

# Schlussbericht

zu dem IGF-Vorhaben

***Verfahrensentwicklung eines variothermen Spritzgießprozesses zur Herstellung großdimensionierter Bipolarplatten für den Einsatz in reformatgespeisten Hochtemperatur PEM-Brennstoffzellen mit einer Nennleistung von mindestens 2 kW<sub>el.</sub> für KWK Anwendungen***

der Forschungsstelle(n)

- 1) Zentrum für BrennstoffzellenTechnik ZBT GmbH
- 2) Universität Duisburg-Essen, Institut für Produkt Engineering, Lehrstuhl für Konstruktion und Kunststoffmaschinen

Das IGF-Vorhaben 455 ZN der Forschungsvereinigung Institut für Energie- und Umwelttechnik e. V. (IUTA) wurde über die



im Rahmen des Programmes zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom



Bundesministerium  
für Wirtschaft  
und Energie

aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.

Duisburg, 31.07.15

Ort, Datum

Dr.-Ing. Peter Beckhaus

Name und Unterschrift des/der Projektleiter(s)  
an der/den Forschungsstelle(n)

Duisburg, 31.07.15

Ort, Datum

Prof. Dr.-Ing. Johannes Wortberg

Name und Unterschrift des/der Projektleiter(s)  
an der/den Forschungsstelle(n)

# Inhaltsverzeichnis

<b>Abkürzungsverzeichnis</b> .....	<b>3</b>
<b>Zusammenfassung</b> .....	<b>4</b>
<b>1. Einleitung</b> .....	<b>5</b>
1.1 Projektidee und Zielsetzung.....	5
1.2 Stand der Forschung .....	6
1.2.1 Variotherme Prozessführung beim Spritzgießen .....	6
1.2.2 Hochgefüllte Thermoplaste für HT-PEM-BZ .....	8
1.2.3 Spritzgießsimulation bei hochgefüllten Thermoplasten .....	9
1.2.4 Modellbasierte Prognose der Produktqualität .....	10
1.3 Arbeitsplan .....	12
<b>2. Durchführung und Ergebnisdarstellung</b> .....	<b>13</b>
2.1 Arbeitspaket 1: Materialentwicklung (ZBT) .....	13
2.1.1 Materialscreening PPS-Matrix I .....	13
2.1.2 Materialscreening PPS-Matrix II und Wirtschaftlichkeitsbetrachtung.....	15
2.1.3 Materialscreening PPS-Matrix III und Wirtschaftlichkeitsbetrachtung....	16
2.1.4 Entwicklung kostengünstige Materialformulierung.....	18
2.2 Arbeitspaket 2: Materialdatenermittlung (IPE).....	21
2.2.1 Rheologie .....	21
2.2.2 Spezifische Wärmekapazität .....	28
2.2.3 pvT-Verhalten.....	31
2.2.4 Wärmeleitfähigkeit.....	37
2.3 Arbeitspaket 3: Spritzgießen Probekörper und Entwicklung eines Produkt- qualitätsmodells (IPE) .....	42
2.3.1 Probekörper, Werkzeug und variothermes Spritzgießen .....	42
2.3.1 Druckverbrauch .....	47
2.3.2 (Vollfaktorieller) Versuchsplan Probekörper .....	48
2.3.3 Zykluszeit und Prozessdaten.....	51
2.3.4 Formteilstückfüllung.....	56
2.3.5 Flächenspezifischer Durchgangswiderstand .....	56
2.3.6 Vorhersagemodell der Produktqualität .....	58
2.3.7 Variotherme Spritzgießsimulation.....	61
2.4 Arbeitspaket 4: Auslegung Bipolarplatte und Formeinsätze (ZBT).....	64
2.4.1 Entwicklung Bipolarplatten und Stack.....	64
2.4.2 Vorversuche variotherm Spritzgießen .....	67
2.4.3 Entwicklung Formeinsätze und Spritzgießwerkzeug .....	69
2.5 Arbeitspakete 5: Spritzgießversuche mit neuem Bipolarplatten-Werkzeug (ZBT)	75
2.6 Arbeitspaket 6: Korrelation Plattenqualität mit Prozessdaten (ZBT) .....	83
2.7 Arbeitspaket 7: Zelltest (ZBT) .....	89
<b>3. Erreichte Ergebnisse und Gegenüberstellung zu den avisierten Zielen</b> .....	<b>96</b>

---

<b>4. Nutzen und wirtschaftliche Bedeutung für KMU .....</b>	<b>98</b>
<b>5. Ergebnistransfer und Veröffentlichungen.....</b>	<b>100</b>
<b>6. Literaturverzeichnis .....</b>	<b>104</b>
<b>7. Abbildungsverzeichnis .....</b>	<b>106</b>
<b>8. Tabellenverzeichnis .....</b>	<b>112</b>

## Abkürzungsverzeichnis

<b>Abkürzung</b>	<b>Bedeutung</b>
BPHP	Bipolarhalbplatte
BPP	Bipolarplatte
BZ	Brennstoffzelle
CAD	Computer Aided Design (dt. rechnergestützter Entwurf)
CF	Carbonfaser
DSC	Differential Scanning Calorimetry (dt. Differenzialkalorimetrie)
FeKo	Eisen-Konstantan(-Thermoelement)
FOS	Fiber Optical Sensor (dt. fiberoptischer Sensor)
Gew%	Gewichtsprozent
HKR	Hochdruck-Kapillarrheometer
HT	Hochtemperatur-
IGF	Industrielle Gemeinschaftsforschung und -entwicklung
IPE	Institut für Produkt Engineering der Universität Duisburg-Essen
KWK	Kraft-Wärme-Kopplung
MEA	Membrane Electrode Assembly (dt. Membran-Elektroden-Einheit)
NT	Niedertemperatur
PEM	Proton-Exchange-Membrane (dt. Protonen-Austausch-Membran)
PP	Polypropylen
PPS	Polyphenylensulfid
pVT	Funktion des spezifischen Volumens in Abhängigkeit des Drucks und der Temperatur
vAW	vorhabenbezogene Aufwendungen der Wirtschaft
ZBT	Zentrum für BrennstoffzellenTechnik GmbH

## Zusammenfassung

Im Rahmen des Projektes „Verfahrensentwicklung eines variothermen Spritzgießprozesses zur Herstellung großdimensionierter Bipolarplatten für den Einsatz in reformatgespeisten Hochtemperatur PEM-Brennstoffzellen mit einer Nennleistung von mindestens 2 kWel. für KWK Anwendungen“ wurde die Herstellung großdimensionierter Probekörper und Bipolarplatten aus Hochtemperatur-Thermoplast-Compounds mit variothermer Werkzeugtemperierung im massenproduktions-tauglichen Spritzgießverfahren realisiert. Für die erfolgreiche Zielerreichung sind Materialuntersuchungen zur Bildung des Materialverständnisses und der Kostenreduktion durchgeführt worden. So konnten Compounds zweier Kostenkategorien in massenproduktions-tauglicher Weise hergestellt werden.

Die Ermittlung der Materialeigenschaften bildete die Grundlage des Materialverständnisses für das variotherme Spritzgießen und durch die Aufbereitung für die Spritzgießsimulation die Grundlage für die umfangreichen Simulationsreihen. Dabei wurden diese zur Werkzeugauslegung und zum Abgleich zwischen Simulations- und experimentellen Messdaten genutzt. Hierbei wurde der Einfluss von Prozess- und Maschineneinstellparametern beim variothermen Spritzgießen von Probekörpern und der Bipolarplatte auf ausgewählte Platteneigenschaften untersucht. Auf Grundlage der Probekörper wurde ein Vorhersagemodell dieser Eigenschaften mit der multiplen Regression aufgestellt und der Nutzen der variothermen Temperierung quantifiziert. Bei der Erarbeitung dieses Vorhersagemodells konnte trotz der Ausreizung der Potentiale dieser Verarbeitungsvariante keine zufriedenstellenden Bauteile mit der Zielplattendicke bei entsprechender Bauteilqualität erzeugt werden. Aus diesem Grund war eine Übertragbarkeit auf die Bipolarplatte, welche durch den Einsatz einer leistungsfähigeren Spritzgießmaschine mit größerer Bauteildicke hergestellt werden konnte, nicht gegeben. Diese Bipolarplatten konnten in einem Brennstoffzellenstack assembliert und in einer Teststandumgebung, auch über längere Zeiträume, erfolgreich eingesetzt werden.

