozyklusprüfung sind in Tabelle 9 gelistet. Die Prüflinge wurden bei diesen Untersuchungen ausschließlich ohne Deckisolation getestet, um die Vorgänge in der Heizschicht analysieren zu können.

Tabelle 9: Prüfparameter für Thermozyklusprüfung und Emissionskoeffizienten in [BWH+21a]

T_{SOLL} [°C]	U_{SOLL} [V]	t_z [s]	t_H [s]	N [-]	T_K [°C]	ϵ_{Sensor} [-]	ϵ_{Kamera} [-]
220	95	45	14	5.000	18	0,48	0,64

Wie in Abbildung 44 aufgetragen, steigt die IST-Temperatur rasch an, bis sie die SOLL-Temperatur erreicht. Nach der Aufheizphase leitet ein deutlicher Temperaturabfall die Kühlphase ein. Wie erwartet verläuft die Abkühlung nicht linear, da die Kühlrate mit sinkender Temperaturdifferenz $\Delta T = T_{\text{IST}} - T_{\text{K}}$ abnimmt. Während des gesamten 'Thermozyklus' wurde eine schnelle Erwärmung von $T_{\text{min}} = 70 \text{ °C}$ auf $T_{\text{max}} = 220 \text{ °C}$ beobachtet. Die anfängliche Heizrate von über $\dot{T} = 13 \text{ K/s}$ fiel jedoch im Laufe der 5.000 Thermozyklen allmählich auf $\dot{T} = 11 \text{ K/s}$ ab. Dennoch konnte die Zieltemperatur während der festgelegten Heizzeit t_{H} erreicht werden.

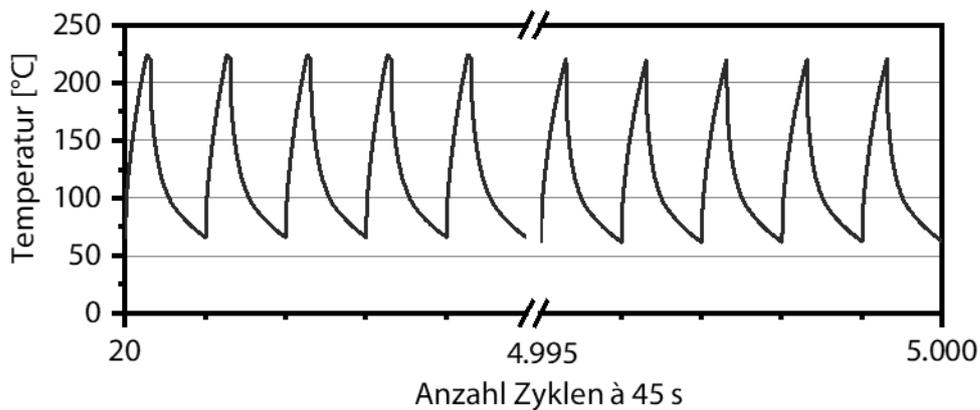


Abbildung 44: Temperaturverlauf der Oberfläche zu Beginn und zum Ende der Thermozyklusprüfung [BWH+21a]

Die Temperaturverteilung auf der Oberfläche des zehnten Zyklus nach der Anlaufphase sowie des 5.000sten Zyklus ist in Abbildung 45 dargestellt. Aufgrund der verbesserten Wärmeabfuhr an den Rändern der Heizschicht fällt die Temperatur an diesen Stellen – wie auch bei den vorherigen Untersuchungen – ab. Nichtsdestotrotz wird eine ähnlich homogene Temperaturverteilung sowohl zu Beginn als auch zum Ende der Thermozyklusprüfung beobachtet.

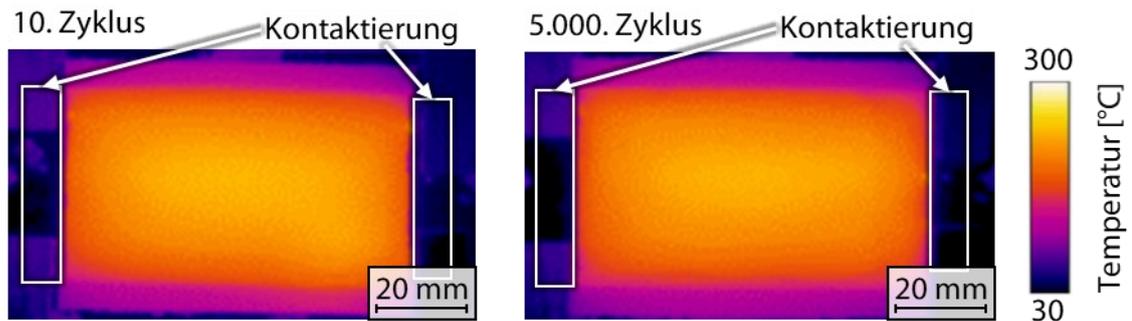


Abbildung 45: Temperaturverteilung auf der Oberfläche während der Heizphase im 10. Zyklus und im 5.000. Zyklus [BWH+21a]

Vor und nach der Thermozyklusprüfung wurden REM-Aufnahmen der $\text{TiO}_x/\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Heizschicht in der Draufsicht aufgenommen, um etwaige Veränderungen in der Struktur zu detektieren. Wie in Abbildung 46 zu sehen ist, bilden sich innerhalb der Splats Mikrorisse. Diese Mikrorisse können möglicherweise durch Relaxation von Eigenspannungen, die nach dem Beschichtungsprozess in der Beschichtung verbleiben, auftreten. Da Risse jeglicher Form den effektiven Querschnitt, der für den Stromfluss verfügbar ist, reduzieren, spielen sie eine wesentliche Rolle bei den vorhergehend beschriebenen Anstiegen des Widerstands der Heizschichten. Bei Auslagerungsversuchen, die im Abschnitt 4.3.2 beschrieben wurden, erfuhr der Anstieg des elektrischen Widerstands eine Sättigung, sodass vermutet wird, dass die Mikrorissbildung nach einer Relaxation von initial vorhandenen Eigenspannungen ebenfalls stoppt. In Anbetracht der in Abbildung 45 gezeigten, unveränderten Temperaturverteilung wird davon ausgegangen, dass diese zusätzlichen Mikrorisse die Heizleistung des Schichtsystem nicht signifikant beeinträchtigen. Damit unterscheiden sich diese Mikrorisse von den Rissen, die von Bobzin et al. [BÖK+19] beobachtet wurden und zu lokalen Hotspots in der Heizschicht führten.

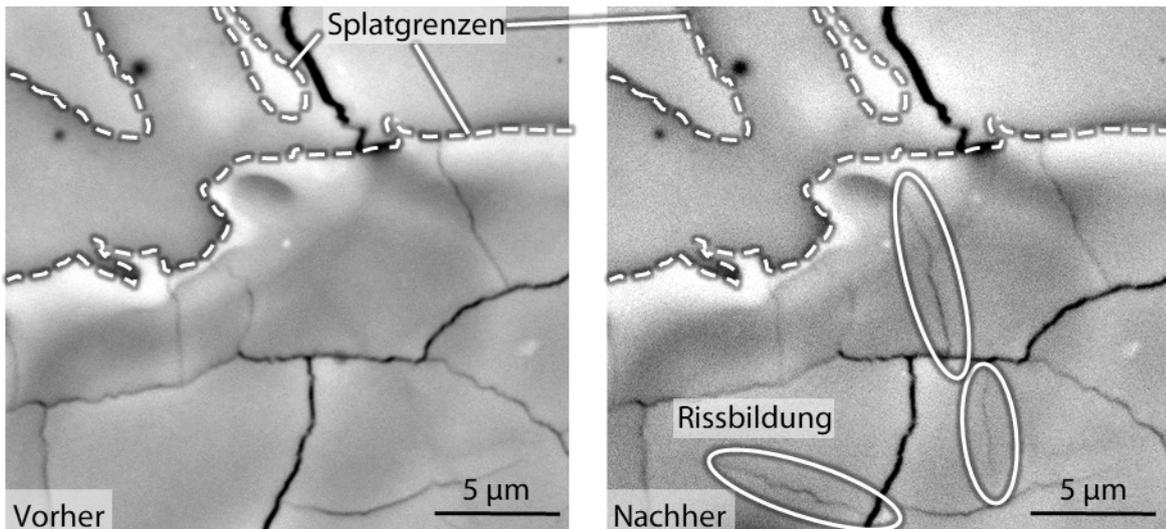


Abbildung 46: Draufsicht auf die $\text{TiO}_x/\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Heizschicht im REM vor (links) und nach (rechts) erfolgter Thermozyklusprüfung bei $70\text{ °C} \leq T \leq 220\text{ °C}$ [BWH+21a]

Der temperaturabhängige Widerstand dieser Heizschicht wurde ebenfalls vor und nach der Thermozyklusprüfung mit dem Versuchsaufbau, der in Abbildung 23 beschrieben ist, gemessen. Die Messungen erfolgten im Temperaturbereich von $80\text{ °C} \leq T \leq 320\text{ °C}$. Der gemessene Widerstand wurde anschließend mit den Abmessungen der Heizschicht verrechnet, um den spezifischen Widerstand zu erhalten. Die Ergebnisse der Messungen sind im Arrhenius-Plot in Abbildung 47 dargestellt. Der spezifische Widerstand vor und nach der Thermozyklusprüfung ist vergleichbar und zeigt keine signifikanten Unterschiede. Die Annäherung, die mit einer auf den spezifischen Widerstand angepassten Arrhenius-Gleichung gemäß Formel 7 bestimmt wurde, stimmt mit den gemessenen Daten mit einem $R^2 = 0,99$ überein. Die Anpassung der Arrhenius-Gleichung (Formel 6) erfolgt über die Umrechnung des Widerstands zum spezifischen Widerstand gemäß Formel 5. Daraus ergibt sich:

Formel 7: Arrhenius-Gleichung für den spezifischen Widerstand

$$\rho(T) = \rho_0 e^{\frac{-E_a}{R_m T}}$$

$\rho(T)$: Temperaturabhängiger, spezifischer Widerstand [Ωm]

ρ_0 : Präexponentieller Koeffizient [Ωm]

E_a : Aktivierungsenergie [J/mol]

R_m : Universelle Gaskonstante [J/(mol · K)]

T: Temperatur [K]

Der berechnete Wert der Aktivierungsenergie $|E_a| = 6.202 \text{ J/mol} = 0,064 \text{ eV}$ für die untersuchte $\text{TiO}_x/\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Heizschicht liegt innerhalb des Bereichs von 0,01 eV bis 1,67 eV, der von [LW13] für die Bandlücke von Titansuboxiden angegeben wird. Der vorexponentielle Koeffizient ρ_0 stieg marginal von $\rho_{0,1} = 3,86 \cdot 10^{-5} \Omega\text{m}$ auf $\rho_{0,2} = 3,88 \cdot 10^{-5} \Omega\text{m}$. Bei Betrachtung der angenäherten Funktion ergibt sich für den spezifischen Widerstand der Heizschicht bei Raumtemperatur ein Wert von $\rho(T = 20 \text{ }^\circ\text{C}) = 4,94 \cdot 10^{-4} \Omega\text{m}$. Dies entspricht dem Erwartungswert gemäß des Regressionsmodells im Konturplot in Abbildung 25. Der tatsächliche Messwert mit der Vierleitermethode beträgt $\rho(T = 20 \text{ }^\circ\text{C}) = 5,02 \cdot 10^{-4} \Omega\text{m}$, wodurch sich eine Abweichung des Modells von 1,6 % ergibt.

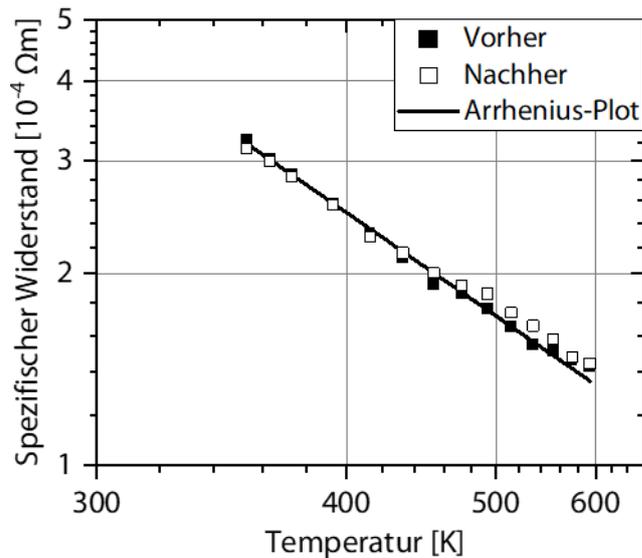


Abbildung 47: Arrhenius-Plot des spezifischen Widerstands der Heizschicht über der Temperatur vor und nach der Thermozyklusprüfung mit 5.000 Zyklen bei $70 \text{ °C} \leq T \leq 220 \text{ °C}$ [BWH+21a]

Um nun die Betriebsgrenzen des Heizsystems zu erproben, wurden Heizraten von $\dot{T} > 25 \text{ K/s}$ eingestellt. Dies war unter Verwendung einer höheren Spannung von $U = 110 \text{ V}$ im Vergleich zu der zuvor verwendeten Spannung $U_{\text{SOLL}} = 95 \text{ V}$ möglich. In Verbindung mit dem eher trägen PID-Regler schwang die IST-Temperatur deutlich über die SOLL-Temperatur auf $T_{\text{IST,max}} = 240 \text{ °C}$. Diese Temperatur lag außerhalb des Anwendungsbereichs der eingesetzten Silberleitpaste in den elektrischen Kontaktflächen. Wie in den in Abbildung 48 gezeigten thermografischen Aufnahmen zu erkennen ist, traten bereits nach wenigen hundert Thermozyklen lokale Hotspots an den Kontaktflächen auf. Nach weitergeführter Prüfung mit kontinuierlichen Thermozyklen führt die lokal erhöhte Temperatur zu einem vollständigen Versagen der Leitpaste, wodurch sich die effektive Kontaktfläche reduziert. Durch die resultierende, ungleichmäßige Stromeinspeisung stellt sich eine ebenfalls ungleichmäßige Temperaturverteilung auf der Oberfläche ein, wie in Abbildung 48 rechts zu sehen ist.

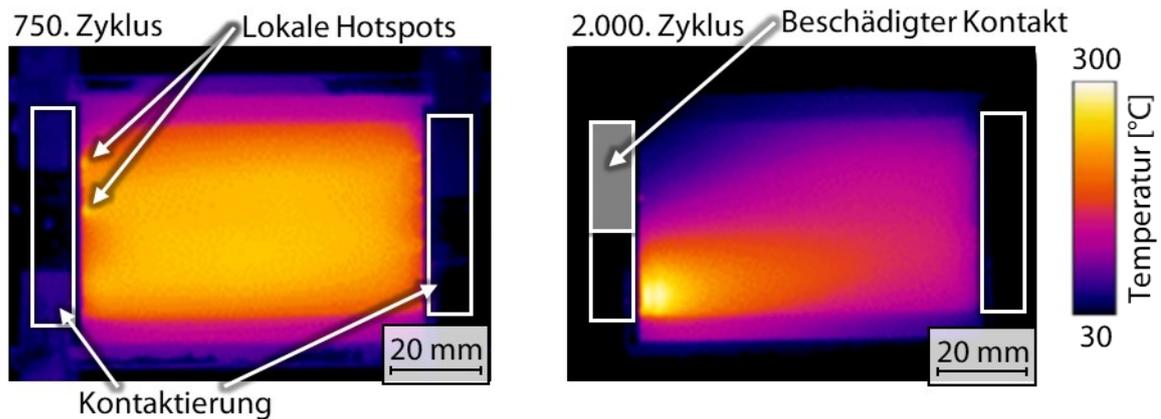


Abbildung 48: Temperaturverteilung auf der Oberfläche bei defekten, elektrischen Kontakten aufgrund von degenerierter Silberleitpaste [BWH+21a]

Die Klemmkontaktierung wurde eingangs gewählt, da diese für Thermozyklusprüfungen im Modellprüfstand mit geringem Aufwand umsetzbar war. Da die Kontaktierung jedoch bei stärkerer, thermischer Beanspruchung versagt, während die Heizschicht selbst unbeschädigt bleibt, war die Entwicklung eines beständigeren Konzepts zur elektrischen Kontaktierung der Heizschicht unumgänglich. Daher wurde das in Abbildung 49 gezeigte Konzept erprobt. Die elektrische Kontaktierung der Heizschicht erfolgt dabei über Schrauben, die mit der Heizschicht verbunden sind und auf der Rückseite des Substrates herausragen. Kommerziell verfügbare Schrauben besitzen normgemäß eine Phase am Schraubenkopf. Diese führt jedoch dazu, dass die Beschichtung nicht ebenflächig erfolgen kann. Aus diesem Grund wurden die Substrate inklusive eingesetzter Senkkopfschrauben soweit abgefräst, dass keine Phase am Schraubenkopf existiert und ein ebener, lückenloser Übergang vom Schraubenkopf zum Substrat entsteht.

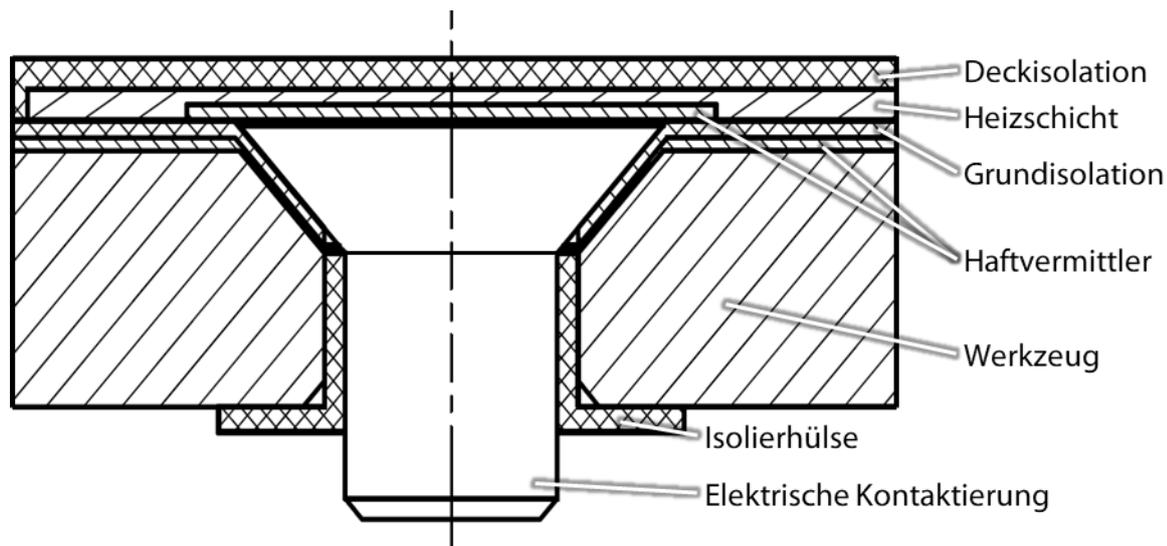


Abbildung 49: Konzeptskizze der entwickelten, elektrischen Kontaktierung des Heizschichtsystems (nicht maßstäblich)

Bei der Fertigung von Heizschichtsystemen mit dieser Kontaktierungsart ist darauf zu achten, dass die Schraube, die als elektrische Kontaktierung dient, keinen Kontakt zum Substrat hat. Dies wird innerhalb der Durchgangsbohrung im Substrat mit Isolierhülsen erreicht. Die Isolierhülsen wurden aus Polyetheretherketon (PEEK) gefertigt. Dessen Temperaturbeständigkeit war für die durchgeführten Untersuchungen ausreichend. Außerdem besitzen die Isolierhülsen einen Flansch, sodass eine Schraubenmutter, die zur Fixierung der Schraube notwendig ist, ebenfalls keinen Kontakt zum Substrat aufweisen kann. Zur elektrischen Isolierung der Flanken, die mit dem Senkkopf der Schraube in Kontakt kommen, werden der Haftgrund sowie die Grundisolation aufgespritzt, bevor die Schrauben eingesetzt werden. Damit die Heizschicht gut auf dem Schraubenkopf haftet, wird auf den Schraubenkopf erneut NiCr20 mit einer Schichtdicke von $d = 40 \mu\text{m}$ als Haftgrund aufgetragen. Eine zusätzliche Funktion dieser Lage des NiCr20 ist, den Übergang vom Schraubenkopf zur Heizschicht weiter zu glätten. Abschließend können die Heizschicht wie bekannt und die Deckisolation vollflächig aufgespritzt werden. Durch diese Art der elektrischen Kontaktierung bleibt die Oberfläche eben und das Anschließen von Kabeln einer Spannungsversorgung ist mit herkömmlichen Kabelschuhen möglich. Dieses Kontaktierungskonzept wurde in Modellversuchen geprüft und nachfolgend im Unterkapitel 6.2 in einem Werkzeugeinsatz im Kunststoffspritzgießen eingesetzt.

