

Laufzeit 01.01.2012 - 31.12.2013

Titel	Ursachen und Mechanismen der Belagbildung und der Adhäsion von Kunststoffschmelzen auf Stahloberflächen
--------------	--

IGF-Vorhaben-Nr.: 403 ZN

Stippen in Kunststoffformteilen aufgrund von Belagbildung auf Stahloberflächen in Kunststoffverarbeitungsmaschinen und auf Oberflächen von z.B. Extrusionswerkzeugen sind eine weit verbreitete Ursache für Produktionsstörungen und Produktionsunterbrechungen sowie Qualitätsbeeinträchtigungen. Besonders kritische Bereiche sind Aufbereitungs- und Produktionsprozesse für optisch hochwertige Formteile mit hohen Anforderungen an Transparenz oder mit hochglänzenden Oberflächen.

In der Vergangenheit wurden Stippenprobleme häufig durch unzureichende strömungstechnische Auslegung der schmelzeführenden Kanäle in Maschinen (z.B. Rückströmsperren) und Werkzeugen zusätzlich verschärft. Durch Optimierungsmaßnahmen, langjährige Erfahrungen und die modernen Möglichkeiten der numerischen Strömungssimulation wurden diese Ursachen von den Maschinen- und Werkzeugherstellern weitestgehend eliminiert bzw. minimiert. Trotz dieser Maßnahmen sind Probleme mit Stippenbildung bei bestimmten Anwendungen nach wie vor akut. Eine wesentliche Ursache für die - trotz strömungstechnisch optimaler Gestaltung - immer noch auftretende Stippenbildung sind auf den Stahloberflächen anhaftende, zunächst extrem dünnschichtige Beläge, die im Laufe der Zeit immer weiter anwachsen können. Dabei wird das anhaftende Material durch das lange Verweilen bei hohen Temperaturen thermisch ab- bzw. umgebaut. Die resultierende Schicht löst sich zu einem späteren Zeitpunkt - vermutlich wenn eine bestimmte kritische Schichtdicke überschritten wird - zumindest partiell wieder von der Stahloberfläche ab.

Die besondere Herausforderung innerhalb dieses Forschungsvorhabens lag zum einen darin, zunächst Proben unter definierten Bedingungen herzustellen. Zum anderen galt es, Methoden zu entwickeln, um die schwer zu erreichende Grenzschicht zwischen Kunststoff bzw. Formmasse und der Stahloberfläche zugänglich zu machen und mit unterschiedlichen Methoden zu analysieren. Daraus sollte ein grundlegendes Verständnis zu den, in kunststoffverarbeitenden Maschinen immer wieder auftretenden Belägen abgeleitet werden. Das bisher immer wieder anzutreffende Trail-and-Error Verfahren sollte dadurch abgelöst und konkrete Empfehlungen ausgesprochen werden wie Entstehung, Wachstum und Ablösung dieser Beläge vermieden werden können. Um die eine systematische Betrachtung der Vorgänge zu garantieren, konzentrierten sich die Untersuchungen auf zwei Polymere (Polycarbonat und Polyamid) in unterschiedlichen Formmasseformulierungen und auf eine Stahlsorte (1.2379) sowie verschiedene Modelluntergründe.

Die Entwicklung einer Methode mit der sich kommerzielle Formmassen in dünnen Schichten auf Metall- und Metalloxydoberflächen aufbringen lassen ist gelungen. Es lässt sich überprüfen, ob die Polymere nach dem PVD-Prozess intakt sind, außerdem ist die Untersuchung der Werkstoff-Polymer-Grenzfläche auf diese Weise möglich. Beim Aufbringen von Formmasse auf Stahl ließen sich zunächst aufgrund des komplexen Geflechts aus Wechselwirkungen keine eindeutigen Aussagen herausarbeiten, deshalb wurde eine Zerlegung des Problems in Modellsysteme mit einzelnen Gefügebestandteilen des Stahls vorgenommen.