Die Forschungsziele wurden somit weitestgehend erreicht.

## 1. Einleitung

In diesem Abschnitt wird in Kurzform die Motivation und die Zielsetzung dieses Projektes umrissen. Dabei wird der Stand der Technik zur thematischen Einordnung der Projekthinhalte als Verständnisgrundlage dargestellt. Die Zusammenfassung der einzelnen Arbeitspakete (AP) dient der Übersichtlichkeit.

### 1.1 Projektidee und Zielsetzung

In einem Vorläuferprojekt (IGF-Vorhaben 16041 N [BW12], Material- und Verfahrensentwicklung für eine kostengünstige Herstellung von Hochtemperatur-Bipolarplatten zum Einsatz in Polymer-Elektrolyt-Membran Brennstoffzellen (HT-PEM-BZ)), wurden Polyphenylsulfid (PPS) basierte Bipolarplatten (BPP) mit 50 cm<sup>2</sup> aktiver Fläche für den Einsatz in HT-PEM-BZ (Betriebs-temperaturen 160-180 °C [Ka08]) mit einer Nennleistung von 100 W erfolgreich in einem Spritzgießverfahren realisiert und für den Zelltest qualifiziert. Die Herstellung von Bipolarplatten für HT-BZ im kostengünstigen Urformprozess Spritzgießen ist wegweisend, jedoch werden für einen erfolgreichen Markteintritt – insbesondere für die dezentrale Energieversorgung in Ein- und Mehrfamilienhäusern – wesentlich leistungsfähigere Stacksysteme benötigt, als die im Rahmen des Projektes realisierten. Typische Systeme für KWK Anwendungen in 1 - 2 Familienhäusern bzw. Etagenheizungen liefern zwischen 1 und 2 kW<sub>el.</sub> und min. 2,5 kW<sub>therm.</sub> Die Schrift von J. Lang [La04] bietet diesbezüglich eine gute Marktübersicht industriell in Entwicklung befindlicher Systeme.

Zur Leistungssteigerung eines HT-PEM-BZ-Systems bei gleichbleibender Stromdichte kann eine Vervielfachung der Zellanzahl und/oder eine Vergrößerung der aktiven Fläche in Betracht gezogen werden. Da eine Erhöhung der Zellanzahl aufgrund von Problemen bei der Medienversorgung nicht zielführend ist, lässt sich ein BZ-System hinreichender Leistung (2 kW<sub>el.</sub>) bei moderaten Stromdichten von ca. 250 mA/cm<sup>2</sup> und akzeptabler Baugröße nur durch die Vergrößerung der aktiven Fläche auf 150 - 200 cm<sup>2</sup> (im Folgenden „großdimensioniert“) realisieren. Aufbauend auf den Ergebnissen des IGF-Vorhabens 16041 N [BW12] sind durch die Anwendung der variothermen Werkzeugtemperierung die großdimensionierten Bipolarhalbplatten (BPHP) im Massenfertigungsverfahren Spritzgießen herzustellen. Dabei sind zur weiteren Kostensenkung und breiten Herstellbarkeit die notwendigen maximalen Einspritzdrücke von bisher ca. 3.300 bar auf das Niveau von Standardspritzgießmaschinen, also maximalen Einspritzdrücken ≤ 2.500 bar, zu senken. Im Hinblick auf eine materialschonende Verarbeitung ist die Verarbeitungstemperatur von bisher 410 °C auf ≤ 360 °C in das zulässige Verarbeitungstemperaturfenster zu reduzieren.

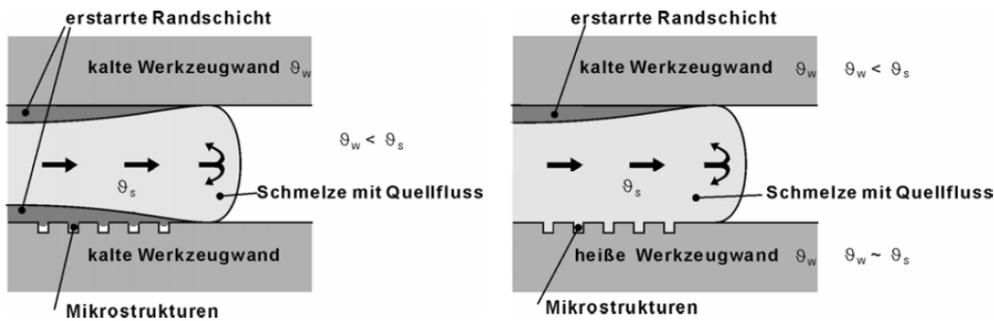


**Abbildung 1:** Unter Großserienbedingungen produzierte HT-Bipolarplatten (ca. 3.300 bar maximaler Einspritzdruck bei Zylindertemperaturen über den zulässigen Verarbeitungstemperaturbereich des PPS (410 °C) und isothermer Werkzeugtemperierung)

## 1.2 Stand der Forschung

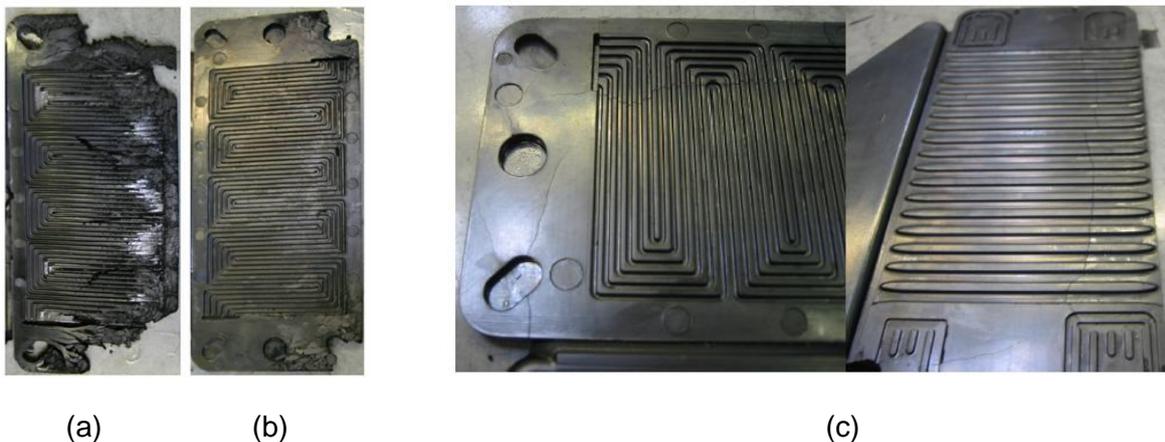
### 1.2.1 Variotherme Prozessführung beim Spritzgießen