Im Folgenden wird die Thermozyklusprüfung mit der entwickelten, elektrischen Kontaktierung beschrieben. Die untersuchte Probe ist in Abbildung 50 abgebildet. Je Kontaktierungsseite wurden zwei Schrauben verwendet, die über einen Kontaktstreifen aus NiCr20 mit der Schichtdicke von $d = 40 \mu\text{m}$ verbunden worden sind, bevor die Heizschicht appliziert wurde. Dadurch wurde die elektrische Belastung pro Schraube reduziert. Aufgrund der Unebenheit, die sich durch den NiCr20-Kontaktstreifen ergibt, wurde die Schichtdicke der Heizschicht auf $d_{\text{Heiz}} = 100 \mu\text{m}$ erhöht.

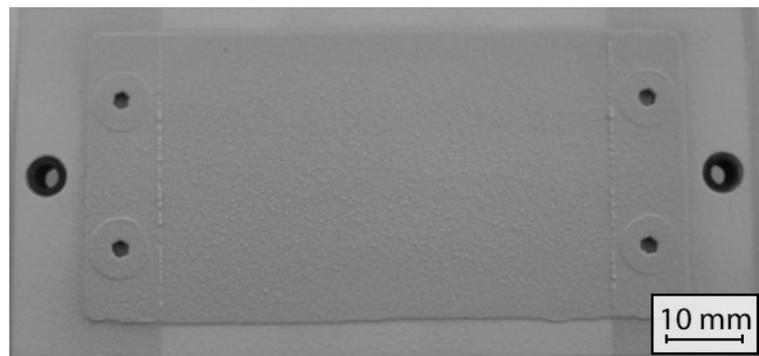


Abbildung 50: Draufsicht auf Probe mit elektrischer Kontaktierung über Schrauben

Die Temperaturwechselbeständigkeit wurde in einem modifizierten Prüfstand mit leistungsfähigeren Komponenten getestet. Dieser Prüfstand wurde von der Firma RST Rostock System-Technik GmbH, Rostock, Deutschland, nach dem im Unterkapitel 5.1 beschriebenen Vorbild zusammengestellt. Die eingestellten Prüfparameter sind in Tabelle 10 zusammengefasst.

Tabelle 10: Prüfparameter für Thermozyklusprüfung und Emissionskoeffizienten

$T_{\text{SOLL}} [^{\circ}\text{C}]$	$U_{\text{SOLL}} [\text{V}]$	$t_z [\text{s}]$	$t_H [\text{s}]$	$N [-]$	$T_K [^{\circ}\text{C}]$	$\epsilon_{\text{Sensor}} [-]$	$\epsilon_{\text{Kamera}} [-]$
195	59,5	31	15	20.500	18	0,97	0,95

In Abbildung 51 sind Ausschnitte des Temperaturverlaufs dargestellt. Auffallend ist ein rascher Temperaturanstieg mit $\dot{T} > 25 \text{ K/s}$, der in der Nähe der SOLL-Temperatur deutlich abflacht. Dies ist in der Einstellung des PID-Reglers begründet. Dieser verhindert das Überschwingen der Temperatur auf Kosten einer reduzierten Heizrate zum Ende der Heizphase. Um die hohen

Heizraten zu erreichen wurden durchschnittliche, auf die Heizfläche A bezogene Leistungsdichten von $P_A \approx 40 \text{ W/cm}^2$ eingebracht. Insgesamt verlief die Thermozyklusprüfung ohne jegliche Veränderungen des Heizverhaltens.

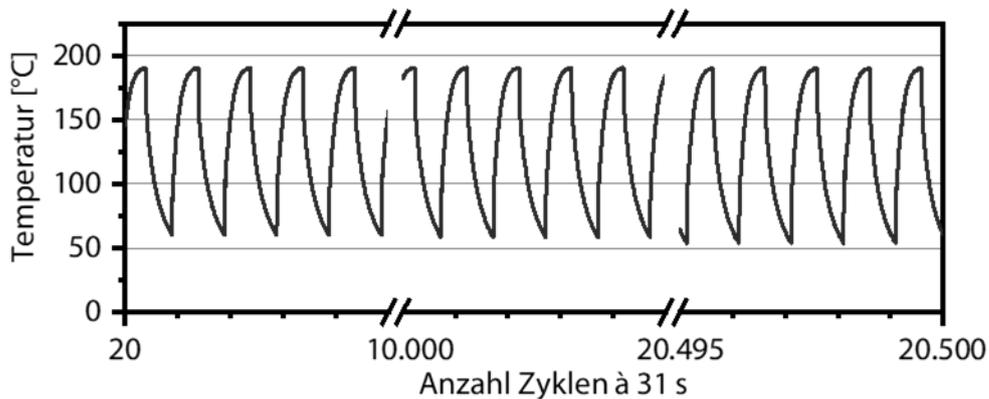


Abbildung 51: Temperaturverlauf der Oberfläche nach Anlaufphase und weitere Ausschnitte während der Thermozyklusprüfung

Auch die Temperaturverteilung auf der Probenoberfläche nach über $N = 20.000$ Thermozyklen in Abbildung 52 bestätigt, dass keine lokalen Hotspots auftreten. Ersichtlich ist, dass sich die Heizschicht im Wesentlichen zwischen den Kontaktstreifen aus NiCr20 aufheizt, obwohl das $\text{TiO}_x/\text{Cr}_2\text{O}_3$ ebenfalls auf den Kontaktstreifen appliziert worden ist. Dies hängt damit zusammen, dass der elektrische Widerstand von NiCr20 um mehrere Größenordnungen geringer ist als der von $\text{TiO}_x/\text{Cr}_2\text{O}_3$. Dadurch fließt der elektrische Strom bevorzugt durch NiCr20 als durch $\text{TiO}_x/\text{Cr}_2\text{O}_3$, sodass in der Heizschicht effektiv nur Strom zwischen den Kontaktstreifen fließt.

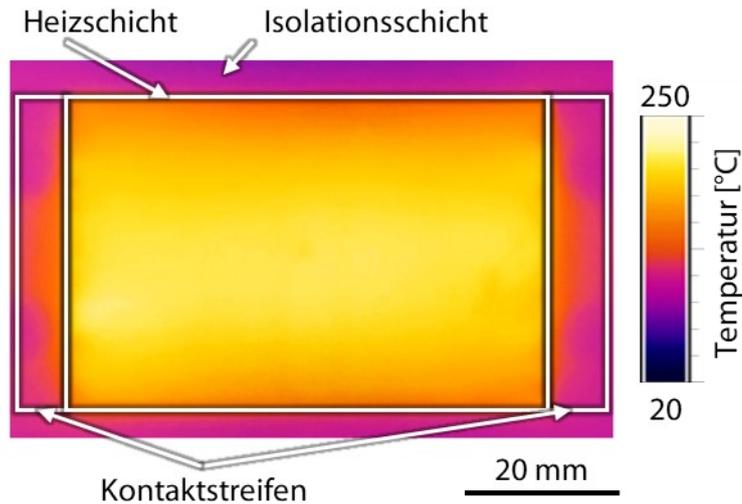


Abbildung 52: Temperaturverteilung während der Heizphase bei $T_{\text{SOLL}} = 190 \text{ °C}$ nach $N > 20.000$ Thermozyklen

Die Betrachtung des elektrischen Widerstands der Heizschicht in Abbildung 53 zeigt einen marginalen Anstieg über die Prüfdauer von $R = 8,89 \text{ } \Omega$ auf $R = 9,13 \text{ } \Omega$. Dieser Widerstandsanstieg ist vergleichbar mit den Beobachtungen in vorherigen, beschriebenen Untersuchungen, sodass daraus geschlossen wird, dass keine Defekte in dem neuen Kontaktierungskonzept auftraten. Dies lässt auf eine hohe Lebensdauer des Schichtsystems sowie der Kontaktierung schließen.

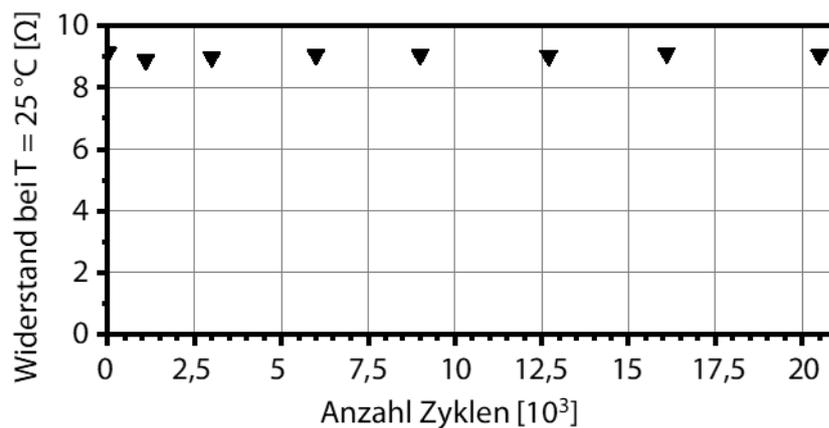


Abbildung 53: Widerstand $R(T = 25 \text{ °C})$ der Heizschicht über Anzahl der Thermozyklen

5.3 Fazit zu den Modelluntersuchungen beschichteter Probekörper

Das Kunststoffspritzgießen erfordert hochdynamische Temperaturwechsel, um Zykluszeiten minimal und den gesamten Prozess dadurch wirtschaftlich zu halten. Durch lange Heizzeiten und Haltezeiten bei erhöhter Temperatur, wie sie häufig in der Literatur verwendet worden sind, kann ein Heizschichtsystem in diesem Fall nicht anwendungsnahe charakterisiert werden. Infolge der Entwicklung eines speziellen Thermozyklusprüfstands wurden anwendungsnahe Modelluntersuchungen an Heizschichtsystemen ermöglicht. Der entwickelte Thermozyklusprüfstand erlaubte die reproduzierbare und automatische Durchführung von vordefinierten, thermischen Beanspruchungen.

Während der durchgeführten Thermozyklusprüfungen wurde eine homogene Temperaturverteilung innerhalb der Heizfläche zwischen den elektrischen Kontakten beobachtet. Durch Analysen der Heizschichten jeweils vor und nach den Thermozyklusprüfungen wurden außerdem die Einflüsse der spezifischen, thermischen Beanspruchung auf die Struktur, die Phasenzusammensetzung sowie den elektrischen Widerstand identifiziert.

Die Phasenzusammensetzung bleibt durch die Thermozyklen im für das Kunststoffspritzgießen relevanten Temperaturbereich unverändert. Dennoch wird ein irreversibler Anstieg des elektrischen Widerstands der Heizschicht verzeichnet. Dieser ist mit $\Delta R \approx 2\%$ nach über 100 Betriebsstunden im Thermozyklusprüfstand deutlich geringer ausgeprägt als bei der Warmauslagerung bei $T = 300\text{ °C}$. Mittels REM-Aufnahmen der Heizschicht wurde beobachtet, dass Mikrorisse in der Heizschicht aufgrund der aufgegebenen Thermozyklen entstehen. Da Risse jeglicher Form den effektiven Querschnitt für den fließenden Strom reduzieren, wird der beobachtete Widerstandsanstieg damit erklärt. Da der Betrag des Widerstands jedoch in eine Sättigung hineinläuft, wird darauf geschlossen, dass auch die Mikrorissbildung über die Zeit abnimmt. Dies legt nahe, dass die Mikrorissbildung als Folge der Überlagerung von Eigenspannungen σ_{ES} aus dem Beschichtungsprozess und thermisch induzierten Spannungen σ_{therm} durch den Betrieb als Heizschicht hervorgerufen wird. Wenn die Summe aus den beiden Spannungskomponenten über einen Grenzwert, die Festigkeit der Beschichtung, hinausgeht, führt die Mikrorissbildung zu einer Relaxation der Eigenspannungen. Folglich wird die Gesamtspannung in der Beschichtung reduziert und die Mikrorissbildung gestoppt.

Mit dem Heizschichtsystem sind grundsätzlich hohe Heizraten jenseits von $\dot{T} = 25 \text{ K/s}$ realisierbar. In den Modellversuchen waren dafür flächenbezogenen Heizleistungen von mindestens $P_A = 40 \text{ W/cm}^2$ notwendig. Aufgrund der verfügbaren Apparaturen waren an dieser Stelle Grenzen gesetzt. Auch die zunächst verwendete Klemmkontaktierung mit elektrisch leitender Paste stellte eine Begrenzung des Systems dar. Durch ein neues, in den Herstellungsprozess des Heizschichtsystems integrierten Konzept zur elektrischen Kontaktierung wurde eine rückseitige Kontaktierung des beschichteten Substrats gewährleistet werden. Mit diesen Erkenntnissen wurde das Heizschichtsystem im folgenden Kapitel 6 in das Kunststoffspritzgießen integriert.

6 Integration in das Kunststoffspritzgießen

Jeglicher Detaillierungsgrad von Modellversuchen ist nicht in der Lage, die tatsächlichen Beanspruchungen einer Anwendung zu replizieren. Daher wurden Schichtsysteme auf Einsätze für ein Formwerkzeug appliziert. Die beschichteten Einsätze wurden am Institut für Kunststoffverarbeitung (IKV) in Kunststoffspritzgießanlagen eingebaut und mit unterschiedlichen Kunststoffsorten Probe gefahren. Das Schichtsystem wurde zunächst als sogenanntes „passives Schichtsystem“ getestet, indem die unterschiedlichen Lagen appliziert worden sind, jedoch keine elektrische Kontaktierung der Heizschicht vorliegt. Dadurch konnte unter Einsparung von Ressourcen in der Herstellung die grundlegende Beständigkeit des Schichtsystems gegenüber den auftretenden Beanspruchungen untersucht werden. Diese Untersuchungen wurden in [BWH+20] veröffentlicht. Sobald diese Beständigkeit gegeben war, konnte mit Hilfe des in Abbildung 49 präsentierten Kontaktierungskonzepts ein „aktives Schichtsystem“ appliziert werden. Dessen Einsatz wurde in [FHK+21] präsentiert. Zur finalen Qualifizierung des Heizschichtsystems im Kunststoffspritzgießen wurden die erstellten Formteile auf deren Oberflächenbeschaffenheit sowie deren Verzug untersucht. Dabei wurden die Untersuchungen der Oberflächenbeschaffenheit in [BWH+20] und der Einfluss auf den Formteilverzug in [FHK+21] publiziert.

6.1 Formwerkzeug mit passivem Schichtsystem

Das Heizschichtsystem bestehend aus einer $\text{TiO}_x/\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Heizschicht, die in zwei Al_2O_3 -Isolationsschichten eingebettet ist, wurde analog zu den Beschichtungen in Kapitel 5 auf Werkzeugeinsätze eines Formwerkzeugs für das Kunststoffspritzgießen aufgetragen. Dabei wurde auf eine elektrische Kontaktierung der Heizschicht zunächst verzichtet, weil die Untersuchungen explizit auf die allgemeine Beständigkeit des Schichtsystems gegenüber des realen Beanspruchungskollektivs im Kunststoffspritzgießen fokussiert waren. Die beschichteten Werkzeugeinsätze sind in Abbildung 54 dargestellt. Um neben der Beständigkeit des Schichtsystems im Kunststoffspritzgießen zusätzlich den Einfluss der Oberflächenbeschaffenheit auf die Abformung der Formteile zu untersuchen, wurden die beschichteten Werkzeugeinsätze unterschiedlich mechanisch nachbearbeitet. Die Deckisolation auf einem beschichteten Werkzeugeinsatzes wurde mit einem Diamantschleiftopf geschliffen, während die andere mit Bürsten aus einem Diamant/Keramik-Filament der Firma Hilzinger-Thum, Tuttlingen, Deutschland, gebürstet wurde. Weitere Erläuterungen zur Oberflächenbeschaffenheit der Werkzeugeinsätze und der damit hergestellten Formteile finden sich im

Abschnitt 6.1.3. Das hergestellte Formteil und damit auch die Geometrie der Kavität entspricht einer Platte mit den Abmessungen von $l = 130 \text{ mm}$, $b = 120 \text{ mm}$ und $h = 3 \text{ mm}$. Da der Angussverteiler nicht im Werkzeugeinsatz integriert ist, blieb dieser unbeschichtet. Bei den Versuchen wurde ausschließlich eine Wassertemperierung des Formwerkzeugs verwendet, weil die Heizschicht nicht elektrisch kontaktiert war und somit nicht angesteuert werden konnte.

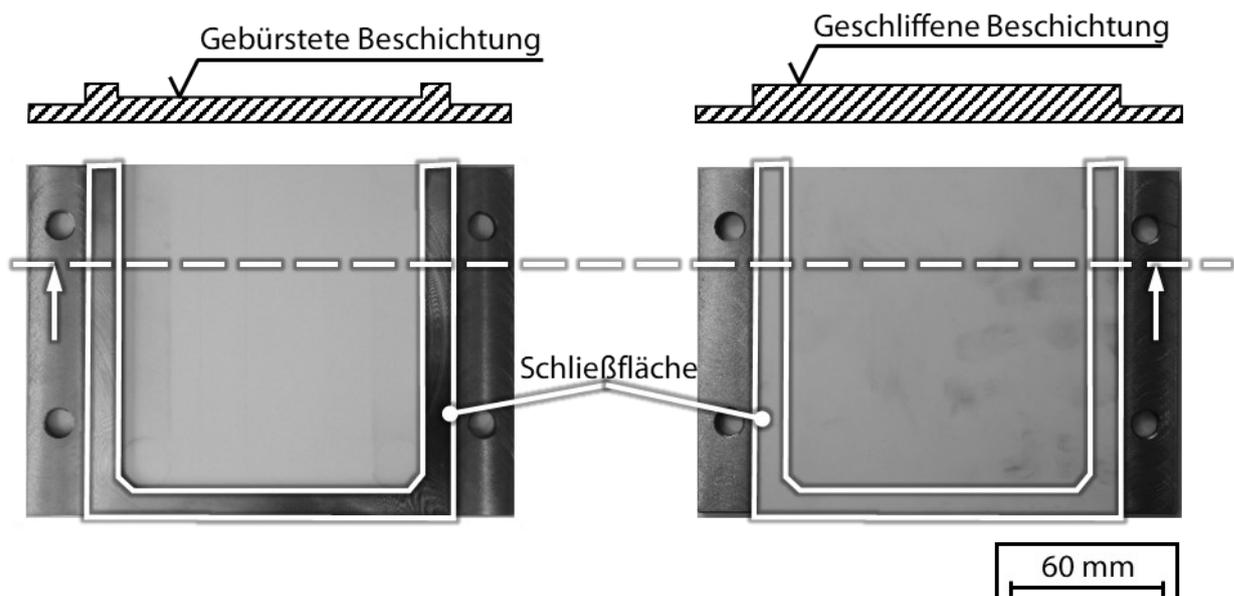


Abbildung 54: Beschichtete Spritzgießwerkzeugeinsätze mit gebürsteter Oberfläche und Kavität (links) sowie geschliffener, ebener Oberfläche (rechts) [BWH+20]

Im Folgenden werden die Versuchsdurchführung in einer Kunststoffspritzgießanlage des IKV sowie die Beobachtungen an der Beschichtung beschrieben. Anschließend werden die Beständigkeit des Schichtsystems evaluiert und notwendige Anpassungen erläutert.

6.1.1 Durchführung der Praxisversuche mit passivem Schichtsystem

Die beschichteten Werkzeugeinsätze wurden am IKV in einer Kunststoffspritzgießanlage installiert. Die angussseitige Werkzeughälfte ist in Abbildung 55 gezeigt. In den Praxisversuchen wurden zwei verschiedene Kunststoffsorten eingesetzt. Der erste Kunststoff war ein Polypropylen (PP) vom Typ 579s der Firma Sabic, Riad, Saudi-Arabien und der zweite Kunststoff ein Polyamid 66 mit 30 % Glasfaseranteil (PA66-GF30) vom Typ A3WG6 der Firma BASF, Ludwigshafen, Deutschland. Aufgrund der Verwendung zweier unterschiedlicher Kunststoffe standen zwei voneinander verschiedene Beanspruchungskollektive zur Verfügung.