Dabei stellte sich heraus, dass sowohl Polycarbonat als auch Polyamid auf Eisenoberflächen vermutlich zu einer leichten Carbidbildung führen, wenn sie getempert werden. Eine Oxidation des Eisens durch das Polymere selbst findet nicht statt. In beiden Fällen desorbieren die Schichtbestandteile durch das Tempern

**Fraunhofer-Institut für Betriebsfestigkeit
und Systemzuverlässigkeit LBF, Bereich
Kunststoffe**

Schlossgartenstr. 6

Phone: +49 6151 705-0

Fax: +49 6151 705-214

www.lbf.fraunhofer.de

info@lbf.fraunhofer.de

Die ungekürzte oder auszugsweise Wiedergabe dieses Berichts sowie seine Verwendung zu Werbezwecken bedarf der schriftlichen Genehmigung der Institutsleitung. © 2014 Fraunhofer-Institut für Betriebsfestigkeit und Systemzuverlässigkeit LBF

Reprints of this report or parts of it or its use for promotion purposes require the prior written permission of the director of the Fraunhofer Institute.

fast vollständig. Letztendlich bleiben nur Kohlenstoffreste zurück. Zusätzlich wurde festgestellt, dass sich die Anordnung der Polycarbonateneinheiten auf der Eisenoberfläche durch das Tempern verändert. Dieser Effekt wird im Nachgang noch genauer untersucht. Die entdeckten Kohlenstoffreste, die nur bei Temperprozessen ab 250°C auftraten, deuten darauf hin, dass Stippen möglicherweise an ihrer Grenzfläche zum Stahlwerkstoff aus Kohlenstoffresten bestehen.

Weder Polycarbonat- noch Polyamidschichten desorbieren, wenn sie auf einer Chromoberfläche abgeschieden und anschließend geheizt wurden, was auf eine festere Adsorption als auf Eisen hindeutet. Die Ursache liegt möglicherweise darin, dass Chrom an der Grenzfläche zum Polymer oxidiert wird, der Sauerstoff dazu kommt aus den funktionellen Gruppen der Polymere. Zusätzlich tritt auch auf Chromoberflächen eine geringe Carbidbildung auf. Sowohl Oxidation als auch Carbidbildung sind bei Polyamid ausgeprägter als im Fall der Polycarbonatschichten.

Untersucht man Polycarbonatschichten auf Eisen- und Chromoxidoberflächen, stellt sich heraus, dass das Polymer während des Temperprozesses nur in geringem Maße desorbiert. Diese Desorption ist für Chromoxidoberflächen marginal. Es findet keine Aufoxidation statt.

Weiterhin wurde eine Methode zur Beaufschlagung von definierten Stahloberflächen mit stehender Schmelze entwickelt, mit der in Vorversuchen die relevanten Parameter identifiziert werden sollten. Dazu wurde in ein beheizbares Presswerkzeug Kunststoffgranulat zwischen zwei vorbereiteten Stahlproben unter definiertem Druck und Temperatur für bestimmte Zeiten verpresst. Die entstandene Probe wurde in einem Zugscherversuch (s. Abbildung 1) aufgebrochen und die maximale Haftkraft als Zielgröße für die Auswertung festgelegt.



Abbildung 1: Probe nach Zugscherversuch

Aus diesen Versuchen konnten die Zusammenhänge von Pressparametern und Haftung der Formmasse auf dem Stahl innerhalb des überprüften Parameterraums abgeleitet werden:

Polycarbonat:

- kurzer Pressdauer
- hoher Temperatur
- niedrigem Molgewicht
- additiver Formmasse

Polyamid:

- niedriger Presstemperatur
- nicht additiver Formmasse

Bei additiver Polyamidformmasse bildet sich auf der Stahloberfläche ein Belag, in dem sich das Additiv anreichert, und der die Anhaftung der umgebenden Formmasse verhindert.

Die FTIR-Spektroskopischen Untersuchungen zeigten sowohl für PC als auch für PA eine Verschiebung von Banden, die aus den jeweiligen funktionellen Gruppen entstehen. Die Veränderung ist nicht ausgeprägt genug, um durch einen chemischen Umbau verursacht worden zu sein. Sie muss also aus einer physikalischen Wechselwirkung entstehen. Da die Verschiebung aber komplette Banden betrifft, liegt es nahe, dass nicht nur die Endgruppen der Polymermoleküle, sondern ein Großteil der in der Polymerkette befindlichen funktionellen Gruppen wechselwirken. Welcher Natur diese ist, konnte im Vorhaben aber noch nicht abschließend geklärt werden. Die Bandenverschiebung ist nur in einer sehr dünnen Schicht zu beobachten. Bei größerer Schichtdicke überlagern die unbeeinflussten Schwingungen den Effekt, weshalb

die absolute Bandenverschiebung von der Schichtdicke abhängig ist. Eine Aussage bezüglich Intensität der Anbindung war aufgrund der nicht genau bekannten Schichtdicke nicht möglich.