Aufgrund der Erfahrungen, die im Rahmen der experimentellen Untersuchungen im Vorläuferprojekt gesammelt werden konnten, ist davon auszugehen, dass großdimensionierte Platten nur mittels einer variothermen Prozessführung realisierbar sind. Grundsätzlich wird bei der variothermen Temperierung angestrebt, die Abkühlung der Schmelze bzw. deren Erstarren erst dann einsetzen zu lassen, wenn die Kavität komplett gefüllt ist. Das Werkzeug muss auf eine vordefinierte hohe Temperatur gebracht werden (Werkzeugwandtemperatur  $\vartheta_w \sim$  Schmelztemperatur  $\vartheta_s$ ), bevor das Einspritzen beginnt [JM04, S. 629]. Anschließend wird zur Erstarrung der Schmelze die Werkzeugwandtemperatur bis unterhalb der Entformungstemperatur abgesenkt. Eine variotherme Prozessführung erlaubt eine signifikante Vergrößerung des Fließwegs, da die Erstarrung der einströmenden Schmelze in Folge der geeigneten, erhöhten Werkzeugwandtemperatur verzögert wird. Ein schnelles Abkühlen wird unterbunden und die Ausbildung von Randschichten wird durch eine heiße Werkzeugwand verringert. Der Füllwiderstand wird während der Einspritzphase reduziert, wodurch das Werkzeug leichter befüllt werden kann und sich längere Fließwege realisieren lassen [GP+08; DG+11]. Aus dem reduzierten Füllwiderstand resultieren ein verringerter Einspritzdruck und eine verringerte Schließkraft bei gleicher erzielter Fließweglänge. Dabei wird die Scherbelastung der Schmelze an den Wänden der Kavität signifikant verringert und führt zu einer schonenderen Verarbeitung der Schmelze während des Einspritzprozesses. Damit ist die Herstellung anspruchsvollerer Bauteile (wie z. B. dünnwandige mit größeren Abmessungen) bei gleicher Belastung der Maschine denkbar. Zusätzlich wird die Abformung feiner Strukturen erheblich begünstigt (Abbildung 2). Die variotherme Temperierung wirkt sich besonders positiv auf die Oberflächenqualität der Formteile aus und aufgrund einer Verlängerung der Verschweißzeit werden kritische Bindenahtstellen an der Oberfläche minimiert. Weiterhin wird mit Hilfe der variothermen Temperierung das Risiko des Bauteilverzugs aufgrund von Schwindung verringert. Dadurch kann die Maßhaltigkeit von Spritzgießteilen deutlich gesteigert werden [DG+11].



**Abbildung 2: Formfüllung mit konventioneller (links) und variothermer Werkzeugtemperierung (rechts) mit Werkzeugtemperatur  $\vartheta_w$  und Schmelzetemperatur  $\vartheta_s$  [Wa03; PZ11, S. 12]**

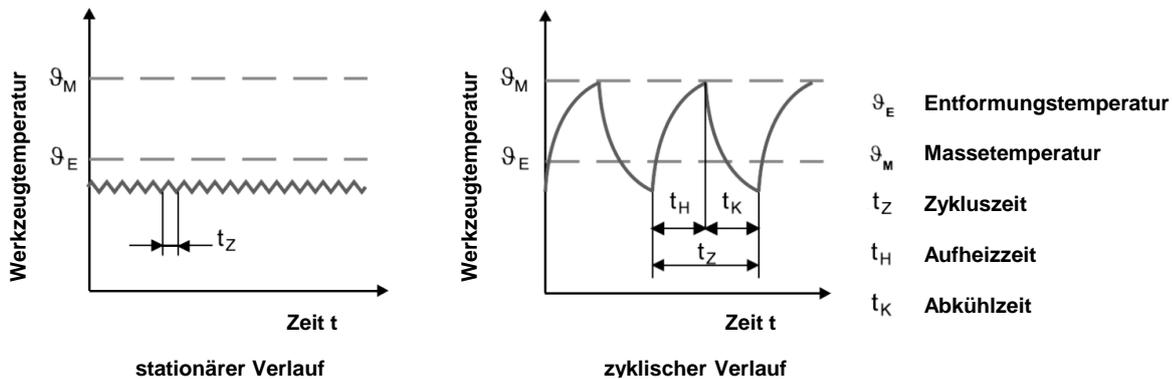
Dass diese Zusammenhänge auch für höchstgefüllte Materialien gültig sind, konnte am ZBT bereits über Vorversuche verifiziert werden. Deutlich sind in Abbildung 3 die verlängerten Fließwege mit variothermer Fahrweise bei identischen Einspritzparametern zu sehen (Polypropylen gebundenes Compound).



**Abbildung 3: (a) Formfüllung mit konventioneller und (b) variothermer Werkzeugtemperierung, (c) Rissbildung bei variothermer Werkzeugtemperierung**

Zur gleichmäßigen Abfuhr der Wärme aus den mit Formmasse gefüllten Kavitäten zur Vermeidung von Rissbildung (Abbildung 3 (c)) muss die Werkzeugauslegung unter besonderer Berücksichtigung der starken Temperaturdifferenzen an der Kavitätsoberfläche durchgeführt werden. Dies wurde im Rahmen des am ZBT durchgeführten Projektes „Variotherme Prozessgestaltung mittels Induktionstemperierung zur spritzgießtechnischen Verarbeitung hochgefüllter Thermoplaste in Brennstoffzellenanwendungen“ (AIF 15955N) gezeigt [ZP11]. Trotz aller Vorteile weist die variotherme Temperierung auch einige Nachteile auf. Eine ausschlaggebende Schwachstelle der variothermen Temperierung ist eine vom Temperierverfahren abhängige Verlängerung der Zykluszeit [JM04, S. 479], welche in Abbildung 4 schematisch dargestellt ist. Um die Aufheiz- und Abkühlzeiten in tolerierbaren Grenzen zu halten, ist es wichtig, die Temperaturdifferenzen so klein wie möglich zu halten und bei größeren Werkzeugen eine Trennung in mehrere Kreise vorzusehen [Dö12, S. 36]. Ein weiterer wirtschaftlich negativer Effekt ist, dass das Werkzeug bei jedem Zyklus auf eine hohe Temperatur aufgeheizt und wieder auf Normalniveau abgekühlt werden muss [JM04, S. 630]. Dies ist nicht nur

hinsichtlich erhöhter Energie- und Betriebskosten relevant, sondern auch hinsichtlich eines erhöhten Verschleißes des Spritzgießwerkzeuges, der durch die starken und schnellen Temperaturunterschiede entsteht. Nicht zuletzt sind bereits abhängig vom Temperierverfahren vor Betrieb erhöhte Investitionskosten durch den im Vergleich zur konventionellen Werkzeugtemperierung kostenintensiven Einsatz von Spezialwerkzeugen zu berücksichtigen [JM04, S. 479; GP14].



**Abbildung 4: Durch die Erhöhung der Werkzeugtemperatur bis zur Massetemperatur und anschließender Kühlung bis auf Entformungstemperatur verlängert sich die Zykluszeit bei variothermer im Vergleich zu herkömmlicher stationärer Temperaturführung nach [JM04, S. 630]**

Die verschiedenen variothermen Verfahren wie Beheizung mittels Induktion, Widerstand (Plattenelemente oder Heizpatronen), Infrarotstrahlung oder Flüssigmedien (Wasser, Dampf, Öl) bieten unterschiedliche Ausführungen, Entwicklungsstadien als auch Vor- und Nachteile. Hinsichtlich vergleichsweise geringer Investitionskosten als auch einer hohen Zuverlässigkeit (Temperierkanäle können zum Aufheizen und Abkühlen genutzt werden; die Struktur des Werkzeuges wird nicht durch zusätzliche Einbauten geschwächt) wird im Rahmen dieses Forschungsvorhabens auf die Temperierung der Spritzgießwerkzeuge mittels flüssiger Medien zurückgegriffen. In erster Linie kommen dabei aufgrund der hohen Wärmekapazität des Wassers Druckwassersysteme zum Einsatz. Die in diesem Projekt erforderlichen Prozesstemperaturen von  $\sim 270^\circ\text{C}$  [BW12] können jedoch nur durch den Einsatz von Thermalöl realisiert werden. Der Nachteil von langen Zykluszeiten und schlechter Energieeffizienz wird hinsichtlich des Erkenntnisgewinns des variothermen Spritzgießens von BPHP dabei in Kauf genommen.