Während das PP aufgrund seiner geringen Viskosität und der Abwesenheit von abrasiven Füllstoffen eine insgesamt schwächere Beanspruchung aufweist, ist die Verarbeitung von PA66-GF30 durch die höhere Viskosität und die enthaltenen, abrasiven Füllstoffe deutlich anspruchsvoller.

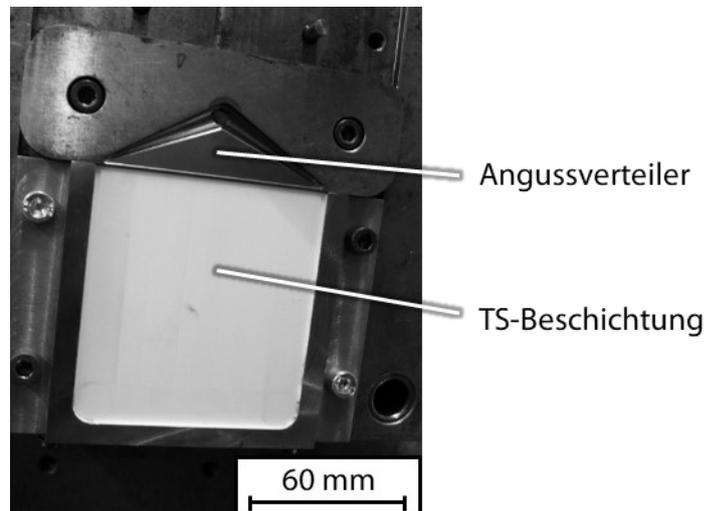


Abbildung 55: Eingebauter Werkzeugeinsatz mit passivem Heizschichtsystem

Bei der Verarbeitung von PP wurde eine langsame Füllgeschwindigkeit von $\dot{V}_{PP} = 50 \text{ cm}^3/\text{s}$ eingestellt. Die Temperatur des Formwerkzeugs wurde dabei mit einer Wassertemperierung in der ersten Versuchsreihe auf $T_{WZ} = 30 \text{ °C}$ und in der zweiten Versuchsreihe auf $T_{WZ} = 70 \text{ °C}$ gehalten. Während des Spritzgießzyklus lag der maximale Fülldruck $p_{WZ} = 18,2 \text{ MPa}$ vor. In beiden Versuchsreihen wurden jeweils 40 Formteile abgeformt. Anschließend wurde mit denselben, beschichteten Werkzeugeinsätzen das PA66-GF30 verarbeitet. Für dieses Material wurde die niedrigste, empfohlene Werkzeugtemperatur von $T_{WZ} = 80 \text{ °C}$ eingestellt. Um die mechanische Beanspruchung auf die Beschichtung weiter zu erhöhen wurde die Füllgeschwindigkeit um den Faktor zwei auf $\dot{V}_{PA66-GF30} = 50 \text{ cm}^3/\text{s}$ erhöht, sodass sich insgesamt ein maximaler Fülldruck von $p_{WZ} = 68,2 \text{ MPa}$ einstellte. Auch mit diesem Material wurden 40 Formteile abgeformt. Aufgrund der vollflächigen Beschichtung und daraus resultierend fehlender Auswerfer im Formwerkzeug wurden die gespritzten Formteile nach jedem Spritzzyklus manuell entformt.

6.1.2 Beanspruchung des passiven Schichtsystems

Bei der Verwendung von PP als Material wurde sowohl bei der geringen Einstellung der Werkzeugtemperatur als auch bei der hohen Einstellung keine Beeinträchtigung des Schichtsystems detektiert. Zuzufolge der höheren, mechanischen Beanspruchung während der Verarbeitung von PA66-GF30 konnten am Werkzeugeinsatz mit der Kavität Ausbrüche der Beschichtung am Fließwegende, vgl. Abbildung 56a, beobachtet werden. Die Ausbrüche traten ausschließlich am Rand der Beschichtung auf, sodass dieser Bereich genauer untersucht wurde. Wie in der Detailaufnahme in Abbildung 56b zu sehen ist, besteht fertigungsbedingt ein Spalt mit ungefähre Breite von $b \approx 120 \mu\text{m}$ zwischen der Beschichtung und der Werkzeugwand. Dies legt die Vermutung nahe, dass die Kunststoffschmelze bei hohem Fülldruck in diesen Spalt gepresst wurde. Dort umklammerte die Kunststoffschmelze die Beschichtung, sodass beim darauffolgenden Auswerfen aufgrund des Formschlusses eine erhöhte Zugkraft auf die Beschichtung wirkte und den beobachteten Schaden hervorrief. Dabei war an den Stellen der Ausbrüche die gestrahlte Stahloberfläche zu sehen, sodass ein Versagen in der Haftung zwischen Substrat und Beschichtung und kein kohäsives Versagen innerhalb des Mehrlagenschichtsystems aufgetreten ist.

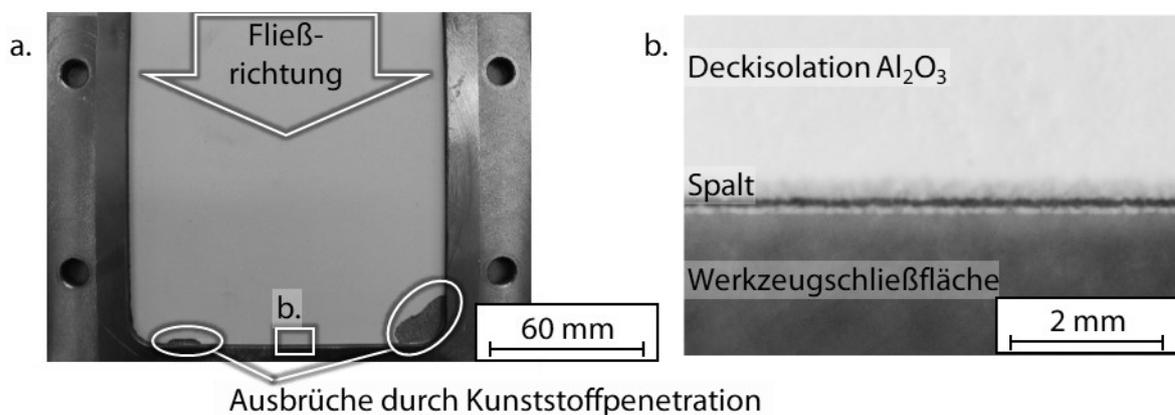


Abbildung 56: a. Beschichteter Spritzgießwerkzeugeinsatz mit Kavität nach Spritzgießversuchen mit insgesamt 120 Zyklen (80 Zyklen mit PP und 40 Zyklen mit PA66-GF30) mit sichtbaren Ausbrüchen am Fließwegende;
b. Detailaufnahme des Spalts zwischen Beschichtung und Werkzeugwand [BWH+20]

Demgegenüber überstand der ebene Werkzeugeinsatz die Beanspruchung der Praxisversuche ohne jegliche, funktionelle Beeinträchtigung. In der Schließfläche entstand eine dunkle Einfärbung der vorher weißen Al_2O_3 -Deckschicht. Dies wurde mit einem Abrieb der metallischen Gegenseite verbunden und hatte keinen Effekt auf den Spritzgießprozess. Die Kunststoffschmelze hatte bei dieser Werkzeuggeometrie nicht die Möglichkeit, die thermisch gespritzte Beschichtung zu umschließen. Dadurch konnte der Kunststoff keinen ähnlich starken Formschluss wie bei dem gegenseitigen Werkzeugeinsatz bilden, sodass die Beschichtung unversehrt geblieben ist und somit die vorher getätigten Schlussfolgerungen stützt.

Um dieses Phänomen zu beseitigen, muss entweder der Spalt eliminiert oder die Haftzugfestigkeit der Beschichtung auf dem Werkzeugstahl erhöht werden. In Abbildung 57 ist die Haftzugfestigkeit aus früheren Untersuchungen, die ebenfalls in [BWH+20] veröffentlicht sind, von zwei Heizschichtsystemen ohne und mit einem Haftvermittler (HV) aus NiCr20 dargestellt. Dabei wurden vergleichbare Schichtsysteme, welche jedoch mit einem Ein-Kathoden-Plasmabrenner auf einem Substrat aus X38CrMoV5-1 appliziert worden sind, verwendet. In den früheren Untersuchungen wurde ein Anstieg der Haftzugfestigkeit um im Mittel über 50 % verzeichnet. Obwohl dieses Wissen über die erhöhte Haftzugfestigkeit bereits vorhanden war, wurde zunächst auf den HV aus den folgenden zwei Gründen verzichtet. Erstens stellt ein HV als zusätzliche Lage zwischen dem Werkzeug und der Oberfläche einen zusätzlichen thermischen Widerstand dar, der die Wärmeabfuhr beeinträchtigt. Zweitens ist die adhäsive Beanspruchung bei der üblichen Entformung von Formteilen nach [HD15] relativ niedrig. Daher wurde zunächst davon ausgegangen, dass ein Schichtsystem ohne HV, bei dem die Al_2O_3 -Grundisolation direkt auf dem Werkzeugstahl appliziert wird, der Beanspruchung im Kunststoffspritzgießen standhalten könnte.

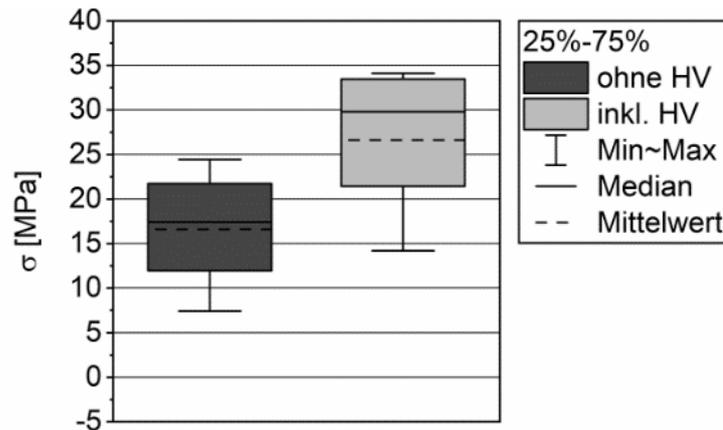


Abbildung 57: Box-Plot der Haftzugfestigkeit σ ohne und mit Haftvermittler [BWH+20]

Die Praxisversuche mit einem passiven Schichtsystem haben identifiziert, dass ein Spalt zwischen der Beschichtung und der Werkzeugwand aufgrund von Verklammerung der Kunststoffschmelze zu einer erhöhten Zugbeanspruchung der Beschichtung bei der Entformung führte. Auf dieser Beobachtung aufbauend wurde das Heizschichtsystem bestehend aus der von zwei Isolationsschichten eingebetteten $\text{TiO}_x/\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Heizschicht um einen Haftvermittler aus NiCr20 erweitert. Dieses erweiterte Schichtsystem hat sich in folgenden Praxisversuchen am IKV bewährt und zeigte nach einem vergleichbaren Testlauf wie bei den zuvor beschriebenen, beschichteten Werkzeugeinsätzen keine Beschädigungen auf.

6.1.3 Oberflächenbeschaffenheit der Formteile

Mit den beschriebenen, beschichteten Werkzeugeinsätzen erfolgte die Versuchsreihe zur Oberflächenbeschaffenheit. Durch die unterschiedlichen, mechanischen Nachbearbeitungen der gespritzten Beschichtungen wurde auf dem Werkzeugeinsatz mit der gebürsteten Kavität eine genarbte Oberfläche erzeugt. Durch das Schleifen des ebenen Werkzeugeinsatzes waren Schleifriefen erkennbar. Diese Oberflächenstrukturen waren ebenfalls auf den mit diesen Werkzeugen abgeformten Formteilen sichtbar. Lichtbildaufnahmen der Formteiloberflächen, die mit einem Makroobjektiv angefertigt worden sind, sind in Abbildung 58 dargestellt.

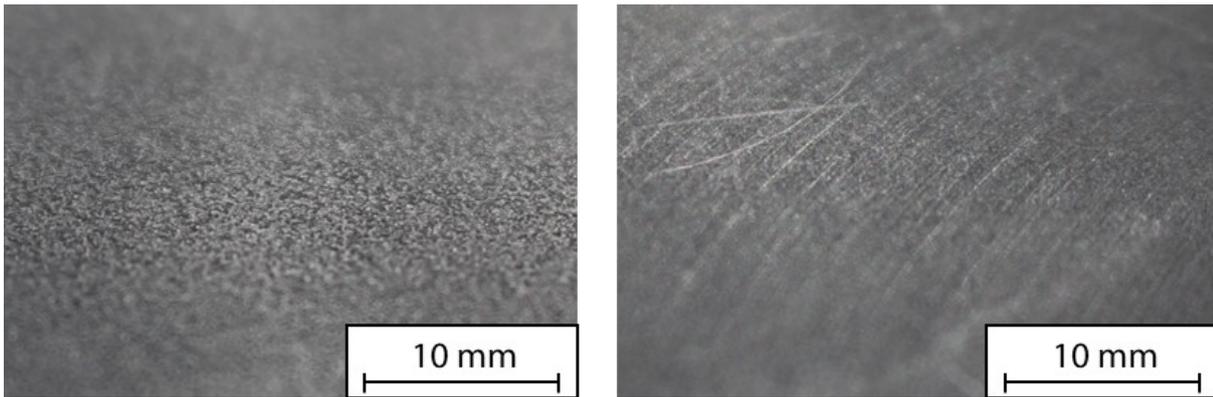


Abbildung 58: Makroaufnahmen der Formteilerflächen mit genarbter Struktur (links) und gerichteten Schleifspuren (rechts)

Die Rauheit des beschichteten Werkzeugeinsatzes und der Formteile ist in Abbildung 59 gegeben. Die Messungen erfolgten mit dem konfokalen Lasermikroskop VK-X210 der Firma Keyence Corporation, Osaka, Japan. Im gespritzten Zustand und ohne mechanische Nachbearbeitung weist die mit der Al_2O_3 -Decklage beschichtete Werkzeugoberfläche eine Rauheit von $R_a = 14,4 \mu\text{m}$ auf. Aufgrund der mechanischen Nachbearbeitung mit Diamant/Keramik-besetzten Borsten (Index B) bzw. mit einem Diamantschleiftopf (Index S) wurden Werte von $R_{aB} = 4,7 \mu\text{m}$ bzw. $R_{aS} = 1,3 \mu\text{m}$ auf dem Werkzeug erreicht. Die hergestellten Formteile reproduzieren, wie durch die optischen Beobachtungen vermutet, die Rauheit der entsprechenden Werkzeugoberfläche mit geringfügiger Abweichung. Dabei ist die Rauheit der Formteile höher als die des Werkzeugs. Insbesondere auf der Seite des geschliffenen Werkzeugeinsatzes konnte festgestellt werden, dass das viskosere PA66-GF30 die geringe Rauheit von R_{aS} weniger gut abformen konnte als das PP. Bei den Untersuchungen wurde ebenfalls festgestellt, dass die Rauheit der Werkzeugeinsätze durch das Kunststoffspritzgießen nicht verändert wurde.

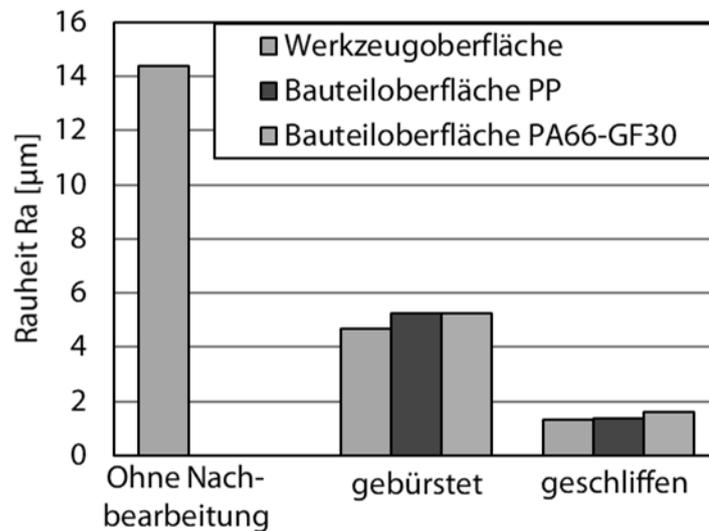


Abbildung 59: Rauheit Ra der beschichteten Spritzgießwerkzeugeinsätze ohne Nachbearbeitung und nach den Spritzgießversuchen sowie der Formteile aus PP und PA66-GF30 [BWH+20]

Für das Abformen von Formteilen mit Hochglanzoberflächen werden Formwerkzeuge entsprechend poliert. Auch bei thermisch gespritzten Al_2O_3 -Beschichtungen ist das mechanische Nachbearbeiten bis auf Polierqualität machbar. Dies geht jedoch mit einem erhöhten Fertigungsaufwand einher. An dieser Stelle ist der erhöhte Verschleißschutz durch Al_2O_3 im Vergleich zu einem unbeschichteten Werkzeugstahl zu berücksichtigen. In [BWH+20] wurde anhand von tribologischen Untersuchungen in einem Pin-on-Disk-Tribometer die Verschleißbeständigkeit gegenüber einem Gegenkörpers aus PA66-GF30 nachgewiesen. Während erheblicher Verschleiß am unbeschichteten X38CrMoV5-1 auftrat, wurde kein messbarer Verschleiß auf der Al_2O_3 -Beschichtung verzeichnet. Dies bedeutet, dass ein unbeschichtetes Formwerkzeug zwar günstiger poliert werden kann, jedoch verschleißt dieses bei der Verarbeitung abrasiv gefüllter Kunststoffe, sodass die Rauheit ansteigt. Bei einem mit Al_2O_3 beschichteten Formwerkzeug ist die mechanische Nachbearbeitung aufwendiger, jedoch bleibt die Polierqualität auch bei der Verarbeitung abrasiv gefüllter Kunststoffe langfristig erhalten.

6.2 Formwerkzeug mit aktivem Schichtsystem

Aufbauend auf den gesammelten Erkenntnissen über das Heizschichtsystem, der elektrischen Kontaktierung und die mechanische Beanspruchung im Kunststoffspritzgießprozess wurde ein

Formwerkzeug mit aktivem Schichtsystem untersucht. Aktiv bedeutet in diesem Fall, dass mit der Beschichtung durch Aufgabe von Strom aktiv geheizt werden kann. Dadurch wurden die bisherigen Ergebnisse gebündelt und die Umsetzbarkeit einer thermisch gespritzten Heizschicht für das Kunststoffspritzgießen validiert.

Für diese Untersuchungen wurde eine ähnliche Grundgeometrie der Werkzeuge gewählt. Die gefertigten Formteile waren ebenfalls Platten mit den Abmessungen von $l = 120 \text{ mm}$, $b = 120 \text{ mm}$ und $h = 2,5 \text{ mm}$. Diese waren jedoch, wie in mit zwei Rippen (Index R) der Länge $l_R = 85 \text{ mm}$ und einer Dicke von $s_R = 2 \text{ mm}$ versehen. Die Rippengeometrie war im schließseitigen Werkzeugeinsatz, welches eine 2,5 mm tiefe Kavität beinhielt, eingebracht und wurde nicht beschichtet. Der gegenüberliegende, ebene Werkzeugeinsatz wurde mit dem Heizschichtsystem inklusive des entwickelten Kontaktierungskonzepts beschichtet und anschließend geschliffen, um wie in den vorangegangenen Untersuchungen eine geringe Rauheit und planparallele Fläche zu gewährleisten. Die Beschichtung ist vollflächig und damit auch in der Schließfläche der beiden Werkzeughälften aufgebracht worden. Durch planparallele Flächen im Werkzeugeinsatz wurde sichergestellt, dass sich der Schließdruck gleichmäßig auf der Oberfläche verteilt, ohne lokal Spannungsspitzen zu erzeugen. Die verwendeten Werkzeugeinsätze sind zur Veranschaulichung als CAD-Modelle in Abbildung 60 gegeben.