Beim Aufbrechen der Proben, die mit stehender Schmelze bei definierten Parametern erzeugt wurden, bleibt eine Polymerschicht auf den Stahloberflächen zurück. Für Polyamid ist diese Schicht in den meisten Fällen dünner (< 10 nm) als bei Polycarbonat (< 20 nm).

Wird der verwendete Stahl poliert, so sind an der Oberfläche primäre Chromcarbide auszumachen, die gleichzeitig weniger Unebenheiten und Riefen aufweisen. In diesen Bereichen gibt es weniger Anhaftung als im umliegenden, eisenoxidreichen Gebiet. Außerdem zeigt sich, dass in Regionen, in denen die Topographie der Oberfläche sehr uneben ist, z.B. zwei sich kreuzende Schleifriefen, beim Aufbrechen der Grenzschicht tendenziell größere Polymeranhäufungen zurück bleiben. Ob sich dies auf stärkere Anhaftung aufgrund der größeren Oberfläche zurückführen lässt oder es sich um einen bruchmechanischen Effekt handeln konnte nicht geklärt werden.

Parallel zu den Versuchen mit stehender Schmelze wurde eine Extruderdüse konstruiert und aufgebaut. Mit ihr wurden Probeplättchen in den Fließkanal eingebracht und überströmt. Anschließend wird die Schmelze in eine Detektorplatte geführt, in der mittels eingekoppelter Ultraschall- und optischer Sensoren Stippen detektiert werden können. Auch diese Plättchen (s. Abbildung 2) wurden im Nachgang mit Hilfe derselben analytischen Methoden untersucht.



Abbildung 2 Probenplättchen vor (links) und nach (rechts) Versuch

Dabei konnten die Ergebnisse der Versuche mit stehender Schmelze für PC bestätigt werden. Bei Polyamid scheint das Scherfeld, das sich im Prüfspalt ausbildet einen Einfluss auf die Belagbildung zu haben. Im Fall von additiviertem PA haftete die Formmasse auch bei hohen Temperaturen an der Stahloberfläche. Die Absättigung mit Additivmolekülen scheint durch das Scherfeld unterbunden zu werden. Im Fall von nicht additiver Formmasse war die Bandenverschiebung, verglichen mit den Versuche aus der stehenden Schmelze weit weniger ausgeprägt, während sie bei der additivierten Formmasse teilweise in die andere Richtung tendiert. Die Wechselwirkung scheint hier auch vorhanden, aber anders geartet zu sein.

Die Provokation und Detektion abgelöster Beläge in Versuchen mit bewegter Schmelze war nicht möglich. Auch bei einem Versuch mit 5 Tagen Laufzeit konnten keine Stippen in der Schmelze detektiert werden. Es wird vermutet, dass die Oberflächen der Prüfplättchen zu klein sind, um Stippen uns ausreichender Menge zu verursachen.

Bei bewegter Schmelze entstehen, wie bereits im Fall stehender Schmelze größere Polymeranhäufungen, die später möglicherweise zu Stippen werden. Diese Anhäufungen bilden sich sowohl bei Polycarbonat als auch bei Polyamid in der Nähe von Polierriefen und Unebenheiten der Stahloberfläche. Zusätzlich zeigen Rasterelektronenmikroskopieaufnahmen die Ausbildung eines flächigen Belags auf der Stahloberfläche, die fließender Schmelze ausgesetzt war. Diese flächigen Beläge sind bei Polyamid wesentlich schwächer ausgeprägt.

Kontakt: M. Eng. Sascha Sedelmeier, Tel.: +49 6151 705-8731; sascha.sedelmeier@lbf.fraunhofer.de

Danksagung und Bestellhinweis

Das IGF-Vorhaben 403 ZN der Forschungsvereinigung Forschungsgesellschaft Kunststoffe e.V. (FGK, Schlossgartenstraße 6, 64289 Darmstadt) zum Thema

„Ursachen und Mechanismen der Belagbildung und der Adhäsion von
Kunststoffschmelzen auf Stahloberflächen“

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

Gefördert durch:



**aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages**

Wir bedanken uns für die finanzielle Unterstützung.

Die gesamten Forschungsergebnisse können einem umfangreichen Forschungsbericht entnommen werden, der zum Selbstkostenpreis beim Fraunhofer LBF bestellt werden kann. Die Rechnung wird mit dem Bericht zugeschickt.