### 1.2.2 Hochgefüllte Thermoplaste für HT-PEM-BZ

Die Eigenschaften des verarbeiteten Compounds entscheiden über die Bedingungen der Verarbeitung und der Prozessführung. Bereits in 2004 wurden BPP aus Liquid Crystal Polymers (LCP) Werkstoffen in einem Spritzgießverfahren hergestellt. Damit die Entwicklung von Hochtemperatur geeigneten thermoplastgebundenen, spritzgießfähigen Compounds für BPP die bisher duroplastischgebundenen, heißgepressten und teilweise nachträglich aufwendig gefräste BPP ersetzen können, sind, wie bereits erwähnt, zur Leistungssteigerung größere Platten als die bisher realisierten notwendig. Darüber hinaus sind die Compounds lediglich mit hohen

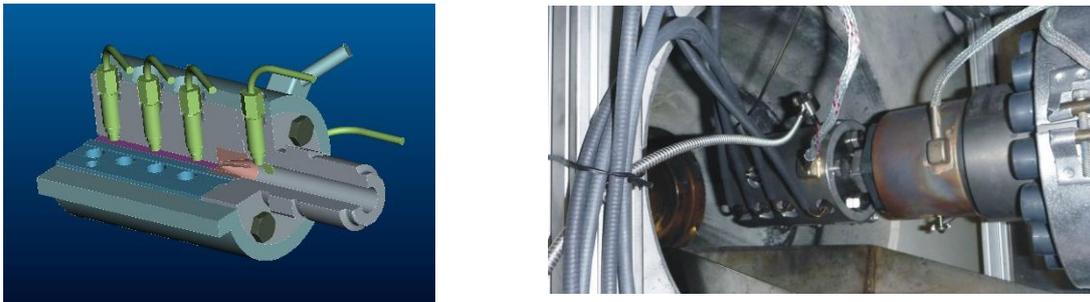
kohlenstoffbasierten Füllstoffanteilen zu realisieren. D.h. auf die eingesetzten Prozesshilfsmittel und sonstige weitere Additive ist im Hinblick auf die Risiken von Auswaschung und Verunreinigung zur Vermeidung einer irreversiblen Schädigung der BZ zu verzichten und eine weitere Optimierung der BPP und des Compounds notwendig. Neben der Verwendungseignung sind die Herstellungskosten der BPP, welche sich aus Rohstoffkosten, Kosten für den Compoundierprozess und den Spritzgießprozess zusammensetzen, weiter zu reduzieren. Dabei muss beachtet werden, dass die Rohstoffkosten zwar mit steigendem Füllgrad (Graphit 8 €/kg, PPS  $\geq$  15 €/kg) sinken, aber die Kosten für den Compoundierprozess steigen, da zur Schonung des Matrixmaterials der Massedurchsatz gesenkt werden muss. Die Kosten für den Spritzgießprozess werden neben der Zykluszeit (schnelles vs. langsames variothermes Temperierverfahren) durch den Energieeinsatz beeinflusst. In Abhängigkeit zur ausgewählten Technologie, des Compounds und der erforderlichen elektrischen Leitfähigkeit besteht hier großes Optimierungspotenzial um die Kosten zu senken. Dabei muss auch die Schonung des Matrixmaterials und die Einhaltung der angegebenen thermischen Stabilitätsgrenzen (370 °C) zur Vermeidung von Abbaureaktionen, welche zur Beschädigung von Werkzeug und Maschine führen können, berücksichtigt werden.

### **1.2.3 Spritzgießsimulation bei hochgefüllten Thermoplasten**

Ähnlich anspruchsvoll wie die Verarbeitung ist die Simulation des Formfüllverhaltens hochgefüllter Compounds. Eine aussagekräftige Simulation des Spritzgießprozesses fördert erheblich die wirtschaftliche Gestaltung von Spritzgießwerkzeugen, insbesondere bei neu entwickelten Materialien. In dem Vorläuferprojekt wurden sowohl das Potenzial als auch die Grenzen der Spritzgießsimulation für diese besondere Anwendung deutlich [BW12]. Die Simulationen wurden dabei mit der kommerziellen Software Moldex3D durchgeführt. In dieser Softwareumgebung sind die das Füllverhalten bestimmenden Zusammenhänge hinterlegt und können über die Vorgabe der entsprechenden Materialkenndaten bzw. Kurven entsprechend parametrisiert werden. Ein limitierender Faktor für die Güte der Spritzgießsimulation ist dabei durch die Qualität dieser Materialdaten gegeben. Aufgrund der Fließeigenschaften der Compounds ist die Charakterisierung des Materialverhaltens mit der im IGF-Vorhaben 16041 N eingesetzten konventionellen Labormesstechnik nur bedingt möglich gewesen. Gerade die hohe Viskosität der Schmelze in Kombination mit den hohen Temperaturen bringt die Messtechnik bei der Ermittlung der materialbeschreibenden Kenndaten an ihre Grenzen. Die Abweichungen der Simulationsergebnisse mit den im Labor ermittelten Materialparametern von den Messdaten waren im Rahmen des IGF-Vorhaben 16041 N unbefriedigend. Allerdings ist es mit dem Ansatz des „Reverse Engineering“ gelungen, Anpassungen der Parameter zur mathematischen Beschreibung des Materialverhaltens vorzunehmen, welche die Annäherung der errechneten Prozessparameterkurven aus der Simulation an die gemessenen Kurven aus dem Spritzgießprozess ermöglichen. Dabei gilt kritisch zu hinterfragen, in wie weit die Modifikationen an den Materialdaten

in Bezug auf die tatsächliche Materialcharakteristik zulässig sind. Für die maximale Abbildegengenauigkeit ist die Ermittlung aussagekräftiger Materialdaten unabdingbar.

Im Gegensatz zu den Versuchen mit PPS gebundenem Compound wurde im Rahmen eines am ZBT durchgeführten IGF-Projektes (304 ZN) zur Ermittlung der Materialdaten höchstgefüllter Polypropylen-Compounds eine Rheologiemessdüse zur Adaption an der Spritzgießmaschine entwickelt und erprobt (Abbildung 5) [NN11].



**Abbildung 5: Rheologiemessdüse im Schnitt und an der Maschine montiert**

Die dabei eingesetzten Komponenten sind weitestgehend zur Charakterisierung bei höheren Temperaturen, wie bei PPS-Compounds erforderlich, nutzbar. Aufgrund der Verwendung der identischen Maschinen und Einstellparameter wie zur Herstellung von BPP konnte von einer bestmöglichen Prozessnähe ausgegangen werden. Die mit dieser Messapparatur ermittelten Rheologiekurven von höchstgefüllten Polypropylen-Compounds waren vergleichbar mit den in konventionellen Verfahren ermittelten Daten. Da ausschließlich zwei unterschiedlich dimensionierte Rechteck-Schlitzgeometrien für die Rheologiedatenbestimmung genutzt werden konnten, ergaben sich jedoch zahlreiche Problemstellungen. Für die Ermittlung von Daten bei sehr hohen Schergeschwindigkeiten wie sie beim Spritzgießen von BPP üblich sind, waren sehr hohe Massedurchsätze erforderlich. Für eine vollständige Rheologiemessung bei mindestens drei unterschiedlichen Temperaturen [VDI77] wurden dabei große Materialmengen von etwa 100 kg benötigt. Die hohen Massedurchsätze zur Erzielung hoher Scherraten bedingen eine unzulässig große Temperaturerhöhung [VDI77], was in diesem Bereich zu verfälschten Ergebnissen führte. Konstruktionsbedingt war zudem ein Geometriewechsel sehr aufwändig, da die gesamte Apparatur dafür abkühlen und anschließend zerlegt werden musste. Ein Fazit des abgeschlossenen Vorhabens ist, dass für umfangreiche rheologische Messungen, wie sie für aussagekräftige Materialdaten zur Verwendung in Spritzgießsimulationen erforderlich sind, eine größere Geometrievielfalt und Geometriewechsel im montierten Zustand erforderlich sind.