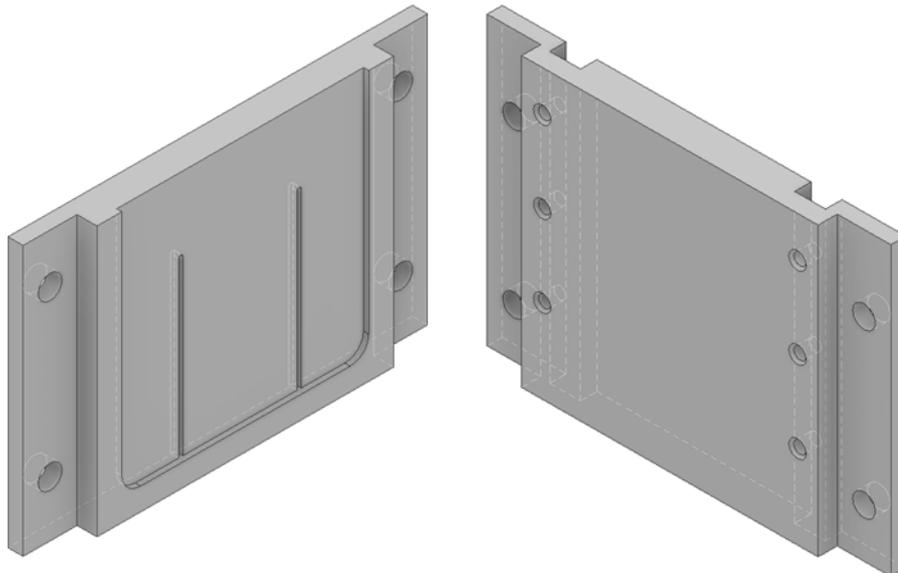


Abbildung 60: CAD-Modelle der Werkzeugeinsätze: Kavität mit Rippen (links); Ebene mit Geometrieelementen zur späteren, elektrischen Kontaktierung (rechts)

Bei der Herstellung des Heizschichtsystems auf dem Werkzeugeinsatz wurde die Applikation des NiCr auf den Schraubenköpfen nicht als Streifen, sondern kreisförmig mit größerem Radius als die Schraubenköpfe ausgelegt. Dies ist darin begründet, dass ein langer, schmaler Streifen aus NiCr keine ausreichende Haftung auf der Al_2O_3 -Grundisolation ausbilden kann. Aufgrund des hohen Aspekt-Verhältnisses zwischen Länge l und Breite b des nötigen Kontaktstreifens von $l/b = 9$ liegt die Vermutung nahe, dass thermisch induzierte Eigenspannungen in Längsrichtung durch den Beschichtungsprozess übermäßig ansteigen können. Die Schichtdicken der einzelnen Lagen wurden analog zu den Modellversuchen gewählt und sind in Tabelle 11 aufgeführt. Die Deckisolation wurde zunächst auf eine Zielschichtdicke von $d = 350 \mu\text{m}$ beschichtet, um ausreichend Übermaß für den nachfolgenden Schleifprozess zu erhalten. Durch das Schleifen wurde eine Schichtdicke von $d = 100 \mu\text{m}$ erreicht.

Tabelle 11: Nennschichtdicken des aktiven Heizschichtsystems

Beschichtungslage	Werkstoff	Nennschichtdicke [μm]
Haftvermittler	NiCr20	80
Grundisolation	Al_2O_3	100
Kontaktstreifen	NiCr20	40
Heizschicht	$\text{TiO}_x/\text{Cr}_2\text{O}_3$	100
Deckisolation	Al_2O_3	350 (Spritzzustand) 100 (nach Schleifen)

In den folgenden Abschnitten wird zunächst die Durchführung der Untersuchungen erläutert. Anschließend werden die Versuche ausgewertet und der Effekt auf den Verzug der hergestellten Formteile beurteilt. Diese Ergebnisse wurden bereits in [FHK+21] publiziert.

6.2.1 Durchführung der Praxisversuche mit aktivem Schichtsystem

Der mit dem aktiven Schichtsystem beschichtete Werkzeugeinsatz wurde vor dem finalen Einbau in die Kunststoffspritzgießanlage in mehreren Stufen getestet. Zunächst wurde die Heizschicht im Thermozyklusprüfstand, der für die Modelluntersuchungen aufgebaut worden ist, auf seine Funktionsfähigkeit geprüft sowie die Temperaturverteilung vor jeglicher äußeren Beanspruchung aufgezeichnet.

Im nächsten Schritt wurde der Werkzeugeinsatz wie in Abbildung 61 in die Aufnahme des Kunststoffspritzgießwerkzeugs eingebaut und darin elektrifiziert. Dabei wurde das Werkzeug durch eine wasserbasierte Temperierung auf Werkzeugtemperaturen von jeweils $T_{WZ,1} = 30\text{ °C}$, $T_{WZ,2} = 50\text{ °C}$ und $T_{WZ,3} = 80\text{ °C}$ temperiert. Die Temperierkanäle lagen innerhalb der Aufnahme des Werkzeugeinsatzes, sodass der Werkzeugeinsatz selbst nicht direkt temperiert wurde. Die elektrische Zuleitung zur Heizschicht wurde außerhalb des Werkzeugs mit derselben Spannungsquelle Chroma 61604 verbunden, die bereits bei den Modelluntersuchungen eingesetzt worden ist. Damit ergab sich eine obere Begrenzung für die maximal aufgebare Stromstärke von $I_{\max} = 16\text{ A}$. Wie bereits in Abschnitt 4.3.2 gezeigt worden ist, sinkt der elektrische Widerstand der $\text{TiO}_x/\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Beschichtung mit steigender Temperatur. Bei vorgegebener, konstanter Spannung durch die Spannungsquelle und unter Berücksichtigung des Ohm'schen Gesetzes (Formel 4) steigt die Stromstärke bei steigender Temperatur im Betrieb. Um jedoch die mit der verfügbaren Anlagentechnik maximale Heizrate und Temperatur zu erproben, wurde mit der Programmiersoftware LabVIEW eine automatische Steuerung erstellt. Dadurch wurde die vorgegebene SOLL-Spannung jeweils um $\Delta U = 10\text{ V}$ reduziert, wenn die IST-Stromstärke den Grenzwert von $I_{\text{IST}} = 15,5\text{ A}$ erreichte. Diese automatische Steuerung erlaubte einen wiederholbaren, stufenförmigen Abfall der Spannung, um über einen möglichst großen Temperaturbereich nahe an der maximal möglichen Stromstärke zu arbeiten. Bei den Versuchen wurde mit einer SOLL-Spannung von $U_{\text{SOLL}} = 90\text{ V}$ gestartet. Die Oberflächentemperatur und Temperaturverteilung wurden dabei mit der Thermografiekamera FLIR A 600 Series der Firma FLIR Systems Inc., Oregon, USA, aufgezeichnet.

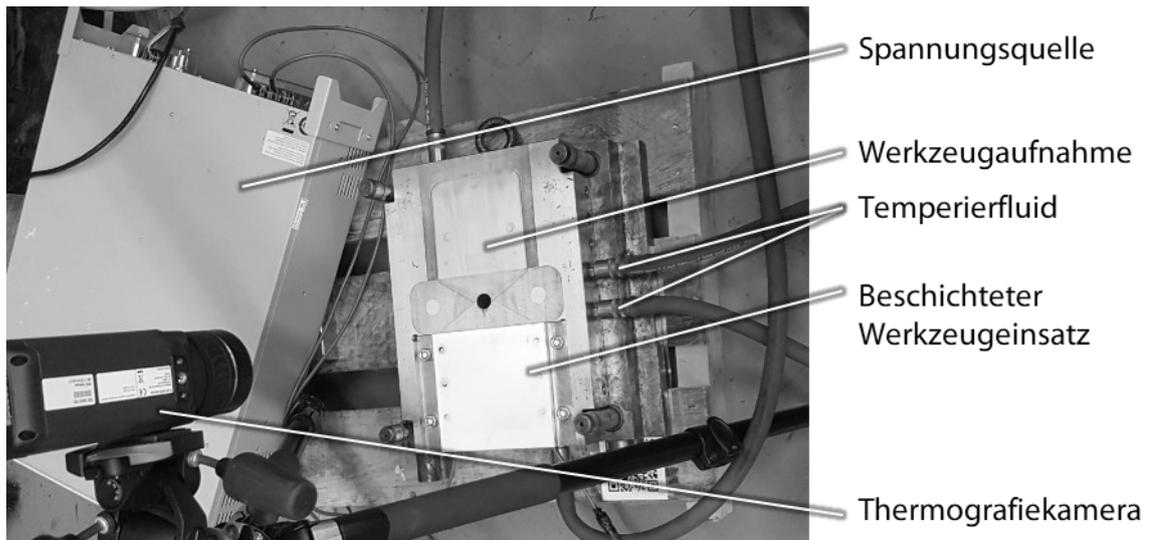


Abbildung 61: Messaufbau der Temperaturverteilung auf beschichtetem Werkzeugeinsatz innerhalb temperierter Werkzeugaufnahme

Nach erfolgter Charakterisierung des beschichteten Werkzeugeinsatzes wurden die Werkzeugeinsätze in der Kunststoffspritzgießanlage e-motion 160 des Herstellers ENGEL AUSTRIA GmbH, Schwertberg, Österreich, installiert. Durch die Positionierung der Werkzeugeinsätze am unteren Ende der Aufnahme, wie sie in Abbildung 62 zu sehen ist, beeinträchtigt die elektrische Zuleitung den Gießprozess nicht. Auch bei dieser Untersuchungsreihe wurden zwei verschiedene Kunststoffe verwendet. Einerseits wurde das PP 579S, wie in den vorherigen Untersuchungen, verwendet. Andererseits kam ein Polycarbonat/Acrylnitril-Butadien-Styrol (PC/ABS) Bayblend T65 XF der Firma Covestro AG, Leverkusen, Deutschland, zum Einsatz. Die Oberfläche des PC/ABS kann einen hohen Glanzgrad erreichen, weshalb diese Kunststoffsorte gewählt worden ist, um den Einfluss der aktiven Temperierung durch das Heizschichtsystem auf die Oberflächengüte zu beobachten.

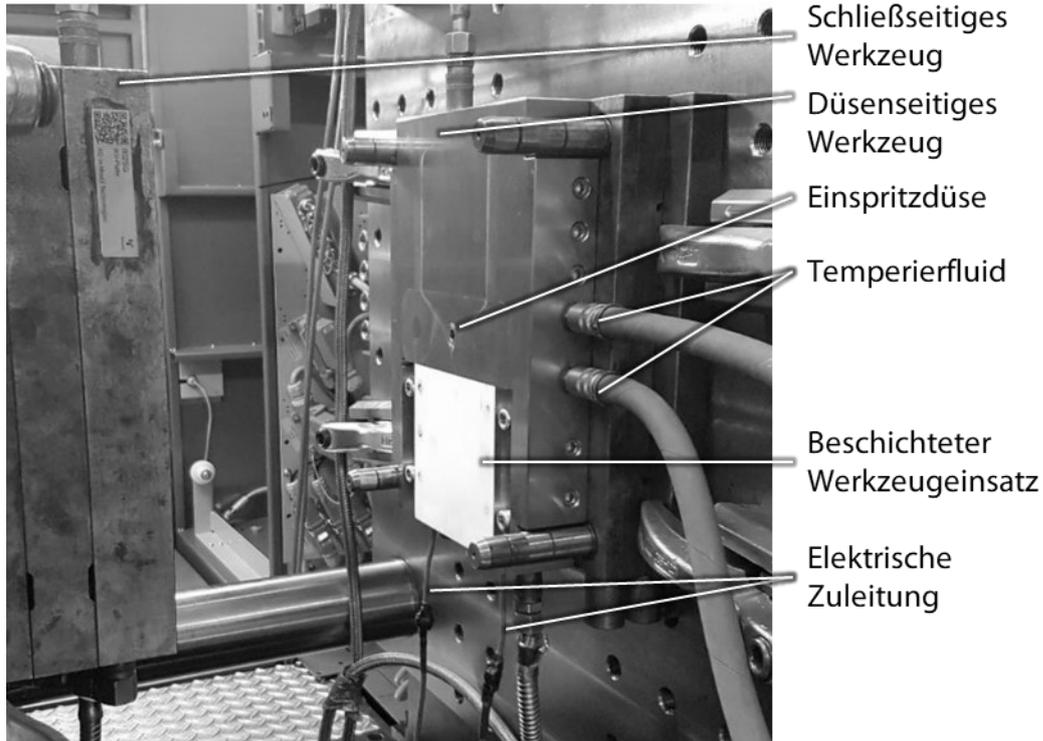


Abbildung 62: Versuchsaufbau innerhalb der Kunststoffspritzgießanlage

Für einen direkten Vergleich wurden Formteile sowohl mit aktiver als auch inaktiver Heizschicht hergestellt. Im Fall der aktiven Heizschicht wurde die Oberfläche bis kurz vor dem Schließen des Werkzeugs elektrifiziert, um die maximale, mittlere Oberflächentemperatur von $T_M = 120\text{ °C}$ im Moment des Einspritzens zu erhalten. Bei der Durchführung wurden die Prozessparameter der Spritzgießanlage je Kunststoffsorte konstant gehalten, um den Effekt der Heizschicht auf die Formteile isoliert betrachten zu können. Die Einstellungen der Prozessparameter sind in Tabelle 12 aufgeführt.

Tabelle 12: Prozessparameter für Kunststoffspritzgießen mit PP und PC/ABS

Material	PP	PC/ABS
Dosiervolumen [cm ³]	79,91	79,91
Füllzeit [s]	1,1	1,5
Nachdruck [MPa]	20	60
Nachdruckzeit [s]	12	15
Restkühlzeit[s]	21,5	24,9

Nach erfolgter Abformung von insgesamt 400 Formteilen wurde der Werkzeugeinsatz ausgebaut und erneut im Thermozyklusprüfstand untersucht. Dadurch sollten möglicherweise aufgetretene Veränderungen des Heizschichtsystems identifiziert werden. Dabei lag der Fokus auf der Temperaturverteilung, der maximal erreichbaren Temperatur bei konstanter Spannung sowie dem Widerstand der Heizschicht. Der Widerstand wurde wie bereits vorher beschrieben mit der Vierletermessung bestimmt.

Die hergestellten Formteile wurden am IKV mit dem taktilen Messgerät O-Inspect 442 der Firma Carl Zeiss AG, Oberkochen, Deutschland vermessen. Mit den erfassten Geometrieabweichungen konnte der Einfluss der zusätzlichen Wärmeeinbringung durch die Heizschicht auf den Verzug der Formteile quantifiziert werden.

6.2.2 Beanspruchung des aktiven Schichtsystems

Die ersten Funktionstests im Prüfstand am IOT waren erfolgreich, sodass der beschichtete Werkzeugeinsatz am IKV in eine Werkzeugaufnahme für das Kunststoffspritzgießen eingebaut wurde. Bei den Aufheizversuchen außerhalb der Spritzgießanlage wurden Temperaturverteilungen gemäß der in Abbildung 63 aufgezeichneten Thermografieaufnahmen während der Heizphase und der anschließenden Kühlphase verzeichnet. Während der Heizphase ist auffällig, dass die Temperaturverteilung sehr stark von der Position der Schrauben als elektrische Kontaktierung abhängt. Dadurch weicht die tatsächlich aufgeheizte Fläche von der eigentlich mit der Heizschicht beschichteten Fläche ab. Dies ist darin begründet, dass sich die Feldlinien des elektrischen Stroms von den Einspeisungsorten aus durch die Heizschicht verteilen. Lediglich eine geringe Ausbreitung der Stromfeldlinien senkrecht zum Abstand der gegenseitigen, elektrischen Pole findet statt, weil Strom sich bevorzugt auf dem Weg des geringsten Widerstands ausbreitet. Dieser ist innerhalb eines homogenen, elektrischen Leiters jeweils der kürzeste Weg durch ihn. Da der elektrische Widerstand der Heizschicht um ein Vielfaches höher ist als der Widerstand der Schrauben sowie der Kontaktstreifen, fungiert die Heizschicht als ebensolcher, homogener, elektrischer Leiter zwischen den Schrauben. Zusätzlich auffällig ist, dass die Oberfläche lediglich lokal dort aufgeheizt wird, wo die Heizschicht aufgebracht worden ist. Die Heizrate ist zu schnell, als dass die durch die Heizschicht generierte Wärme durch Wärmeleitung in die Peripherie abgeleitet werden kann. Die Werkzeugoberfläche, die außerhalb der Heizschicht liegt, wird nicht signifikant über die eingestellte Werkzeugtemperatur von $T_{WZ} = 70 \text{ °C}$ erhitzt. Während die Temperatur innerhalb

der Heizfläche nahezu konstant ist, werden am Rand große Temperaturgradienten beobachtet. Daraus lässt sich schließen, dass durch die geometrische Gestaltung der Heizschicht eine lokale Begrenzung der eingebrachten Wärme möglich ist.

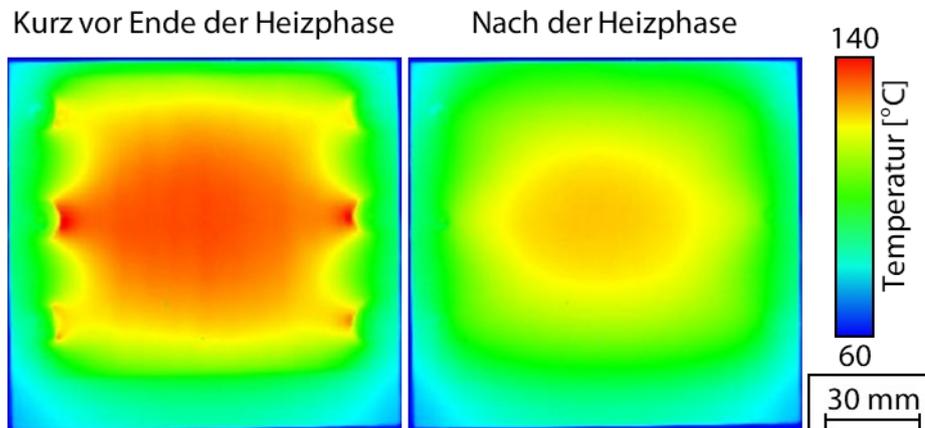


Abbildung 63: Temperaturverteilung des beschichteten Werkzeugeinsatzes im auf $T_{WZ} = 70 \text{ °C}$ temperierten Werkzeug [FHK+21]

Die mit der verfügbaren Anlagentechnik maximal erreichbare, mittlere Oberflächentemperatur betrug $T_M = 120 \text{ °C}$ und war, wie in Abbildung 64b ersichtlich, unabhängig von der eingestellten Werkzeugtemperatur. Wie erwartet wurde bei einer höheren Werkzeugtemperatur die maximale, mittlere Oberflächentemperatur früher erreicht. Als Maß für die Temperaturverteilung im beheizten Bereich wurde die Standardabweichung in c) absolut und d) relativ dargestellt. Die Standardabweichung fällt sowohl absolut als auch relativ bei einer höheren Werkzeugtemperatur geringer aus. Bei einer mittleren Oberflächentemperatur von $T_M = 120 \text{ °C}$ stellt sich eine maximale, absolute Standardabweichung im untemperierten sowie auf $T_{WZ} = 30 \text{ °C}$ temperierten Fall von $S_{abs} = 16 \text{ K}$ ein. Bei der Betrachtung der relativen Standardabweichung wird beobachtet, dass sich bereits nach kurzer Zeit ein nahezu konstanter Wert von $S_{rel}(T_{WZ} = 30 \text{ °C}) = 16 \text{ %}$ einstellt. Aus dem prozentual konstanten Wert wird geschlossen, dass der Wärmeaustausch zwischen Heizschicht und Umgebung einen Gleichgewichtszustand eingenommen hat.