#### **1.2.4 Modellbasierte Prognose der Produktqualität**

Zur Analyse des Erklärungsansatzes zur Ausbildung der elektrischen Widerstände, der im Rahmen des IGF-Vorhaben 16041 N erarbeitet wurde, bieten sich analytische Methoden an, mit denen Produktmerkmale in Abhängigkeit von Prozessparametern in einem Modell abgebildet und

analysiert werden können. Methodische Ansätze, die u.a. sogar die Regelung der Produktqualität beinhalten, sind bereits aus der Literatur bekannt [Sc09] und nach wie vor Gegenstand zahlreicher Forschungsprojekte. Unter den qualitätsabhängigen Regelungen mit Rückführung der Produktqualität werden Regelungsmethoden zusammengefasst, die auf der Messung von Qualitätsmerkmalen bzw. eines repräsentativen Merkmals wie in vielen Fällen dem Bauteilgewicht beruhen. Die Rückführung des Regelkreises bildet dabei eine gemessene Größe, welche mit dem Vorgabewert verglichen wird. Über ein Modell werden dann die Zusammenhänge aus gemessener Produktqualität und Maschineneinstellungen gebildet. Neuere Methoden, die die Messung von Qualitätseigenschaften umgehen, basieren auf einer Modellierung der Prozessabläufe über verschiedenste Modelle [Wo96, Sc09]. Dabei werden die Zusammenhänge zwischen Prozessbedingungen und Formteilqualität modellhaft beschrieben. Über ein Qualitätsmodell werden aus Prozessgrößen Qualitätsmerkmale errechnet oder vorhergesagt, welche im Falle einer Qualitätsregelung für die Rückführung im Regelkreis verwendet werden [Sc09].

Da die Prozessabläufe des Spritzgießzyklus mit den komplexen Wechselwirkungen nicht mit ausreichender Genauigkeit analytisch abzubilden sind, müssen andere Möglichkeiten zur Prozessabbildung genutzt werden. Alternativ zur physikalischen Beschreibung werden empirische Ansätze zur Charakterisierung von Prozesszusammenhängen verwendet. Diese stellen den Zusammenhang zwischen Prozess und Qualitätsgrößen anhand von gemessenen Datensätzen des Produktionsprozesses dar. Im Gegensatz zu physikalischen Modellen werden hierbei zunächst keine Informationen über physikalische Zusammenhänge benötigt. Bei der anschließenden Modellbildung fließt der notwendige Teil an Prozesswissen in den Prozess ein. Die Modellbildung bei empirischen Methoden erfolgt mittels mathematisch/statistischer Verfahren. Dabei kann z. B. auf das Verfahren der multiplen Regression zurückgegriffen werden [Wo96]. Bei dieser Methode wird die Abhängigkeit zwischen einer unabhängigen und einer von dieser abhängigen Größe in einem funktionalen Zusammenhang dargestellt.

### 1.3 Arbeitsplan

Das Forschungsvorhaben wurde an folgenden Forschungsstellen durchgeführt:

- Zentrum für BrennstoffzellenTechnik GmbH (ZBT), Duisburg
- Institut für Produkt Engineering (IPE), Lehrstuhl für Konstruktion und Kunststoffmaschinen, Duisburg

Das Forschungsvorhaben gliederte sich in die folgende sieben Arbeitspakete mit den geplanten, stichwortartig aufgeführten Teilarbeitspaketen/Arbeitsinhalten auf. Abweichungen bei der Durchführung zu dem geplanten Projektverlauf werden in Abschnitt 2 detailliert erläutert.

**Tabelle 1: Übersicht der Aufteilung der Arbeitsinhalte/Tätigkeiten in Arbeitspakete und Teilarbeitspakete**

Arbeitspakete		Teilarbeitspakete / Arbeitsinhalte
AP 1	Materialoptimierung	Produktion von Compounds
		Prozessbewertung (Kosten-Nutzen)
AP 2	Materialdatenermittlung	Konstruktion/Anfertigung/Datenerhebung Rheologiemessdüse
		Konstruktion/Anfertigung/Datenerhebung pvT-Messdüse
		Ermittlung mit Labormesstechnik
AP 3	Spritzgießen Probekörper und Entwicklung des Qualitätsmodells	Überarbeitung Probekörperwerkzeug
		Durchführung der Versuche
		Durchführung Simulationsreihen
		Abgleich Simulation
		Messung elektrische Widerstände
		Erstellung Qualitätsmodell
AP 4	Auslegung BPP und Spritzgießwerkzeug	Erarbeitung und Simulation von Geometrieentwürfen
		SG Simulationen
		Auswahl 3 Compounds
		Konstruktion und Anfertigung
		Prognose von Widerständen
AP 5	Spritzgießversuche Bipolarplattenwerkzeug	Abmattern und Optimierung
		Versuchsreihen
		Energetische Prozessbewertung
AP 6	Korrelation Plattenqualität mit Prozessdaten	Messung elektrische Widerstände
		Ergebnisauswertung
		Abgleich Spritzgießsimulation
AP 7	Zelltest	Zelltest der 3 Compounds
		Langzeitcharakterisierung

## 2. Durchführung und Ergebnisdarstellung

### 2.1 Arbeitspaket 1: Materialentwicklung (ZBT)

Aufbauend auf den Erfahrungen aus dem Projekt (16041 N) soll im AP 1 eine Materialoptimierung der zum Spritzgießen geeigneten HT-Formmassen erfolgen. Als Ausgangsbasis dient das im Vorgängerprojekt erfolgreich entwickelte Compound „HT1 Ref.“. Ein erklärtes Ziel dieses Vorhabens ist der Verzicht auf sämtliche Prozesshilfsmittel. Darüber hinaus soll auch unter ökonomischen Gesichtspunkten auf den Einsatz kostenintensiver Zuschlagsstoffe wie z. B. Kohlenstoffasern verzichtet werden. Die Herstellung der Compounds soll mit möglichst hohen Massedurchsätzen am Extruder erfolgen, um eine wirtschaftlich interessante Produktion der hochgefüllten Spritzgieß-Formmassen aufzuzeigen. Dabei soll auch die Prozessfähigkeit im Verhältnis zum Füllgrad und zu den Herstellungskosten untersucht werden. Zusammenfassend soll ein optimiertes Compoundmaterial bzgl. der Verarbeitungseigenschaften im Abgleich mit der Leistung und den Kosten entwickelt werden.

#### 2.1.1 Materialscreening PPS-Matrix I

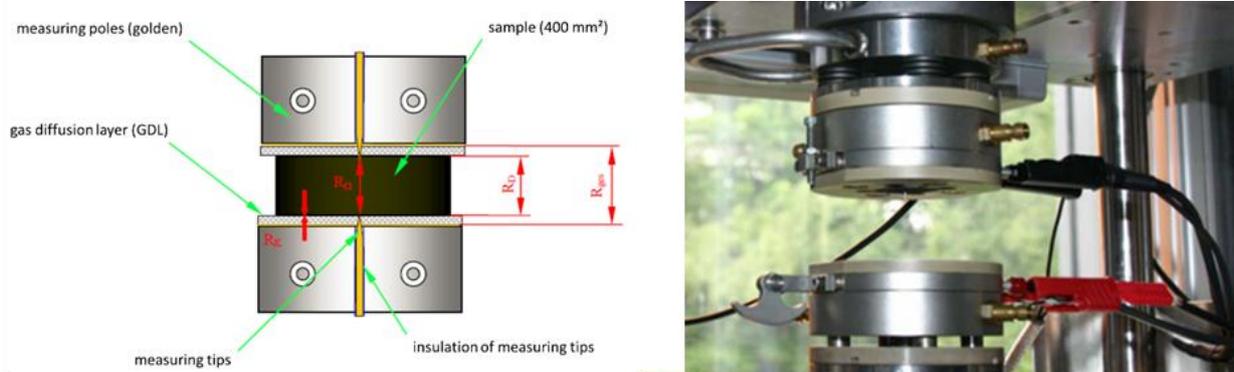
In einem ersten Materialscreening wurden PPS-Sorten verschiedener Hersteller (Celanese, Chevron Phillips, DIC) verwendet, um den Einfluss der Polymermatrix auf die finalen Materialeigenschaften im hochgefüllten Compound untersuchen zu können. Dazu wurden zunächst Versuche am Labormesskneteter (Rheomix 3000p, Firma Thermo Scientific Haake) durchgeführt und 70 Gew% Graphit in die PPS-Typen eingearbeitet. Anschließend wurden Probekörper an einer Kolbenspritzgießmaschine (MiniJetII, Firma Thermo Scientific Haake) hergestellt und die Materialwiderstände im 4-Polmessverfahren sowie die mechanischen Kennwerte im 3-Punkt-Biegeversuch ermittelt.