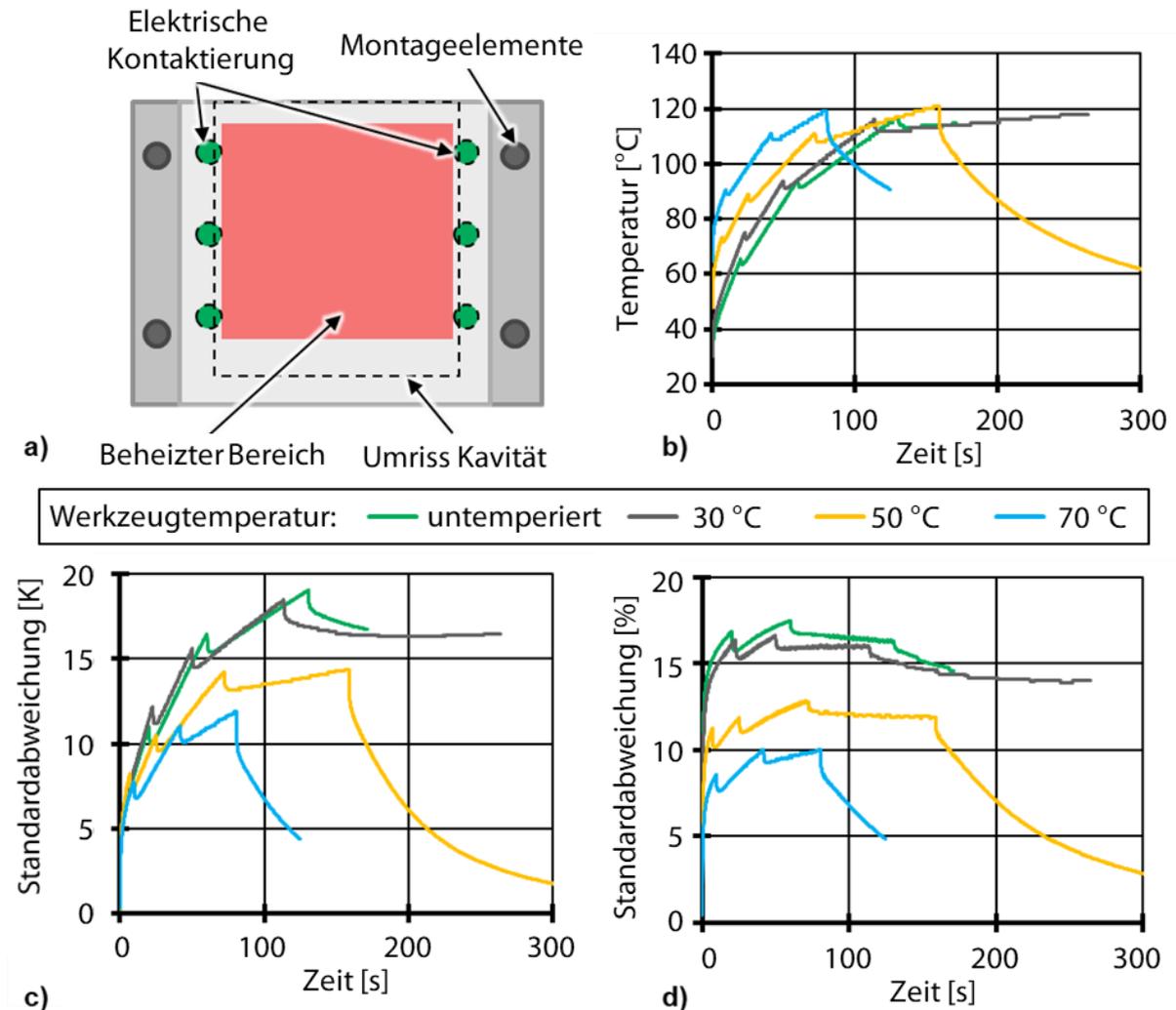


Abbildung 64: Entwicklung der mittleren Oberflächentemperatur (b) des beschichteten Werkzeugeinsatzes im temperierten Werkzeug (a) mit der absoluten (c) und relativen (d) Standardabweichung der Temperatur zur Bewertung der Temperaturverteilung [FHK+21]

Im Fall des auf $T_{WZ} = 50 \text{ °C}$ temperierten Werkzeugs ist in Abbildung 64 ebenfalls die Abkühlung der Oberfläche dargestellt. Bei der Abkühlung von $T = 120 \text{ °C}$ auf $T = 60 \text{ °C}$ verstreichen $t = 140 \text{ s}$. Folglich wird eine durchschnittliche Abkühlrate von $\dot{T} = 0,38 \text{ K/s}$ erreicht. Dieser eher geringe Wert ist darin begründet, dass einerseits die von Wasser durchströmten Kühlkanäle in der verwendeten Ausführung nicht im beschichteten Werkzeugeinsatz, sondern ausschließlich in dessen Aufnahme vorhanden waren. Dadurch war der Abstand der Kühlkanäle zur Oberfläche hoch und die Wärmeleitung wurde durch das

zusätzliche Interface zwischen dem Einsatz und der Aufnahme behindert. Andererseits ließe sich aufgrund der oberflächennahen Aufheizung eine generell niedrigere Werkzeugtemperatur einstellen, sodass ein größerer Temperaturgradient zur Verstärkung der Abkühlung erreicht werden würde. Für den tatsächlichen Einsatz im Kunststoffspritzgießen war die beobachtete Abkühlrate noch zu niedrig. Anpassungen der Kühlkanäle sowie der Vorlauftemperatur des Temperierfluids lassen jedoch höhere Abkühlraten erwarten, sodass eine Kühlzeit in Sekunden erzielt werden kann, die 2,5 bis 3 Mal dem Quadrat der Formteilwandstärke in Millimetern entspricht.

Auch die Betrachtung der Steigung der Oberflächentemperaturen deuten niedrigere Heizraten an, als sie in den Modelluntersuchungen bereits erprobt worden sind. In Abbildung 65 sind die mittleren Heizraten in den ersten fünf Sekunden der Heizphase im vergrößerten Ausschnitt sowie deren weiterer Verlauf bei der stufenweise absinkenden Eingangsspannung dargestellt. Hohe, für das Kunststoffspritzgießen relevante Heizraten von über 5 K/s wurden lediglich in der ersten halben Sekunde nach Einschalten der Heizschicht realisiert. Die durch die Wassertemperierung eingestellte Werkzeugtemperatur zeigte keinen signifikanten Einfluss auf die Heizrate. Durch die notwendige Abstufung der Eingangsspannung, um nicht in die Strombegrenzung der Spannungsquelle zu geraten, wurden zwar höhere Temperaturen erreicht, jedoch sank die mittlere Heizrate wie erwartet mit sinkender Spannung. Anzumerken ist, dass sich die Heizrate nach jedem Schaltvorgang zu einer neuen Spannungsstufe zunächst stabilisierte. Sobald dies der Fall war, stellte sich eine konstante Heizrate in der jeweiligen Spannungsstufe ein. Die insgesamt niedrigere Heizrate als bei den Modellversuchen in Kapitel 5 ist in der reduzierten Flächenleistung begründet. Da die Heizschicht des beschichteten Werkzeugeinsatzes eine größere Fläche einnimmt, jedoch mit der gleichen Spannungsquelle betrieben wird, ist die eingehende Flächenleistung geringer. Bei der Verwendung einer leistungsstärkeren Spannungsquelle sind höhere Heizraten möglich.

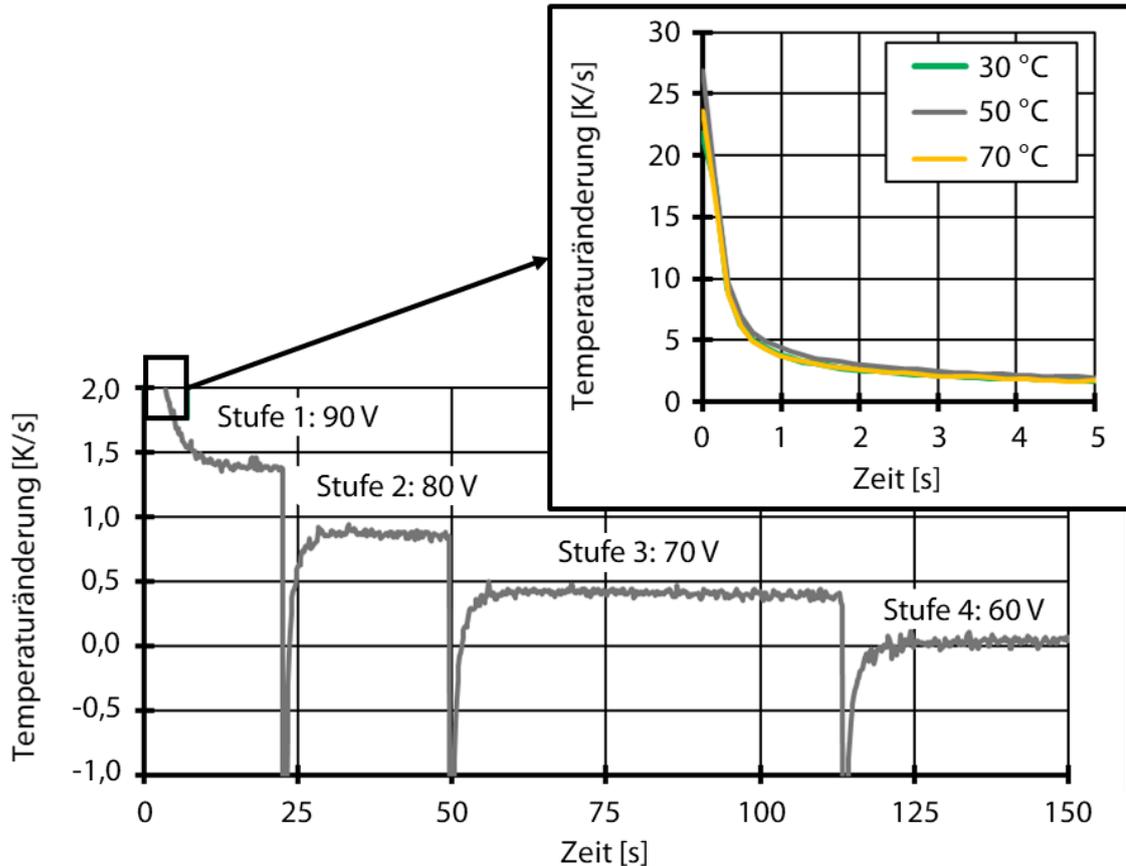


Abbildung 65: Mittlere Heizraten zu Beginn der Heizphase mit verschiedenen Werkzeugtemperaturen und im weiteren Verlauf bei abgestufter Eingangsspannung nach [FHK+21]

Der Unterschied der Heizraten des beschichteten Werkzeugeinsatzes gegenüber den Modelluntersuchungen ist in den Heizflächen und der maximal aufgebaren, elektrischen Leistung durch die Spannungsquelle begründet. Während die beheizte Fläche des Werkzeugeinsatzes (Index WE) $A_{WE} = 140 \text{ cm}^2$ aufwies, war die beheizte Fläche der Proben in den Modelluntersuchungen (Index M) mit $A_M = 28 \text{ cm}^2$ um einen Faktor 5 kleiner. Aufgrund der vorhandenen Spannungsquelle war jedoch kein Anstieg der Leistung um den gleichen Faktor möglich, sodass die Heizraten der Modelluntersuchungen nicht erreicht wurden. Die Modelluntersuchungen bestätigten, dass die Heizschicht mit höheren Leistungsdichten über mehrere tausend Thermozyklen betrieben werden können. Daher wird davon ausgegangen, dass die für das Kunststoffspritzgießen relevanten Heizraten ebenfalls in beschichteten Werkzeugen erreicht werden können, insofern eine entsprechend leistungsstarke Spannungsquelle zur Verfügung steht.

Nach der erfolgten Charakterisierung der erreichbaren Oberflächentemperaturen und dessen Verteilung, wurden insgesamt 400 Formteile mit dem beschichteten Werkzeugeinsatz erstellt. Dazu wurden zunächst 200 Formteile aus PP und anschließend 200 Formteile aus PC/ABS gefertigt. Dabei wurde die Heizschicht wie beschrieben aktiv verwendet. Bei der optischen Untersuchung der Beschichtung wurden leichte Verfärbungen insbesondere in der Schließfläche beobachtet, vgl. Abbildung 66. Die Verfärbungen in der Schließfläche werden wie bereits bei den Versuchen in Unterkapitel 6.1 auf Abrieb der gegenüberliegenden Werkzeughälfte aus Stahl zurückgeführt. Funktionell wurde durch die Spritzversuche mit PP und PC/ABS keine Veränderung der Beschichtung beobachtet. Obwohl die Schrauben zur elektrischen Kontaktierung innerhalb der Schließfläche lagen, hielten sie der Schließkraft im Spritzgießprozess stand.

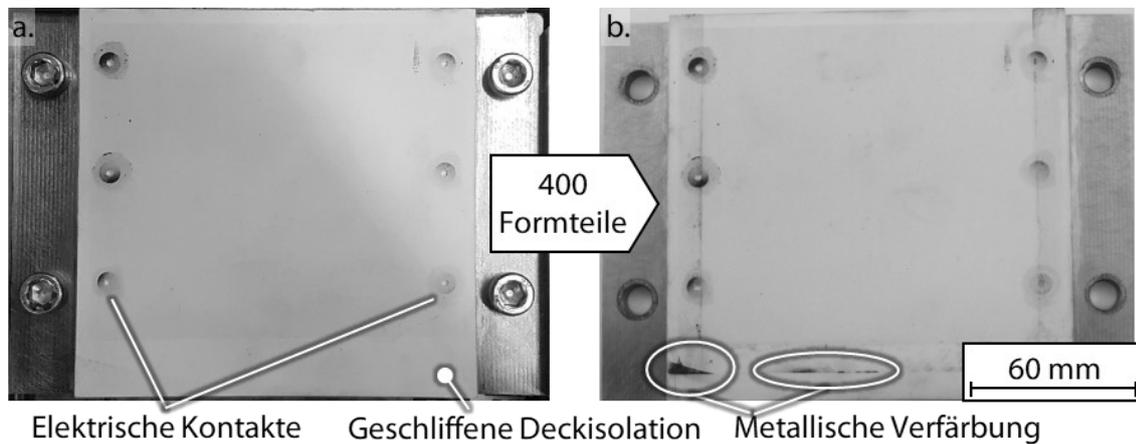


Abbildung 66: Beschichteter, ebener Werkzeugeinsatz vor (a.) und nach (b.) 400 Formteilen

Letztlich wurde der beschichtete Werkzeugeinsatz sowohl vor als auch nach den vorangehenden Spritzversuchen im Thermozyklusprüfstand auf Veränderungen untersucht. Dabei wurde der Werkzeugeinsatz nicht gekühlt, sondern jeweils einmalig ab Raumtemperatur aufgeheizt und in Abbildung 67 dargestellt. Da der Werkzeugeinsatz nicht gekühlt wurde, ist kein quantitativer Vergleich der Temperaturen möglich. Qualitativ ist die Temperaturverteilung vergleichbar geblieben. Die durch die Position der Schrauben vorgegebene Geometrie blieb weiterhin vorherrschend. Auch der elektrische Widerstand der Heizschicht zeigte kaum eine Änderung. Vor den Spritzgießversuchen betrug der mit Vierleitermessung bestimmte Widerstand $R_{\text{vor}} = 9,01 \Omega$ und nachher $R_{\text{nach}} = 9,02 \Omega$. Dieser vermeintliche Widerstandsanstieg liegt im Genauigkeitsbereich der Messung und wird daher vernachlässigt.

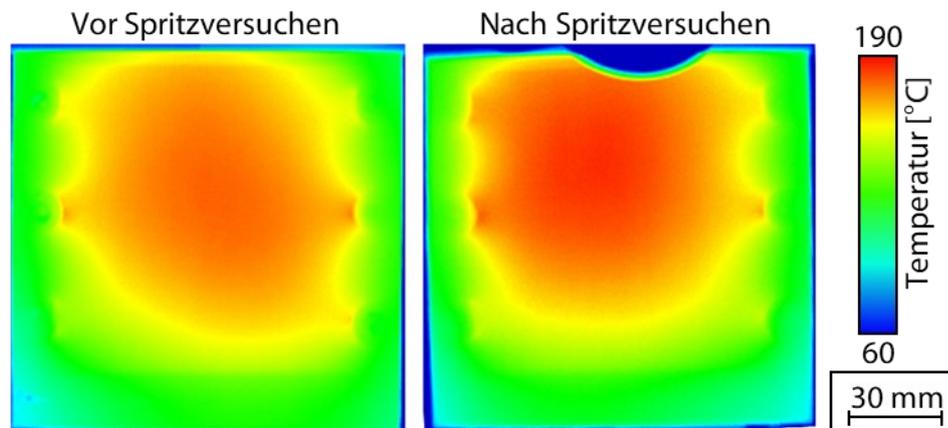


Abbildung 67: Temperaturverteilung auf Werkzeugeinsatz vor und nach den Spritzgießversuchen [FHK+21]

6.2.3 Untersuchung der Formteile

Die Untersuchungen an den Formteilen, die während der vorangegangenen beschriebenen Werkzeugeinsätzen hergestellt wurden, unterteilen sich in optisch makroskopische Beobachtungen und in taktile Wegmessungen. Dabei wurden jeweils Formteile verglichen, die zwar mit den gleichen Prozessparametern der Spritzgießanlage, jedoch entweder mit passiver oder aktiver Heizschicht hergestellt worden sind. So wurde der direkte Einfluss auf das Formteil durch die Elektrifizierung der Heizschicht bestimmt.

In Abbildung 68 sind zwei Formteile aus PC/ABS dargestellt. PC/ABS wurde als Werkstoff ausgewählt, da mit diesem grundsätzlich ein hoher Glanzgrad erzielt werden kann, und somit für die optisch makroskopische Auswertung geeignet ist. Die abgebildete Seite war jeweils mit dem beschichteten Werkzeugeinsatz in Kontakt. Bei beiden Prozessen war die Werkzeugtemperatur auf $T_{WZ} = 70\text{ °C}$ eingestellt. Während das rechte Formteil keine optischen Makel aufweist, sind auf dem linken Formteil Schlieren zu erkennen. Dieses Phänomen wird auch „Schallplatteneffekt“ genannt. Dieser entsteht, wenn die Kunststoffschmelze oder die Werkzeugoberfläche eine zu niedrige Temperatur besitzen und so eine teilweise Erstarrung bereits vor vollendeter Formfüllung stattfindet. Durch die zusätzlich eingebrachte Wärme durch die aktive Heizschicht, wird diesem Makel entgegengewirkt.

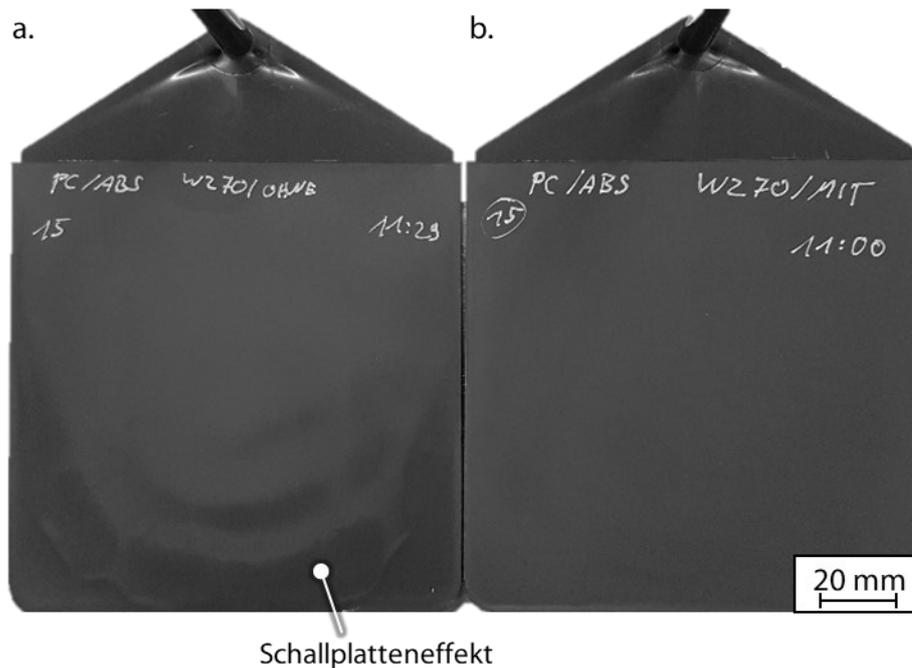


Abbildung 68: Hergestellte Formteile aus PC/ABS mit passivem und aktivem Heizschichtsystem

Mit taktiler Wegmessung wurden die Geradheit der Formteile an zwei Stellen und die Einfalltiefe gegenüber den Rippen senkrecht zur Plattenebene gemäß Abbildung 69a vermessen. Negative z-Werte entsprechen dabei Einfallstellen im Formteil. Durch die einseitige Wärmezufuhr mit dem beschichteten Werkzeugeinsatz wurde die Formteilabkühlung asymmetrisch manipuliert. Dies hatte zur Folge, dass Schwindung und Verzug besonders stark beeinflusst werden konnten, um quantitative Vergleiche auszuführen. In Abbildung 69b ist das Messergebnis an der Einfallstelle an PP-Formteilen dargestellt. Während bei dem Formteil, das mit der aktiven Heizschicht hergestellt worden ist, eine maximale Einfalltiefe von $z = -0,037$ mm gemessen wurden, wurde bei dem Formteil, das mit der passiven Heizschicht hergestellt worden ist, eine maximale Einfalltiefe von $z = -0,106$ mm gemessen. Dies entspricht einer Reduzierung der Schwindung um rund 65 %. Dieser Unterschied bei der Schwindung war jedoch nur bei dem PP und $T_{WZ} = 70$ °C in dieser Deutlichkeit messbar. Bei einem kälteren Werkzeug sowie auch dem weniger schwindungsanfälligen PC/ABS wurde kein messbarer Effekt beobachtet. Dies könnte in einer längeren Nachdruckwirkung – verursacht durch einen späteren Erstarrungszeitpunkt – begründet sein.

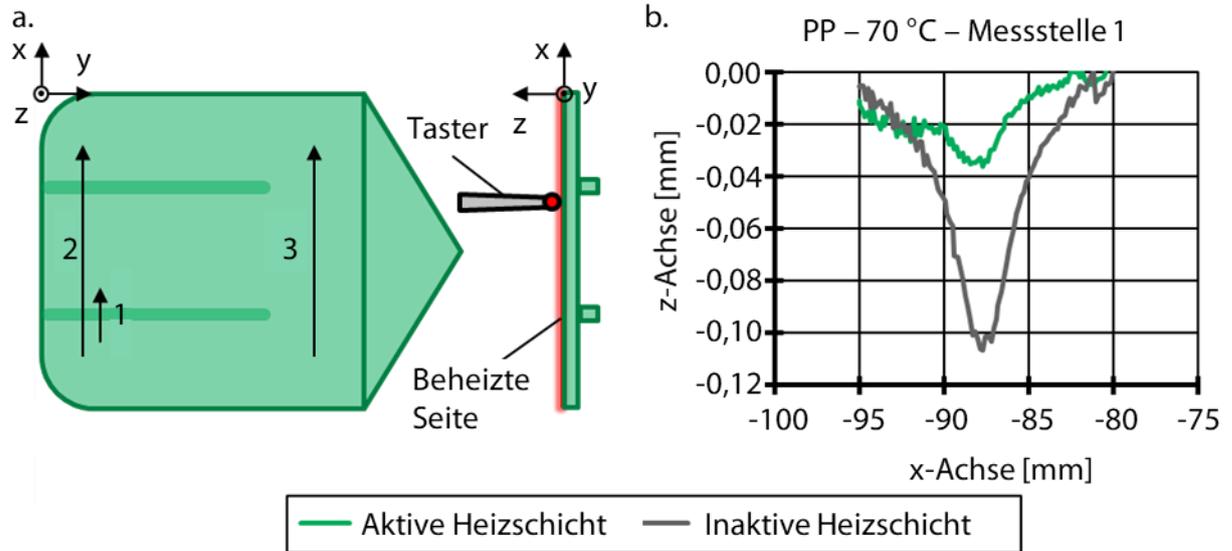


Abbildung 69: a. Schematische Darstellung der Messstellen; b. Einfalltiefe an Messstelle 1 bei Formteilen aus PP mit $T_{wz} = 70 \text{ °C}$ [FHK+21]

Ähnliche Beobachtungen wurden bei den Messungen der Geradheit an PC/ABS-Formteilen entlang der angussfernen Linie und angussnahen Linie gemacht. Wie in Abbildung 70 zu erkennen ist, wurde der betragsmäßige Verzug an beiden Messstellen um je über 70 % reduziert. Dabei ist auffällig, dass das Vorzeichen des Verzugs angussfern umgekehrt worden ist. Das liegt daran, dass bei aktiver Heizschicht, die Abkühlung auf der beheizten Seite verlangsamt wurde. Dies führte zu einer erhöhten Schwindung und folglich zu einem symmetrischeren Eigenspannungsprofil in Richtung der Plattendicke. Auch bei den Formteilen aus PP wurden diese Beobachtungen des Verzugs gemacht. Da PP jedoch ein erhöhtes Schwindungspotenzial gegenüber dem PC/ABS aufweist, waren die Krümmungen wesentlich stärker ausgeprägt.

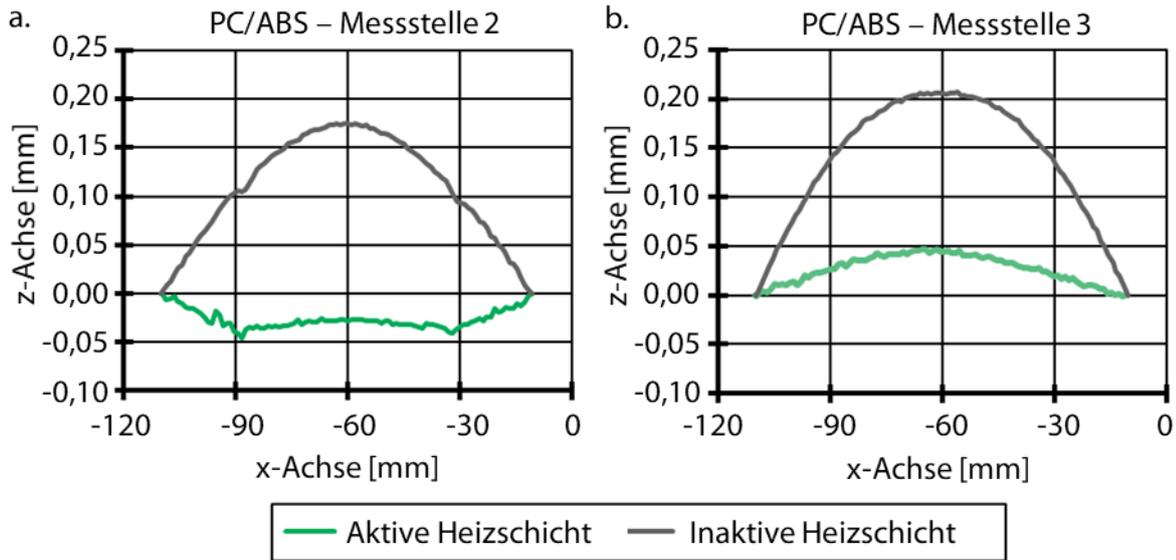


Abbildung 70: Vergleich des Verzugs angussfern (a) und angussnah (b) bei Formteilen aus PC/ABS [FHK+21]

6.3 Fazit zur Integration in das Kunststoffspritzgießen

In Zusammenarbeit mit dem IKV wurde die praxisnahe Qualifizierung des Heizschichtsystems realisiert. Bei der Integration des Heizschichtsystems in das Kunststoffspritzgießen wurde dieses erfolgreich in wenigen Iterationsschritten konkret auf das Beanspruchungskollektiv der realen Anwendung angepasst. Dabei wurden Werkzeugeinsätze beschichtet und in einer fluidtemperierten Formwerkzeugaufnahme in Kunststoffspritzgießanlagen erprobt. Zu dessen Charakterisierung für den Spritzgießprozess wurden einerseits das Verhalten der Beschichtung während des Spritzgießprozesses beobachtet und andererseits die hergestellten Formteile untersucht.

Im ersten Schritt wurde ein passives – also nicht elektrifiziertes – Heizschichtsystem appliziert. Anhand auftretender Ausbrüche der Beschichtung am Fließwende der Kavität wurde dem ursprünglich keramischen Schichtsystem eine Haftvermittlerschicht aus NiCr20 hinzugefügt. Dadurch wurden die Haftfestigkeit signifikant gesteigert und diese Versagensart beseitigt. Weiterhin wurde bestätigt, dass das Schichtsystem mit dem ergänzten Haftvermittler den Beanspruchungen im Kunststoffspritzgießprozess standhält. Hervorzuheben ist an dieser Stelle, dass die Beschichtung auch in der Schließfläche der beiden Werkzeughälften appliziert worden war und dort keine funktionellen Beeinträchtigungen detektiert wurden.

Durch die in den Modellversuchen entwickelte, elektrische Kontaktierung wurde eine rückseitige Energieeinspeisung in die Heizschicht innerhalb des Formwerkzeugs ermöglicht. Dadurch wurde im zweiten Schritt ein aktives – also elektrifizierbares – Heizschichtsystem appliziert. Die Heizschicht zeichnete sich bei den Praxisversuchen durch ein reproduzierbares Verhalten und eine grundsätzliche Eignung im Spritzgießprozess aus. Hohe Heizraten, die für den Spritzgießprozess von hoher Relevanz sind und in den Modellversuchen bereits bestätigt worden sind, konnten mit dem beschichteten Werkzeugeinsatz nicht direkt verifiziert werden. Bei der Elektrifizierung der flächig größeren Heizschicht war die verfügbare, elektrische Leistung der Spannungsquelle nicht ausreichend, um vergleichbare Heizraten zu erzielen. Die Temperatur der Heizschicht im temperierten Werkzeug war homogen verteilt. Dabei wurde der beheizte Bereich in erster Linie von der beschichteten Fläche, jedoch besonders durch die Positionierung und Polung der Schrauben, durch die der Strom eingespeist worden ist, vorgeschrieben. Daraus wurde geschlossen, dass die Oberflächenbeheizung durch eine gezielte, geometrische Auslegung und entsprechende Anordnung der elektrischen Kontakte lokal und diskret einstellbar ist. Damit wurde der Nutzen von thermisch gespritzten Heizschichtsystemen im Kunststoffspritzgießen hinsichtlich der individuell einstellbaren Temperaturverteilung bewiesen.

Die Untersuchungen an den hergestellten Formteilen unterteilten sich in die Betrachtung der Oberflächenbeschaffenheit sowie den Formteilverzug. Durch mechanische Nachbehandlung mittels Schleifen oder Bürsten wurde der beschichteten Oberfläche eine definierte Struktur gegeben. Diese Struktur wurden beim Spritzgießen von den Formteilen mit vergleichbaren Ra-Werten repliziert. Auch optische Defekte wie der Schallplatteneffekt, der durch teilweise vorzeitiges Erstarren der Kunststoffschmelze hervorgerufen wird, konnten mit der zusätzlich eingebrachten Wärme durch die Heizschicht eliminiert werden. Hinsichtlich des Formteilverzugs wurden Geradheit und Schwindung an Formteilen bestimmt. Dabei wurde mithilfe der Heizschicht eine Senkung des Verzugs um mindestens 70 % und der Schwindung von 65 % erzielt. Dieser positive Effekt auf den Formteilverzug wurde bei einer willkürlich eingestellten Oberflächentemperatur von $T = 120\text{ °C}$ identifiziert. Daraus ergibt sich das Potential zukünftig mit einer Temperatur, die vorab präzise berechnet wird, den Formteilverzug zielgerecht einzustellen.

7 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurde ein thermisch gespritztes Heizschichtsystem zur variothermen Temperierung der Kavität im Kunststoffspritzgießen entwickelt. Eigenschaften von Beschichtungen lassen sich durch die Variation der Prozessparameter des APS einstellen. Mit einer statistischen Versuchsplanung wurde der Einfluss der Prozessparameter auf die Durchschlagfestigkeit der Al_2O_3 -Isolationsschichten sowie den spezifischen Widerstand der $\text{TiO}_x/\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Heizschicht untersucht. Im Fall der Durchschlagfestigkeit von Al_2O_3 wurde festgestellt, dass diese unabhängig von den Prozessparametern Stromstärke, H_2 -Sekundärgasfluss und Spritzabstand ist. Um die für eine Anwendung notwendige maximale Durchschlagspannung konsistent einzustellen, muss die Schichtdicke angepasst werden.

Dahingegen wird der spezifische Widerstand durch die Variation der genannten Prozessparameter signifikant beeinflusst. Ein quadratisches Regressionsmodell mit einem Bestimmtheitsmaß von $R_{\text{adj}}^2 = 0,95$ zeigt, dass eine präzise Vorhersage des spezifischen Widerstands des Heizschichtwerkstoffs $\text{TiO}_x/\text{Cr}_2\text{O}_3$ möglich ist. $\text{TiO}_x/\text{Cr}_2\text{O}_2$ liegt durch die Herstellung zum Spritzzusatzwerkstoff substöchiometrisch vor und ist daher elektrisch leitfähig. Im APS-Prozess findet sowohl Reduktion durch den im Plasmagas vorhandenen Wasserstoff als auch Oxidation durch Sauerstoff in der Umgebung statt. Hier wurde gezeigt, dass die Phasenausbildung in der Beschichtung unabhängig von der konkreten Stöchiometrie des Spritzzusatzwerkstoffs ist. Bei einer höheren Stromstärke sowie einem höheren H_2 -Sekundärgasfluss liegt eine höhere Leistung vor, sodass die Partikeltemperatur erhöht wird. Dadurch wird die Oxidation der Partikel verstärkt und der spezifische Widerstand sinkt. Bei einer zu geringen Leistung fällt die Partikeltemperatur, sodass die Partikel nicht ausreichend aufgeschmolzen werden und somit eine poröse Beschichtung aufbauen, die ebenfalls den spezifischen Widerstand erhöhen. Demnach liegt das Minimum des spezifischen Widerstands in einem Kompromiss dazwischen. Ab einem Umkehrpunkt gilt für die Partikeltemperatur, dass sie mit höherem Spritzabstand abnimmt. Der Spritzabstand weist insgesamt einen geringeren Einfluss auf den Widerstand als die Stromstärke und der H_2 -Sekundärgasfluss auf. Darüber hinaus zeigt der Widerstand ein NTC-Verhalten und sinkt demnach mit steigender Temperatur. Dadurch ist die Joule'sche Erwärmung in kalten Bereichen stärker als in warmen Bereichen, sodass sich eine gewisse Selbstregulierung einstellt.

Für die Nachbildung der thermischen Belastungen auf das Heizschichtsystem im Kunststoffspritzgießen wurde ein Prüfstand entwickelt, in dem thermische Beanspruchungen reproduzierbar und automatisiert aufgegeben werden können. Mit diesem Thermozyklusprüfstand wurde das Potential der thermisch gespritzten Heizschichten für den späteren Transfer untersucht. Das Heizschichtsystem widerstand über 20.000 Thermozyklen zwischen 55 °C und 195 °C ohne offensichtliche Beschädigungen. In tiefergehenden Untersuchungen wurde eine Mikrorissbildung in der Heizschicht durch die zyklische, thermische Beanspruchung identifiziert, die in Verbindung mit einem geringfügigen Widerstandsanstieg gesetzt wird. Da der Widerstandsanstieg jedoch nach einer anfänglichen Phase stoppt, wird davon ausgegangen, dass ebenfalls keine weiteren Mikrorisse entstehen. Die Phasenzusammensetzung der Heizschicht bleibt durch die thermische Beanspruchung unverändert. Mit einer flächenbezogenen Heizleistung von $P_A = 40 \text{ W/cm}^2$ sind Heizraten an der Oberfläche von über 25 K/s realisierbar, obwohl das beschichtete Substrat während der gesamten Thermozyklusprüfung rückseitig gekühlt wird.

Der Transfer des Heizschichtsystems erfolgte in zwei Schritten. Zunächst wurde das vollständige Schichtsystem auf Werkzeugeinsätze appliziert und ohne Elektrifizierung im Kunststoffspritzgießen erprobt. Dabei wurde festgestellt, dass ein Haftvermittler zwingend notwendig ist, um den tatsächlich auftretenden Entformungskräften standzuhalten. Durch eine in den Modellversuchen entwickelte Kontaktierung wurde im zweiten Schritt ein im Werkzeug elektrifizierbares Heizschichtsystem appliziert. Die Dynamik der Temperaturwechsel aus den Modelluntersuchungen konnten nicht exakt nachgebildet werden, da die notwendigen, flächenbezogenen Heizleistungen mit der vorhandenen Anlagentechnik nicht erreichbar waren. Nichtsdestotrotz wurden hunderte Formteile erfolgreich abgeformt. Durch Nachbearbeitung der Beschichtung lassen sich unterschiedliche Beschaffenheiten der Oberflächen vom beschichteten Formwerkzeug auf Formteile abbilden. Der Einsatz der Heizschicht führte zu einer Senkung des Verzugs sowie der Schwindung. Dieser positive Effekt wurde bereits bei einer willkürlich gewählten Temperatur beobachtet. Mit einer vorab definierten Oberflächentemperatur besteht das Potential den Verzug zielgerichtet einzustellen.

Das Potential und die Funktionsfähigkeit einer thermisch gespritzten Heizschicht zur variothermen Temperierung im Kunststoffspritzgießen wurden nachgewiesen. Zwar konnten im beschichteten Formwerkzeug keine hochdynamischen Temperaturwechsel umgesetzt

werden, jedoch zeigen die Modellversuche, dass diese mit einer entsprechenden Leistungsversorgung möglich sind. Die Beschichtungen halten den für die hohen Heizraten notwendigen Leistungsdichten statt. Darüber hinaus bietet die Abhängigkeit des Widerstands von der Temperatur die Möglichkeit einer integrierten Temperaturmessung. Wenn dieses Temperatursignal in einen Regelkreis integriert wird, kann die Oberflächentemperatur ohne einen zusätzlichen, externen Temperatursensor geregelt werden.

Die keramische Heizschicht bietet gegenüber konventionellen, metallischen Heizleiterlegierungen den Vorteil eines höheren spezifischen Widerstands. Dieser gibt dem Anwender mehr Freiheiten in der geometrischen Gestaltung der Heizschicht, da diese nicht als Heizmäander aufgebracht werden muss. Trotzdem haben Metalle gegenüber Keramiken den Vorteil, dass sie in der Regel eine höhere Duktilität und Risszähigkeit mit sich bringen. Die beobachteten Mikrorisse führten im untersuchten Zeitraum zwar nicht zum Versagen des Schichtsystems, jedoch befinden sich die Standzeiten konventioneller Formwerkzeuge bei mehreren Hunderttausend oder Millionen Schuss. Eine höhere Risszähigkeit könnte zu weniger Mikrorissen und damit einer noch geringeren Beeinflussung der Heizschicht durch die zyklische, thermische Belastung führen. Hochentropie-Legierungen stellen eine relativ neue Werkstoffgruppe dar, die in ihren Eigenschaften stark beeinflusst werden können. Dabei sind eine höhere Risszähigkeit als bei Keramiken und ein höherer Widerstand als bei konventionellen Metallen gewünschte Zielgrößen für die Anwendung als Heizschicht. Dadurch könnten Hochentropie-Legierungen zukünftig einen Kompromiss zwischen den regulären, metallischen Heizschichten und den keramischen Heizschichten präsentieren

8 Literatur

- [AM12] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, Solid state physics, South Melbourne [u.a.]: Brooks/Cole Thomson Learning, 2012, ISBN 0-03-083993-9
- [AMC+04] Abbott, R. C. et al. US 6,762,396 B2, Deposited Resistive Coatings, US Patent, 2004
- [ASM59] S. Andersson, A. Sundholm, A. Magnéli, A Homologous Series of Mixed Titanium Chromium Oxides $Ti_{n-2}Cr_2O_{2n-1}$ Isomorphous with the Series Ti_nO_{2n-1} and V_nO_{2n-1} , Acta Chemica Scandinavica 13 (1959), 989–997
- [BBP11] K. Bobzin, N. Bagcivan, I. Petkovic, Numerical and experimental determination of plasma temperature during air plasma spraying with a multiple cathodes torch, Journal of Materials Processing Technology 211 **10** (2011), 1620–1628
- [Ber04] L.-M. Berger, Titanium oxide - new opportunities for an established coating material, in: Thermal spray solutions, Advances in technology and application; conference proceedings; ITSC 2004, International Thermal Spray Conference & Exposition, Osaka, Japan, May 10-12, 2004, Düsseldorf: DVS-Verlag, 2004, ISBN 3-87155-792-7
- [Ble16] C. A. Bleesen, Variotherme Spritzgießtechnologie zur Beeinflussung tribologischer Eigenschaften thermoplastischer Formteile, Dissertation, Chemnitz: Universitätsverlag Chemnitz, 2016, ISBN 978-3-944640-92-1
- [BMF+03] N. Branland, E. Meillot, P. Fauchais, A. Vardelle, F. Gitzhofer, M. Boulos, Microstructure and Electrical Properties of RF and DC Plasma-Sprayed TiO_2 Coatings, in: C. Moreau, B. Marple Thermal Spray 2003: Advancing the Science & Applying the Technology, Materials Park OH, USA: ASM International, 2003, 1387–1394, ISBN 0871707853
- [BMF+06] N. Branland, E. Meillot, P. Fauchais, A. Vardelle, F. Gitzhofer, M. Boulos, Relationships Between Microstructure and Electrical Properties of RF and DC Plasma-Sprayed Titania Coatings, Journal of Thermal Spray Technology 15 **1** (2006), 53–62
- [Bob13] K. Bobzin, Oberflächentechnik für den Maschinenbau, Weinheim: Wiley-VCH, 1. Aufl., 2013, ISBN 9783527330072