**Abbildung 6:** Labormesskneteter, Kolbenspritzgießmaschine, Probekörper  $\varnothing = 30 \text{ mm}$  &  $38 \times 25 \times 2 \text{ mm}^3$

Die Bewertung der elektrischen Leitfähigkeit erfolgte Zell-realistisch an einer Prüfvorrichtung des ZBT, Abbildung 7. In diesem Setup wird durch einen äußeren Druck (0,5 - 3 MPa), wobei 2 MPa den Zuständen in der Zelle entsprechen, eine gleichmäßige Kontaktierung der Probekörper sichergestellt. Ferner wird die Kontaktierung der 4-Polmessung über die GDL (Gas Diffusion

Layer) mit bekannten Widerständen als auch über spezielle goldbeschichtete Nadeln hergestellt. Die passiv messenden, gefederten und vergoldeten Messspitzen dringen mit definierter Kraft in die Oberfläche ein und ermöglichen somit die Separierung des Durchgangswiderstands in den Bulk- und Kontaktwiderstand des Probekörpers.



**Abbildung 7: Prüfaufbau zur Messung der elektrischen Leitfähigkeit (ZBT)**

Mittels des 3-Punkt-Biegeversuch nach DIN EN ISO 178 werden die Kennwerte Biegemodul, Biegespannung und Biegedehnung der Compounds ermittelt. Dazu steht am ZBT ein INSTRON 5565 System zur Verfügung (Abbildung 8). Eine an das Messsystem angeschlossene Software steuert den Versuch und zeichnet die Messkraft über dem Messweg auf. Aus diesen Daten können die Kennwerte Biegespannung, Biegemodul und maximale Dehnung berechnet werden. Die Maschine steht in einem klimatisierten Raum mit konstanter Temperatur, um den Einfluss von Temperaturschwankungen auf die Messung so gering wie möglich zu halten.



**Abbildung 8: Prüfaufbau 3-Punkt-Biegeversuch**

Die durchgeführte Untersuchungsreihe der verschiedenen PPS-Matrices lieferte schlussendlich eine vielversprechende neue PPS-Type, die im Vergleich von Verarbeitbarkeit (Compoundierung und Spritzgießen) und Materialeigenschaften (elektrisch und thermisch) mit der PPS-Type des Referenzmaterials deutliche Verbesserungen lieferte. So konnte das Drehmoment bei der Herstellung des hochgefüllten Compounds halbiert werden (Abbildung 9) und auch der notwendige Einspritzdruck beim Spritzgießen der Probekörper konnte gesenkt werden. Die ermittelten Materialwiderstände waren signifikant niedriger (Abbildung 10), jedoch war die im 3-Punkt-Biegeversuch bestimmte Festigkeit geringfügig kleiner. Es wurden daher weitere Versuche mit dieser PPS-Type durchgeführt.

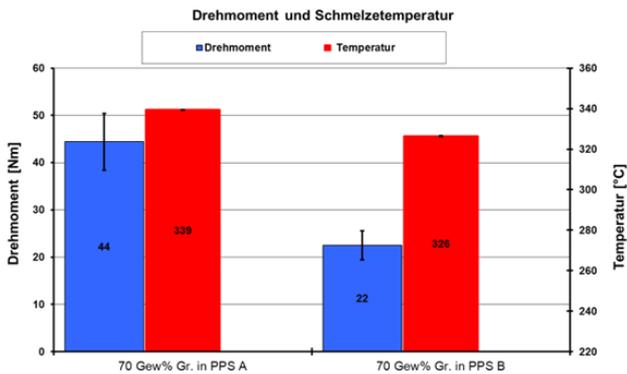


Abbildung 9: Compoundierparameter Knetter

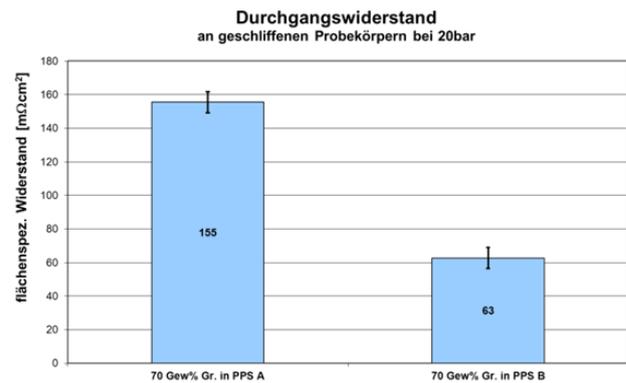


Abbildung 10: Widerstände Probekörper

### 2.1.2 Materialscreening PPS-Matrix II und Wirtschaftlichkeitsbetrachtung

Basierend auf den positiven Material- und Verarbeitungseigenschaften der neuen PPS-Type an binären, graphitischen Compounds des Labormesskneters (verbesserte Fließfähigkeit und niedrigeres Widerstandsverhalten) wurden weitere Untersuchungen an einem Doppelschneckenextruder (DSE) Rheomex25/36p, Firma Thermo Electron durchgeführt. Zur Untersuchung des Einflusses der Verarbeitungsparameter auf die Fließfähigkeit und die Ausbildung von elektrischen Widerständen wurde eine Versuchsmatrix ausgearbeitet und mit beiden PPS-Typen (Referenz und neue Type) hochgefüllte Compounds hergestellt. Dabei wurde zunächst die im Projekt 16041N entwickelte Materialzusammensetzung (HT1 Ref. bzw. PPS 1, pentär) aus Graphit, Leitruß, Kohlefasern, Prozesshilfsmittel und PPS bei einem Füllstoffanteil von 75 Gew% herangezogen. Zur Bewertung der Wirtschaftlichkeit des Extrusionsprozesses wurden zwei Massedurchsätze (2 kg/h und 4 kg/h) bei der Compoundierung betrachtet. Analog zu den Ergebnissen am Labormessknetter zeigte sich auch am Beispiel dieser hochgefüllten Materialformulierung eine deutliche Reduktion des bei der Extrusion auftretenden Drehmoments durch die neue PPS-Type (HT1 mod.), was auf eine bessere Fließfähigkeit hindeutet (Abbildung 11). Wie zu erwarten war, steigt bei Erhöhung des Massedurchsatz am Extruder auch das resultierende Drehmoment bei beiden PPS-Typen an. Betrachtet man den spezifischen Energieeintrag bei der Herstellung aller vier Materialien so kann dieser grundsätzlich durch Steigerung des Massedurchsatzes gesenkt werden, von 0,65 kWh/kg auf 0,38 kWh/kg (-41,5 %) beim HT1 Ref.-Material und von 0,51 kWh/kg auf 0,29 kWh/kg (-43,1 %) beim HT1 mod.-Material. Die Wirtschaftlichkeit der Compoundherstellung konnte somit zum einen durch die Verdopplung der Massedurchsätze signifikant gesteigert werden, zum anderen liegt auch der spezifische Energieeintrag der neuen PPS-Type um 23,7 % niedriger als bei der Verarbeitung des HT1 Ref.-Materials.

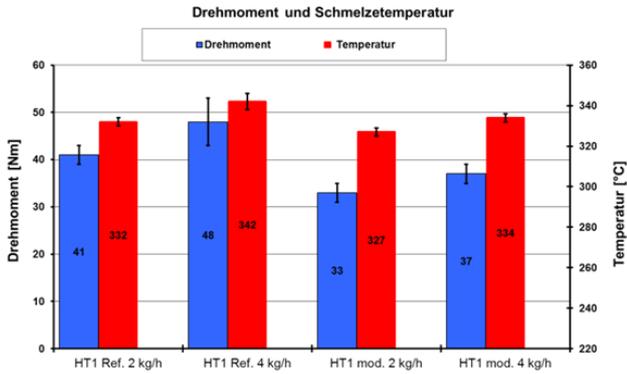


Abbildung 11: Compoundierparameter DSE

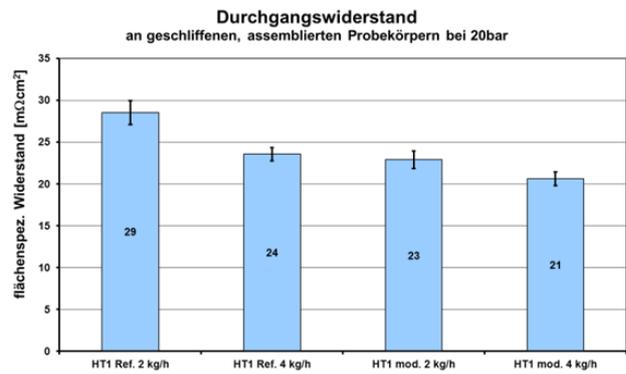


Abbildung 12: Widerstände Probekörper

Die ermittelten Materialwiderstände an geschliffenen, assemblierten Probekörpern in Abbildung 12 bestätigen auch hier die Tendenzen der Compounds vom Labormessknetzer. Es konnte gegenüber dem Referenzmaterial ein um 12,5 % reduzierter Durchgangswiderstand der Proben aus den 4 kg/h-Materialien bei gleichen Spritzgießparametern bei der Herstellung der Probekörper erreicht werden.

Die Betrachtung der mechanischen Materialkennwerte (Abbildung 13) der vier Compounds bestätigt jedoch auch die Abnahme der Festigkeit und max. Dehnung durch die modifizierte PPS-Type. Inwiefern dies einen negativen Einfluss auf die finalen Bauteileigenschaften an der spritzgegossenen Bipolarplatte hat, muss in AP 5 untersucht werden. Grundsätzlich scheint diese neue Materialformulierung HT1 mod. sehr vielversprechend und wird neben dem Referenzmaterial HT1 Ref. für die Spritzgießversuche in AP 5 genutzt.

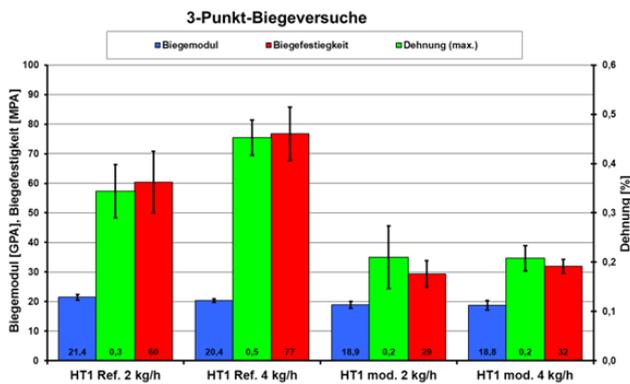


Abbildung 13: Mechanische Kennwerte

### 2.1.3 Materialscreening PPS-Matrix III und Wirtschaftlichkeitsbetrachtung

Ein weiterer Scale-up zur Darstellung einer wirtschaftlich interessanten Produktion von hochgefüllten Compounds für BPP wurde durch die Herstellung von Compounds mit dem Ringextruder RE3, Firma Extricom durchgeführt. In dieser Untersuchungsreihe wurden neben dem Referenzmaterial (HT1 Ref.) eine weitere PPS-Type (HT1 PPS-3), sowie eine günstige Kohlefasertypen (HT1 neue CF) analog zu den vorausgegangenen Versuchen am DSE in der

Materialzusammensetzung aus Graphit, Leiruß, Kohlefasern, Prozesshilfsmittel und PPS bei einem Füllstoffanteil von 75 Gew% getestet.

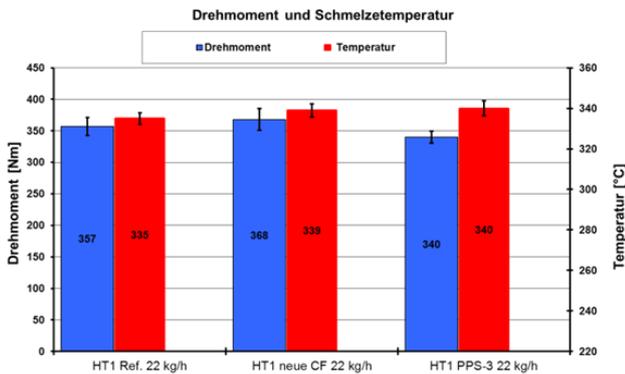


Abbildung 14: Compoundierparameter RE3

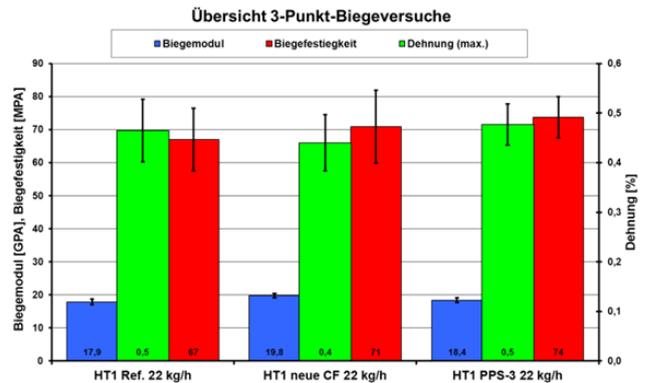


Abbildung 15: Mechanische Kennwerte

Die während der Compoundierung am Ringextruder aufgezeichneten Extrusionsparameter zeigen eine geringfügige Reduktion des notwendigen Drehmoments durch die PPS-Type-3, jedoch auch eine Erhöhung des Drehmoments durch die zweite Kohlefasertyp (Abbildung 14). Die Auswertung des spezifischen Energieeintrags bei der Herstellung der Materialien zeigt nur geringfügige Unterschiede auf (HT1 Ref. = 0,28 kWh/kg, HT1 neue CF = 0,29 kWh/kg und HT1 PPS-3 = 0,26 kWh/kg). Die an spritzgegossenen Probekörpern ermittelten mechanischen Materialkennwerte zeigen im Rahmen der Messgenauigkeit keine signifikanten Tendenzen auf (Abbildung 15).

Da durch die Produktion am Ringextruder größere Mengen an Compound hergestellt wurden, konnten erste Versuche zur Herstellung von BPP (ZBT-Design, 50 cm<sup>2</sup>) auf der am ZBT vorhandenen Spritzgießmaschine (KraussMaffei 500, 1900C2) durchgeführt werden. Die Maschine ist durch einige technische Anpassungen für die Verarbeitung höchstgefüllter Polymere optimiert, so ist die Maschine mit einer Hochleistungseinspritzeinheit ausgestattet, welche bei hohen Einspritzgeschwindigkeiten einen sehr hohen Druck von bis zu 3.500 bar zur Verfügung stellen kann. Zusätzlich verfügt die Maschine über eine Hochleistungstemperierung, womit Verarbeitungstemperaturen von bis zu 450 °C ermöglicht werden können. Im Rahmen dieser ersten Spritzgießversuchsreihe konnte zunächst positiv festgestellt werden, dass mit allen drei Materialformulierung die Form vollständig gefüllt werden konnte. Jedoch waren die dazu notwendigen Einspritzdrücke deutlich höher als beim HT1 Ref.-Material (Abbildung 16). Die ermittelten elektrischen Materialkennwerte zeigten bei Verwendung der neuen Kohlefasern keine Veränderung, nur durch die neue PPS-Type-3 konnten die Materialwiderstände der BPP leicht gesenkt werden (Abbildung 17).