- [BÖK+19] K. Bobzin, M. Öte, M. A. Knoch, I. Alkhasli, Temperature distribution on thermally sprayed heating conductor coatings, IOP Conference Series: Materials Science and Engineering 480 (2019), 12002
- [Bon14] C. Bonten, Kunststofftechnik: Einführung und Grundlagen (Plastics Technology: Introduction and Basics), Einführung und Grundlagen, München: Carl Hanser Fachbuchverlag, 1. Aufl., 2014, ISBN 3446440933
- [BSS+09] L.-M. Berger, S. Saaro, C. C. Stahr, Thiele S., M. Woydt, Development of ceramic coatings in the Cr_2O_3 - TiO_2 system, Thermal Spray Bulletin 9 1 (2009), 64–77
- [BTS+14] L.-M. Berger, F.-L. Toma, S. Scheitz, R. Trache, T. Börner, Thermisch gespritzte Schichten im System Al_2O_3 - Cr_2O_3 - TiO_2 - ein Update, Materialwissenschaft und Werkstofftechnik 45 6 (2014), 465–475
- [Buc17] D. Bucci, Analog electronics for measuring systems, Hoboken NJ: ISTE Ltd/John Wiley and Sons Inc, 2017, ISBN 9781786301482
- [Bun21] Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (BMWi), Energieeffizienz in Zahlen 2021, Berlin, 2021
- [But71] Button, D. D. US 3,610,888, Oxide Resistor Heating Element, United States Patent, 1971
- [BWH+20] K. Bobzin, W. Wietheger, H. Heinemann, A. Schacht, C. Hopmann, T. Hohlweck, S. Hartmann, F. Trenkle, J. Blum, H. Kummer, Thermisch gespritzte Heizschichtsysteme für den Einsatz im Spritzgießen, in: DVS - Deutscher Verband für Schweißen und verwandte Verfahren e. V. (Hrsg.), DVS Congress 2020, Große Schweißtechnische Tagung: DVS Campus: Vorträge der Online-Veranstaltungen vom 14. bis 18. September 2020, Düsseldorf: DVS Media GmbH, 2020, 717–724, ISBN 9783961440986

- [BWH+21a] K. Bobzin, W. Wietheger, H. Heinemann, A. Schacht, TiO_x/Cr₂O₃ Heating Coatings for Injection Molding of Polyamide, in: U. Reisgen, D. Drummer, H. Marschall (Ed.), Enhanced Material, Parts Optimization and Process Intensification, Proceedings of the First International Joint Conference on Enhanced Material and Part Optimization and Process Intensification, EMPOrIA 2020, May 19-20, 2020, Aachen, Germany, Cham: Springer Nature Switzerland AG, 1, 2021, 81–90, ISBN 978-3-030-70331-8
- [BWH+21b] K. Bobzin, W. Wietheger, H. Heinemann, A. Schacht, Parameter study on the electrical resistivity of plasma sprayed TiO_x/Cr₂O₃ coatings, IOP Conference Series: Materials Science and Engineering 1147 1 (2021), 12027
- [BWK+20] K. Bobzin, W. Wietheger, M. A. Knoch, A. Schacht, Heating behaviour of plasma sprayed TiO_x/Cr₂O₃ coatings for injection moulding, Surface and Coatings Technology 399 (2020), 126199
- [BWK+21] K. Bobzin, W. Wietheger, M. A. Knoch, H. Heinemann, A. Schacht, A. Gillner, M. Hummel, Thermally sprayed sensor coatings for spatially resolved temperature detection, Journal of Materials Processing Technology 291 (2021), 117043
- [CCH+11] S. C. Chen, J. A. Chang, W. Y. Hsu, S. W. Huang, Improvement of replication accuracy of micro-featured molding using gas-assisted heating for mold surface, Microelectronic Engineering 88 7 (2011), 1594–1600
- [CCL+09] J. R. Colmenares-Angulo, V. Cannillo, L. Lusvarghi, A. Sola, S. Sampath, Role of process type and process conditions on phase content and physical properties of thermal sprayed TiO₂ coatings, Journal of Materials Science 44 9 (2009), 2276–2287
- [CD08] Cirri, G.; Denziati, M. WO 2008/047199 A2, Ceramic or Glass Cooktop with Integrated Heater, 2008
- [Cha15] K.-H. Chang, Product Cost Estimating, in: K.-H. Chang (Hrsg.), e-Design, Computer-aided engineering design, London, UK: Academic Press, 2015, 787–844, ISBN 9780123820389

- [Che19] S.-C. Chen, Variable Mold Temperature Technologies, in: S.-C. Chen, L.-S. Turng (Ed.), Advanced injection molding technologies, Cincinnati, OH: Hanser Publications, First edition, 2019, 149–233, ISBN 1523124792
- [CJC+06] S.-C. Chen, W.-R. Jong, Y.-J. Chang, J.-A. Chang, J.-C. Cin, Rapid mold temperature variation for assisting the micro injection of high aspect ratio micro-feature parts using induction heating technology, Journal of Micromechanics and Microengineering 16 9 (2006), 1783–1791
- [Dav04] J. R. Davis, Handbook of thermal spray technology, Materials Park OH: ASM International, 2004
- [Dec12] M. H. Deckert, Beitrag zur Entwicklung eines hochdynamischen variothermen Temperiersystems für Spritzgießwerkzeuge, Dissertation, Chemnitz: Universitätsverlag Chemnitz, 2012, ISBN 978-3-941003-64-4
- [DIN14] DIN Deutsches Institut für Normung e. V. DIN EN 60243-1, Elektrische Durchschlagfestigkeit von isolierenden Werkstoffen - Prüfverfahren, Teil 1: Prüfungen bei technischen Frequenzen, DIN Deutsches Institut für Normung e. V., 2014
- [DIN16] DIN Deutsches Institut für Normung e. V. DIN EN ISO 2178, Nichtmagnetische Überzüge auf magnetischen Grundmetallen - Messen der Schichtdicke - Magnetverfahren, DIN Deutsches Institut für Normung e. V., 2016
- [DIN17] DIN Deutsches Institut für Normung e. V. DIN EN ISO 14917, Thermisches Spritzen - Begriffe, Einteilung, DIN Deutsches Institut für Normung e. V., 2017
- [DSP06] H. P. Deshmukh, P. S. Shinde, P. S. Patil, Structural, optical and electrical characterization of spray-deposited TiO₂ thin films, Materials Science and Engineering: B 130 1-3 (2006), 220–227
- [FFK+10] M. Floristán, R. Fontarnau, A. Killinger, R. Gadow, Development of electrically conductive plasma sprayed coatings on glass ceramic substrates, Surface and Coatings Technology 205 4 (2010), 1021–1028

- [FHB14] P. L. Fauchais, J. V. R. Heberlein, M. I. Boulos, Overview of Thermal Spray, in: P. L. Fauchais, J. V. Heberlein, M. I. Boulos Thermal Spray Fundamentals, From Powder to Part, Boston, MA: Springer US, 2014, 17–72, ISBN 978-0-387-28319-7
- [FHK+21] D. Fritsche, C. Hopmann, C. E. Kahve, T. Hohlweck, K. Bobzin, H. Heinemann, A. Schacht, Einsatz und Einflussnahme von thermisch gespritzten Heizschichten im variothermen Spritzgießprozess, in: M. Gehde, U. Wagenknecht, P. Bloß (Hrsg.), Technomer 2021, 27. Fachtagung über Verarbeitung und Anwendung von Polymeren, 04. und 05. November 2021 (online): Vorträge, Posterbeiträge: Kurzfassungen, Chemnitz: Technische Universität Chemnitz Institut für Fördertechnik und Kunststoffe, 2021, ISBN 9783939382157
- [FNP+01] M. Friis, P. Nylén, C. Persson, J. Wigren, Investigation of particle in-flight characteristics during atmospheric plasma spraying of yttria-stabilized ZrO₂: Part 1. Experimental, Journal of Thermal Spray Technology 10 2 (2001), 301–310
- [FPW95] M. Fasching, F. B. Prinz, L. E. Weiss, “Smart” Coatings: A Technical Note, Journal of Thermal Spray Technology 4 2 (1995), 133–136
- [GK83] H. Gruber, E. Krautz, Magnetoresistance and conductivity in the binary system titanium–oxygen. II. Semiconductive Titanium Oxides, Physica Status Solidi (a) 75 2 (1983), 511–518
- [GPS08] J. Giessauf, G. Pillwein, G. Steinbichler, Werkzeugtemperierung: Die variotherme Temperierung wird produktionstauglich (Mold Temperature Control: Variotherm Temperature Control Is Fit for Production), Kunststoffe 98 8 (2008), 87–92
- [Hay81] Hayfield, P. C. S. US4422917, Electrode material, electrode and electrochemical cell, US4422917, 1981
- [HD15] M. Heinle, D. Drummer, Measuring mechanical stresses on inserts during injection molding, Advances in Mechanical Engineering 7 5 (2015), 168781401558447

- [HFN+16] C. Hopmann, P. Filz, P. Nikoleizig, M. Schmitz, Präzision aus Schmelze - Beherrschung der Erstarrung im Spritzgießen, in: Institut für Kunststoffverarbeitung (IKV) in Industrie und Handwerk an der RWTH Aachen (Hrsg.), Integrative Kunststofftechnik 2016 - 28. Internationales Kolloquium Kunststofftechnik, 24.-25. Februar 2016, Aachen, Aachen: Shaker, 2016, 305–350, ISBN 9783844040333
- [HLZ17] C. Hopmann, N. Lammert, Y. Zhang, Variothermal Foam Injection Molding - Dimensional Stability with High Surface Quality, *Cellular Polymers* 36 3 (2017), 151–166
- [HM15] C. Hopmann, W. Michaeli, Einführung in die Kunststoffverarbeitung, München: Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, 2015, ISBN 978-3-446-44627-4
- [HNNH+10] S. Hattori, K. Nagato, T. Hamaguchi, M. Nakao, Rapid injection molding of high-aspect-ratio nanostructures, *Microelectronic Engineering* 87 5-8 (2010), 1546–1549
- [HSD18] C. Hopmann, M. Schmitz, H. Dornebusch, Development of a Segmented Temperature Control for Targeted Solidification in Injection Molding, *Intern. Polymer Processing XXXIII* 2 (2018), 206–216
- [HSF13] H. Hofmann, J. Spindler, H. Fischer, Werkstoffe in der Elektrotechnik, Grundlagen - Struktur - Eigenschaften - Prüfung - Anwendung - Technologie, München: Hanser, 7., neu bearb. Aufl., 2013, ISBN 9783446437487
- [HST+17] C. Hopmann, M. Schmitz, M. Theunissen, P. Nikoleizig, Development of a highly segmented temperature control in injection moulding for reduced warpage and increased process stability, in: AIP Conference Proceedings 1914, 2017, 140003
- [Hyl95] Hyllberg, B. E. US 5,408,070, Ceramic Heater roller with Thermal Regulating Layer, US Patent, 1995
- [Hyl99] Hyllberg, B. E. US 5,869,808, Ceramic Heater Roller and Methods of Making Same, US Patent, 1999

- [Jac18] S. Jacob, Thermo-KonSens (Reg.-Nr.: MF150033), Kunststoff-Zentrum in Leipzig gGmbH, Schlussbericht, Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie, 2018
- [JL20] J. Dispan, L. Mendler, Branchenanalyse kunststoffverarbeitende Industrie 2020, Beschäftigungstrends, Kreislaufwirtschaft, digitale Transformation, 2020
- [JM04] F. Johannaber, W. Michaeli, Handbuch Spritzgießen, München: Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, 2004, ISBN 978-3-446-22966-2
- [KG06] A. Killinger, R. Gadow, Thermally Sprayed Coating Composites for Film Heating Devices, in: 11th International Ceramics Congress, Trans Tech Publications Ltd Switzerland, 2006, 1230–1239
- [LB02] Lugscheider, E.; Bach, F.-W., Handbuch der thermischen Spritztechnik, Technologien - Werkstoffe - Fertigung, Düsseldorf: Verl. für Schweißen und Verwandte Verfahren DVS-Verl., 2002, ISBN 3-87155-186-4
- [LHC+16] H. Lee, S. J. Han, R. Chidambaram Seshadri, S. Sampath, Thermoelectric properties of in-situ plasma spray synthesized sub-stoichiometry TiO_{2-x} , Scientific reports 6 (2016), 36581
- [LM15] A. Lopera-Valle, A. McDonald, Application of Flame-Sprayed Coatings as Heating Elements for Polymer-Based Composite Structures, Journal of Thermal Spray Technology 24 7 (2015), 1289–1301
- [LMP+13] J.-M. Lamarre, P. Marcoux, M. Perrault, R. C. Abbott, J.-G. Legoux, Performance Analysis and Modeling of Thermally Sprayed Resistive Heaters, Journal of Thermal Spray Technology 22 6 (2013), 947–953
- [LW13] Y. Liu, A. R. West, Semiconductor-Insulator Transition in Undoped Rutile, TiO_2 , Ceramics, Journal of the American Ceramic Society 96 1 (2013), 218–222
- [Mes10] D. Meschede, Gerthsen Physik, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2010, ISBN 978-3-642-12893-6
- [MHL98] D. Michels, J. Hädeler, J. H. Lienhard V, High Heat Flux Resistance Heaters from VPS and HVOF Thermal Spraying, Experimental heat Transfer 11 4 (1998), 341–359

- [Mon13] D. C. Montgomery, Design and analysis of experiments, Hoboken NJ: John Wiley & Sons Inc, Eighth edition, 2013, ISBN 9781118146927
- [NN20] N.N., <https://www.arburg.com/de/de/technische-daten/spritzgiessmaschinen/hydraulische-maschinen/baureihe/allrounder-s/> abgerufen am 02.09.2020
- [NN23] Biehl, S.; Meyer-Kornblum, E., Anwendungsspezifische Fertigung von Sensorsystemen, https://www.ist.fraunhofer.de/content/dam/ist/de/documents/jb/2017/jb2017_de_bieras_anwendungsspezifische_fertigung_von_sensorsystemen.pdf abgerufen am 04.03.2023
- [Paw88] L. Pawłowski, The relationship between structure and dielectric properties in plasma-sprayed alumina coatings, *Surface and Coatings Technology* 35 3-4 (1988), 285–298
- [PCB06] M. Prudenziati, G. Cirri, P. D. Bo, Novel High-Temperature Reliable Heaters in Plasma Spray Technology, *Journal of Thermal Spray Technology* 15 3 (2006), 329–331
- [PCM77] J. Pascual, J. Camassel, H. Mathieu, Resolved Quadrupolar Transition in TiO₂, *Physical Review Letters* 39 23 (1977), 1490–1493
- [PG08] M. Prudenziati, M. L. Gualtieri, Electrical Properties of Thermally Sprayed Ni- and Ni20Cr-Based Resistors, *Journal of Thermal Spray Technology* 17 3 (2008), 385–394
- [PI11] O. Parent, A. Ilinca, Anti-icing and de-icing techniques for wind turbines: Critical review, *Cold Regions Science and Technology* 65 1 (2011), 88–96
- [Pru08] M. Prudenziati, Development and the Implementation of High-Temperature Reliable Heaters in Plasma Spray Technology, *Journal of Thermal Spray Technology* 17 2 (2008), 234–243
- [Qui74] Quirk, V. P. US 3,791,863, Method of making electrical resistance devices and articles made thereby, US Patent, 1974

- [RNL+21] M. Rezvani Rad, K. Ngaokere, S. M. Lloyd, A. McDonald, Techno-Economic Assessment of Three-Layered Coating-Based Resistive Heating Systems and Conventional Heat Tracing Cables for Industry Pipes, *Journal of Thermal Spray Technology* 30 5 (2021), 1393–1409
- [RSH+09] H. Ridder, J. Schnieder, H.-P. Heim, S. Jarka, Möglichkeiten und Grenzen variabler Werkzeugtemperierung, *Kunststoffe* 5 (2009), 22–29
- [Sam10] S. Sampath, Thermal Spray Applications in Electronics and Sensors: Past, Present, and Future, *Journal of Thermal Spray Technology* 19 5 (2010), 921–949
- [SGS+06] A. Sharma, A. Gouldstone, S. Sampath, R. J. Gambino, Anisotropic electrical conduction from heterogeneous oxidation states in plasma sprayed TiO₂ coatings, *Journal of Applied Physics* 100 11 (2006), 114906
- [SGS05] A. Sharma, R. J. Gambino, S. Sampath, Anisotropic electrical properties in thermal spray metallic coatings, *Acta Materialia* (2005)
- [SHK78] S. Somiya, S. Hirano, S. Kamiya, Phase Relations of the Cr₂O₃-TiO₂ System, *J. Solid State Chem.* 25 (1978), 273–284
- [STB+11] S. Scheitz, F.-L. Toma, L.-M. Berger, R. Puschmann, V. Sauchuck, M. Kusnezoff, Thermally sprayed multilayer ceramic heating elements, *Thermal Spray Bulletin* 11 2 (2011), 88–92
- [SvH17] K. Siebertz, D. van Bebber, T. Hochkirchen, *Statistische Versuchsplanung, Design of Experiments (DoE)*: Springer Vieweg, 2. Auflage, 2017
- [TBT+10] R. Trache, L.-M. Berger, F.-L. Toma, S. Saaro, R. S. Lima, B. R. Marple, Untersuchung der Einflüsse wichtiger Beschichtungsparameter auf die elektrischen Eigenschaften von Cr₂O₃-TiO₂ Schichten, *Werkstofftechnisches Kolloquium Chemnitz* 13 (2010), 13–24
- [TBT+11] R. Trache, L.-M. Berger, F.-L. Toma, S. Saaro, R. Lima, B. Marple, Electrical Resistivity of Thermally Sprayed Cr₂O₃-TiO₂ Coatings, *Conference proceedings: Int. Thermal Spray Conf.*, 27.-29. Sept. 2011, Hamburg (2011)
- [TH89] Tsukuda, Y.; Hara, H. US 4,808,490, Plasma Sprayed Film Resistor Heater, US Patent, 1989

- [TKS09] M. H. Tavakoli, H. Karbaschi, F. Samavat, Computational Modeling of Induction Heating Process, *Progress In Electromagnetics Research Letters* 11 (2009), 93–102
- [TLC+04] T. Tong, J. Li, Q. Chen, J. P. Longtin, S. Tankiewicz, S. Sampath, Ultrafast laser micromachining of thermal sprayed coatings for microheaters: design, fabrication and characterization, *Sensors and Actuators A: Physical* 114 1 (2004), 102–111
- [TRM+19] D. Tejero-Martin, M. Rezvani Rad, A. McDonald, T. Hussain, Beyond Traditional Coatings: A Review on Thermal-Sprayed Functional and Smart Coatings, *Journal of Thermal Spray Technology* 28 4 (2019), 598–644
- [Var67] Y. P. Varshni, Temperature dependence of the energy gap in semiconductors, *Physica* 34 (1967), 149–154
- [VHH+01] J. Vattulainen, E. Hämäläinen, R. Hernberg, P. Vuoristo, T. Mäntylä, Novel method for in-flight particle temperature and velocity measurements in plasma spraying using a single CCD camera, *Journal of Thermal Spray Technology* 10 1 (2001), 94–104
- [VMA+16] A. Vardelle, C. Moreau, J. Akedo, H. Ashrafizadeh, C. C. Berndt, J. O. Berghaus, M. Boulos, J. Brogan, A. C. Bourtsalas, A. Dolatabadi, M. Dorfman, T. J. Eden, P. Fauchais, G. Fisher, F. Gaertner, M. Gindrat, R. Henne, M. Hyland, E. Irissou, E. H. Jordan, K. A. Khor, A. Killinger, Y.-C. Lau, C.-J. Li, L. Li, J. Longtin, N. Markocsan, P. J. Masset, J. Matejicek, G. Mauer, A. McDonald, J. Mostaghimi, S. Sampath, G. Schiller, K. Shinoda, M. F. Smith, A. A. Syed, N. J. Themelis, F.-L. Toma, J. P. Trelles, R. Vassen, P. Vuoristo, The 2016 Thermal Spray Roadmap, *Journal of Thermal Spray Technology* 25 8 (2016), 1376–1440
- [Vog96] H. Voggenreiter, Prozessoptimierung des Hochgeschwindigkeitsflammspritzens für die Herstellung lasttragender Strukturen der Legierungen 316L und Inconel 718, München: Utz, Wiss, 1996, ISBN 9783896751508

-
- [YCK08] D. Yao, S.-C. Chen, B. H. Kim, Rapid thermal cycling of injection molds: An overview on technical approaches and applications, *Advances in Polymer Technology* 27 4 (2008), 233–255
- [YDL97] H. F. Younis, R. S. Dahbura, J. H. Lienhard, Thin Film Resistance Heaters for High Heat Flux Jet-Array Cooling Experiments, in: M. E. Ulucakli, *Proceedings of the ASME Heat Transfer Division, Presented at the 1997 International Mechanical Engineering Congress and Exposition, November 16 - 21, 1997, Dallas, Texas, New York, NY: American Society of Mechanical Engineers, 1997, 127–134, ISBN 978-0-7918-1842-8*
- [YK02] D. Yao, B. Kim, Development of rapid heating and cooling systems for injection molding applications, *Polymer Engineering and Science* 42 12 (2002), 2471–2481
- [YYH+20] H. Yang, G. Yilmaz, G. Han, M. Eriten, Z. Zhang, S. Yu, M. Shi, H. Yan, W. Yang, P. Xie, L.-S. Turng, A quick response and tribologically durable graphene heater for rapid heat cycle molding and its applications in injection molding, *Applied Thermal Engineering* 167 12 (2020), 114791
- [YZL+20] K. Yang, Y.-Z. Zhou, M. Liu, J.-B. Song, C.-M. Deng, Performance of plasma-sprayed MoSi₂-based coating as a heating element, *Ceramics International* 46 16 (2020), 25430–25439

9 Verzeichnisse

9.1 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Aufbau einer Kunststoffspritzgießmaschine [NN20]	1
Abbildung 2:	Endenergieverbrauch der deutschen Industrie nach Anwendungsbereichen in 2019 [Bun21]	2
Abbildung 3:	Ablauf eines Kunststoffspritzgießzyklus [Bon14]	5
Abbildung 4:	Ausbreitung der Kunststoffschmelze im Werkzeug in Anlehnung an [JM04]	5
Abbildung 5:	Verfahrensprinzip fluidbasierter Temperiersysteme [Bon14]	7
Abbildung 6:	Modulares Werkzeug mit oberflächennahen Heizkeramiken [HSD18]	8
Abbildung 7:	Verfahrensprinzip strahlbasierter Heizverfahren nach [RSH+09]	11
Abbildung 8:	Verfahrensprinzip der Erwärmung durch heiße Gase nach [CCH+11]	11
Abbildung 9:	Aufbau des auswerferseitigen Temperiermoduls von Bleesen [Ble16]	15
Abbildung 10:	Schematische Darstellung des TS in Anlehnung an [Bob13]	16
Abbildung 11:	Partikelabflachung in Abhängigkeit von ihrer thermischen und kinetischen Energie [Vog96]	17
Abbildung 12:	Schematischer Querschnitt einer TS-Beschichtung [FHB14]	18
Abbildung 13:	Qualitative Einordnung der TS-Verfahren entsprechend der Temperatur und der Geschwindigkeit der Spritzpartikel nach [Bob13]	18
Abbildung 14:	Energiebändermodell in Anlehnung an Hofmann et al. [HSF13] für metallische Leiter 1. Art (a.) und 2. Art (b.), Halbleiter (c.) und Isolatoren (d.)	19
Abbildung 15:	Schematischer Aufbau eines thermisch gespritzten Heizschichtsystems mit einer exemplarischen, lichtmikroskopischen Aufnahme [BWH+20]	20
Abbildung 16:	a. Schematischer Aufbau des beschichteten Rohrs; b. REM-Aufnahmen nach Heizversuchen mit Rissursprung in der Flächengrenze zwischen Isolationsschicht, Heizschicht und Umgebung [LMP+13]	22
Abbildung 17:	Draufsicht auf HVOF-gespritzte, defekte Heizschicht aus NiCr20 mit Rissen und Delamination der Heizschicht von der Al ₂ O ₃ -Isolationsschicht [MHL98]	24
Abbildung 18:	Hotspots senkrecht zur Stromrichtung [BÖK+19]	31
Abbildung 19:	Methodischer Entwicklungsansatz in der Oberflächentechnik [Bob13]	38

Abbildung 20:	Central Composite Design für $k = 3$ mit den Einflussfaktoren x_1, x_2, x_3	41
Abbildung 21:	Messung der Durchschlagspannung thermisch gespritzter Beschichtungen	44
Abbildung 22:	Schematischer Versuchsaufbau der Vierleitermessung einer $\text{TiO}_x/\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Heizschicht	46
Abbildung 23:	Schematischer Messaufbau zur Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstands	48
Abbildung 24:	Durchschlagfestigkeit E_d (a.) und Durchschlagspannung U_d (b.) von plasmagespritztem Al_2O_3 über der Schichtdicke d	51
Abbildung 25:	Konturplot des spezifischen Widerstands in Abhängigkeit von der Stromstärke und des H_2 -Sekundärgasflusses bei $s = 120$ mm [BWH+21b]	54
Abbildung 26:	Spezifischer Widerstand in Abhängigkeit der Partikeltemperatur	55
Abbildung 27:	Querschliffe von S5 mit dem höchsten spezifischen Widerstand und S8 mit dem geringsten spezifischen Widerstand der $\text{TiO}_x/\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Beschichtung [BWH+21b]	56
Abbildung 28:	XRD-Spektren des $\text{TiO}_x/\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Pulvers sowie der Beschichtungen S5 und S8. Andersson-Phasen und Magnéli-Phasen sind als Bereiche gekennzeichnet, da die jeweiligen Spektren durch variierende n -Werte verschoben werden. [BWH+21b]	57
Abbildung 29:	XRD-Spektren des $\text{TiO}_x/\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Pulvers und entsprechender plasmagespritzten Beschichtung einer anderen Charge [BWK+20]	58
Abbildung 30:	Lineare Korrelation des spezifischen Widerstands jeweils zu den Prozessparametern Stromstärke, H_2 -Sekundärgasfluss, Spritzabstand und der Plasmaleistung [BWH+21b]	60
Abbildung 31:	a. Schichtdicke d der $\text{TiO}_x/\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Beschichtung in Abhängigkeit des Spritzabstands s ; b. Spezifischer Widerstand ρ über der Schichtdicke d [BWH+21b]	61
Abbildung 32:	Temperaturabhängigkeit der $\text{TiO}_x/\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Beschichtung im Spritzzustand und nach Warmauslagerung für $t = 24$ h bei $T = 300$ °C. Symbole entsprechen den Messwerten und die Linien einer Arrhenius-Anpassung. [BWK+20]	62
Abbildung 33:	Bevorzugtes Prozessfenster für APS-gespritzte $\text{TiO}_x/\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Heizschicht	65
Abbildung 34:	Vereinfachte Darstellung des Aufbaus des entwickelten Thermozyklusprüfstands	67

Verzeichnisse

Abbildung 35:	Thermozyklusprüfstand am Institut für Oberflächentechnik	68
Abbildung 36:	Aufgezeichnete Temperatur, Spannung und Stromstärke während eines Thermozyklus' [BWK+20]	70
Abbildung 37:	Beschichtete Probe (links), CAD-Explosionszeichnung (rechts) [BWK+20]	72
Abbildung 38:	Lichtmikroskopischer Querschliff des Heizschichtsystems mit dem Parameter S15 [BWK+20]	74
Abbildung 39:	Temperaturverlauf der Probenoberfläche mit vollständigem Schichtsystem während eines Thermozyklustests mit $t_z = 40$ s [BWK+20]	75
Abbildung 40:	Akute Heizraten innerhalb eines Thermozyklus' mit und ohne Deckisolation	76
Abbildung 41:	Mittlere Heizrate von 60 °C bis 150 °C auf der Probenoberfläche mit vollständigem Schichtsystem (links) und des aus Leistungsdaten errechneten Schichtwiderstands bei $T = 150$ °C (rechts) [BWK+20]	77
Abbildung 42:	Temperaturverteilung während der Heizphase mit konstanter Temperatur nach der Anlaufzeit (links) und nach 10.000 Zyklen (rechts) [BWK+20]	78
Abbildung 43:	XRD-Spektren des $\text{TiO}_x/\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Pulvers sowie der Heizschicht vor und nach 10.000 Thermozyklen bei 50 °C $\leq T \leq 150$ °C mit den JCPDS-Nummern aus Tabelle 6 [BWK+20]	79
Abbildung 44:	Temperaturverlauf der Oberfläche zu Beginn und zum Ende der Thermozyklusprüfung [BWH+21a]	80
Abbildung 45:	Temperaturverteilung auf der Oberfläche während der Heizphase im 10. Zyklus und im 5.000. Zyklus [BWH+21a]	81
Abbildung 46:	Draufsicht auf die $\text{TiO}_x/\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Heizschicht im REM vor (links) und nach (rechts) erfolgter Thermozyklusprüfung bei 70 °C $\leq T \leq 220$ °C [BWH+21a]	82
Abbildung 47:	Arrhenius-Plot des spezifischen Widerstands der Heizschicht über der Temperatur vor und nach der Thermozyklusprüfung mit 5.000 Zyklen bei 70 °C $\leq T \leq 220$ °C [BWH+21a]	84
Abbildung 48:	Temperaturverteilung auf der Oberfläche bei defekten, elektrischen Kontakten aufgrund von degenerierter Silberleitpaste [BWH+21a]	85
Abbildung 49:	Konzeptskizze der entwickelten, elektrischen Kontaktierung des Heizschichtsystems (nicht maßstäblich)	86
Abbildung 50:	Draufsicht auf Probe mit elektrischer Kontaktierung über Schrauben	87

Abbildung 51:	Temperaturverlauf der Oberfläche nach Anlaufphase und weitere Ausschnitte während der Thermozyklusprüfung	88
Abbildung 52:	Temperaturverteilung während der Heizphase bei $T_{\text{SOLL}} = 190 \text{ °C}$ nach $N > 20.000$ Thermozyklen	89
Abbildung 53:	Widerstand $R(T = 25 \text{ °C})$ der Heihschicht über Anzahl der Thermozyklen	89
Abbildung 54:	Beschichtete Spritzgießwerkzeugeinsätze mit gebürsteter Oberfläche und Kavität (links) sowie geschliffener, ebener Oberfläche (rechts) [BWH+20]	93
Abbildung 55:	Eingebauter Werkzeugeinsatz mit passivem Heihschichtsystem	94
Abbildung 56:	a. Beschichteter Spritzgießwerkzeugeinsatz mit Kavität nach Spritzgießversuchen mit insgesamt 120 Zyklen (80 Zyklen mit PP und 40 Zyklen mit PA66-GF30) mit sichtbaren Ausbrüchen am Fließwegende; b. Detailaufnahme des Spalts zwischen Beschichtung und Werkzeugwand [BWH+20]	95
Abbildung 57:	Box-Plot der Haftzugfestigkeit σ ohne und mit Haftvermittler [BWH+20]	97
Abbildung 58:	Makroaufnahmen der Formteilerflächen mit genarbter Struktur (links) und gerichteten Schleifspuren (rechts)	98
Abbildung 59:	Rauheit R_a der beschichteten Spritzgießwerkzeugeinsätze ohne Nachbearbeitung und nach den Spritzgießversuchen sowie der Formteile aus PP und PA66-GF30 [BWH+20]	99
Abbildung 60:	CAD-Modelle der Werkzeugeinsätze: Kavität mit Rippen (links); Ebene mit Geometrielementen zur späteren, elektrischen Kontaktierung (rechts)	100
Abbildung 61:	Messaufbau der Temperaturverteilung auf beschichtetem Werkzeugeinsatz innerhalb temperierter Werkzeugaufnahme	103
Abbildung 62:	Versuchsaufbau innerhalb der Kunststoffspritzgießanlage	104
Abbildung 63:	Temperaturverteilung des beschichteten Werkzeugeinsatzes im auf $T_{\text{WZ}} = 70 \text{ °C}$ temperierten Werkzeug [FHK+21]	106
Abbildung 64:	Entwicklung der mittleren Oberflächentemperatur (b) des beschichteten Werkzeugeinsatzes im temperierten Werkzeug (a) mit der absoluten (c) und relativen (d) Standardabweichung der Temperatur zur Bewertung der Temperaturverteilung [FHK+21]	107

Verzeichnisse

Abbildung 65:	Mittlere Heizraten zu Beginn der Heizphase mit verschiedenen Werkzeugtemperaturen und im weiteren Verlauf bei abgestufter Eingangsspannung nach [FHK+21]	109
Abbildung 66:	Beschichteter, ebener Werkzeugeinsatz vor (a.) und nach (b.) 400 Formteilen	110
Abbildung 67:	Temperaturverteilung auf Werkzeugeinsatz vor und nach den Spritzgießversuchen [FHK+21]	111
Abbildung 68:	Hergestellte Formteile aus PC/ABS mit passivem und aktivem Heizschichtsystem	112
Abbildung 69:	a. Schematische Darstellung der Messstellen; b. Einfalltiefe an Messstelle 1 bei Formteilen aus PP mit $T_{wz} = 70 \text{ °C}$ [FHK+21]	113
Abbildung 70:	Vergleich des Verzugs angussfern (a) und angussnah (b) bei Formteilen aus PC/ABS [FHK+21]	114

9.2 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Überblick der Literatur zu thermisch gespritzten Heizschichtsystemen	32
Tabelle 2:	Einstellungen der Parameter x_i eines CCD mit $k = 3$ für die Ergebnisse y_i	42
Tabelle 3:	Übersicht der Prozessparameter und Ergebnisse der DoE entsprechend Tabelle 2 für die Al_2O_3 -Isolationsschicht mit dem APS-System TriplexPro-210	49
Tabelle 4:	Übersicht der Prozessparameter und Ergebnisse der DoE entsprechend Tabelle 2 für die TiO_x/Cr_2O_3 -Heizschicht mit dem APS-System TriplexPro-210 [BWH+21b]	52
Tabelle 5:	Schätzer β_i gemäß Formel 3 und die entsprechenden Signifikanzniveaus p für ρ der TiO_x/Cr_2O_3 -Heizschicht [BWH+21b]	53
Tabelle 6:	Übersicht verwendeter JCPDS-Nummern [BWH+21b]	57
Tabelle 7:	Prozessparameter mit dem Plasmabrenner TriplexPro-210	73
Tabelle 8:	Prüfparameter für Thermozyklusprüfung und Emissionskoeffizienten in [BWK+20]	74
Tabelle 9:	Prüfparameter für Thermozyklusprüfung und Emissionskoeffizienten in [BWH+21a]	79
Tabelle 10:	Prüfparameter für Thermozyklusprüfung und Emissionskoeffizienten	87
Tabelle 11:	Nennschichtdicken des aktiven Heizschichtsystems	101
Tabelle 12:	Prozessparameter für Kunststoffspritzgießen mit PP und PC/ABS	104

9.3 Abkürzungsverzeichnis

APS	Atmosphärisches Plasmaspritzen
BMWK	Bundesministerium für Wirtschaft und Klimaschutz
CCD	Central Composite Design
CVD	Chemische Gasphasenabscheidung
DE	Auftragswirkungsgrad
DFG	Deutsche Forschungsgemeinschaft
DoE	Design of Experiment
FS	Flammspritzen
HV	Haftvermittler
HVOF	Hochgeschwindigkeitsflammspritzen
IKV	Institut für Kunststoffverarbeitung in Industrie und Handwerk an der RWTH Aachen University
IOT	Institut für Oberflächentechnik der RWTH Aachen University
IR	Infrarot
LDS	Lichtbogendrahtspritzen
NTC	Negative Temperature Coefficient
PA6	Polyamid 6
PA66-GF30	Polyamid 66 mit 30 % Glasfaseranteil
PC/ABS	Polycarbonat/Acrylnitril-Butadien-Styrol
PEEK	Polyetheretherketon
PID-Regler	Proportional-Integral-Differenzialregler
PP	Polypropylen
PVD	Physikalische Gasphasenabscheidung
REM	Rasterelektronenmikroskop
RSM	Response Surface Methode
SICON®	Kohlenwasserstoffschicht modifiziert mit Silizium und Sauerstoff
TS	Thermisches Spritzen
VPS	Vakuumplasmaspritzen
WAK	Wärmeausdehnungskoeffizient
XRD	Röntgendiffraktometrie
YSZ	Yttria stabilisiertes Zirkonoxid
z. B.	zum Beispiel

9.4 Formelzeichen

α_a	Wärmeausdehnungskoeffizient von Al_2O_3
α_n	Wärmeausdehnungskoeffizient von NiCr20
α_{rot}	Verlängerungsfaktor für Sternpunkte im CCD
β_i	Schätzer des Faktors x_i
Δ	Differenz
ε	Emissionskoeffizient für IR-Strahlung
θ	Ausfallwinkel der Röntgenstrahlung bei XRD-Analysen
λ	Wellenlänge der IR-Strahlung
ρ	Spezifischer Widerstand
ρ_0	Präexponentieller Koeffizient der Arrhenius-Gleichung für $\rho(T)$
ρ_D	Dichte
σ	Haftzugfestigkeit
σ_{ES}	Eigenspannungen
σ_{NiCrAlY}	Mechanische Spannung im Interface von NiCrAlY und Glaskeramiks substrat
σ_{therm}	Thermisch induzierte Spannungen
σ_{TiO_2}	Mechanische Spannung im Interface von TiO_2 und Glaskeramiks substrat
φ	Volumenanteil
ω	Einfallwinkel der Röntgenstrahlung bei XRD-Analysen
\varnothing	Durchmesser
2^k	Vollfaktorieller Versuchsplan mit zwei Einstellungen und k Einflussfaktoren
A	Fläche
B	Breite eines Mäanders
b	Breite
B_{Abstand}	Abstand von Mäanderspuren
B_{Zn}	Breite des Mäanders einer Zinkheizschicht
c	Gewichtsverhältnis
c_p	Spezifische Wärmekapazität
d	Schichtdicke, entspricht bei Heizschichten der Höhe des elektrischen Leiters
D	Pulverfraktion
E_a	Aktivierungsenergie
E_B	Bandlücke
E_d	Durchschlagfestigkeit

Verzeichnisse

f	Frequenz
h	Höhe
I	Stromstärke
i	Erster Zählerindex einer DoE
j	Zweiter Zählerindex einer DoE
k	Anzahl der Einflussfaktoren einer DoE
K_c	Proportionalanteil des PID-Reglers
l	Länge
M	Thermische Masse
m_{WZ}	Werkzeuggewicht
N	Anzahl der Thermozyklen
n_c	Wiederholungen im zentralen Punkt eines CCD
P	Leistung
p	Signifikanzniveau, entspricht der Fehlerwahrscheinlichkeit in einer DoE
P_A	Flächenbezogene Leistungsdichte
p_{WZ}	Druck im Werkzeug
R	Widerstand
R_0	Präexponentieller Koeffizient der Arrhenius-Gleichung für R(T)
R_{adj}^2	Auf Anzahl der Schätzer adjustiertes Bestimmtheitsmaß
R_m	Universelle Gaskonstante, $R_m = 8,3143 \text{ J}/(\text{mol K})$
Ra	Mittenrauwert
rF	Relative Luftfeuchtigkeit
s	Spritzabstand
S	Standardabweichung
T	Temperatur
t	Zeit
\dot{T}	Heizrate
t_d	Vorhaltezeit des PID-Reglers
t_H	Heizzeit
t_i	Nachstellzeit des PID-Reglers
T_{IST}	Ist-Wert der Temperatur
T_K	Wassertemperatur der Kühlung im Thermozyklusprüfstand
T_{kr}	Kristallisationstemperatur

T_p	Partikeltemperatur
T_{Plasma}	Plasmatemperatur
T_{SOLL}	Soll-Wert der Temperatur
T_{WZ}	Werkzeugtemperatur
t_z	Zykluszeit
U	Elektrische Spannung
\dot{U}	Spannungsanstieg
U_d	Durchschlagsspannung
U_{IST}	Ist-Wert der elektrischen Spannung
U_{SOLL}	Soll-Wert der elektrischen Spannung
V	Volumen
\dot{V}_{H_2}	H_2 -Sekundärgasfluss
$\dot{V}_{\text{PA66-GF30}}$	Füllgeschwindigkeit mit PA66-GF30
\dot{V}_{PP}	Füllgeschwindigkeit mit PP
v_p	Partikelgeschwindigkeit
v_R	Robotergeschwindigkeit
w	Breite des elektrischen Leiters
x	Sauerstoffgehalt in TiO_x
x_1	Einflussfaktor 1, entspricht hier der Stromstärke
x_2	Einflussfaktor 2, entspricht hier dem H_2 -Sekundärgasfluss
x_3	Einflussfaktor 3, entspricht hier dem Spritzabstand
$x_i x_j$	Faktor der Wechselwirkung von x_i und x_j
x_{ii}^2	Faktor des quadratischen Effekts von x_i
y_i	Ergebnis des Versuchs i