Da die PPS-Type-3 deutlich höhere Einspritzdrücke bei der Verarbeitung zu BPP erfordert und diese nur eine geringfügig bessere Leitfähigkeit aufweisen, wurde diese Materialformulierung nicht weiter betrachtet. Auch das Material mit den neuen Kohlefasern wurde wegen des höheren

Drehmoments bei der Extrusion, höheren Druckniveaus beim Spritzgießen und keinen Verbesserungen der elektrischen und mechanischen Kennwerte nicht weiter verfolgt.

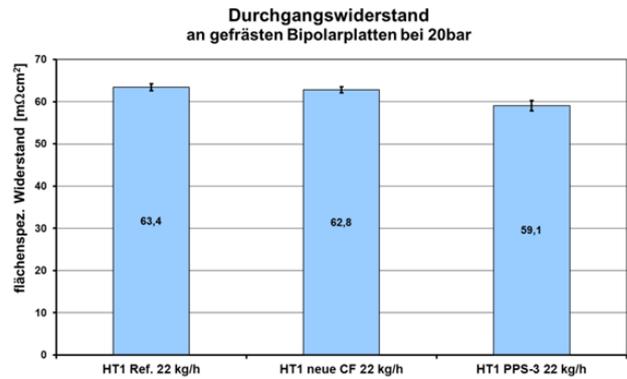
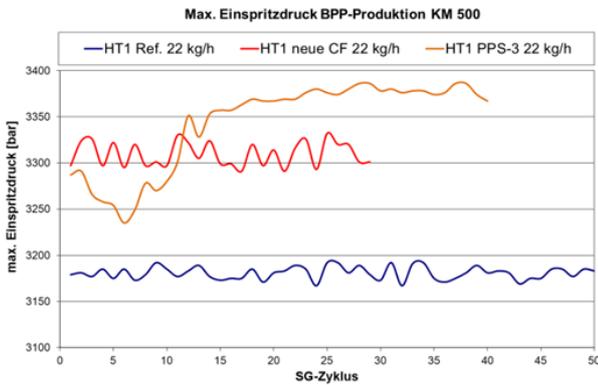
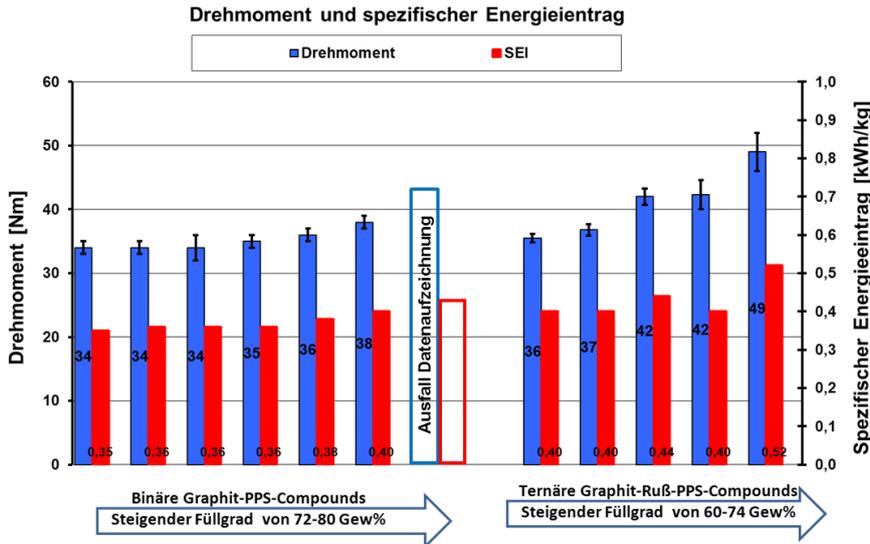


Abbildung 16: Maximaler Einspritzdruck über Spritzgieß-Zyklus

Abbildung 17: Widerstände Bipolarplatten

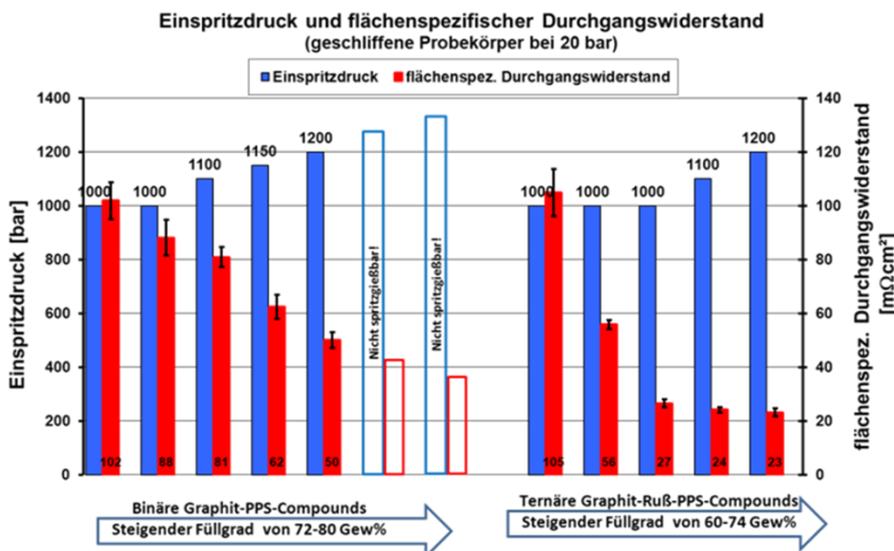
### 2.1.4 Entwicklung kostengünstige Materialformulierung

Wie im Projektantrag vorgesehen, wurde eine weitere Untersuchungsreihe hinsichtlich einer kostenoptimierten Materialformulierung ohne den Zusatz von Kohlefasern und Prozesshilfsmitteln durchgeführt. Begonnen wurde dabei mit der Herstellung von binären Graphit-PPS-Compounds am Doppelschneckenextruder. Hier wurde der Füllstoffanteil von 72 Gew% bis auf 80 Gew% gesteigert. Im Anschluss daran wurden auch ternäre Compounds mit Graphit und Leitruß in der PPS-Matrix hergestellt, wobei der Füllstoffanteil zwischen 60 Gew% und 74 Gew% lag. Wie zu erwarten war, steigt mit zunehmendem Füllstoffanteil das zur Verarbeitung notwendige Drehmoment an. Deutlich wird auch, dass durch die Zugabe von Leitruß das Drehmoment signifikant weiter ansteigt (Abbildung 18). Bedingt durch die große Oberfläche der Ruß-Nanopartikel wird hier besonders viel Polymerschmelze gebunden und somit die Fließfähigkeit des Compounds verschlechtert. Analog zu den Tendenzen beim Drehmoment verhält sich auch der berechnete spezifische Energieeintrag (SEI).



**Abbildung 18: Drehmoment und spezifischer Energieeintrag DSE**

Im nachfolgenden Schritt wurden die Compounds an der Kolbenspritzgießmaschine zu Probekörpern weiterverarbeitet. Es konnten jedoch nicht alle Materialien verspritzt werden, da der maximal zur Verfügung stehende Einspritzdruck von 1.200 bar bei den beiden höchstgefüllten binären Compounds nicht ausreichte, um eine vollständige Füllung der Kavität zu erzielen. In diesen Fällen führt die durch den hohen Füllstoffanteil bedingte sehr hohe Schmelzeviskosität in Verbindung mit der hohen Wärmeleitfähigkeit dieser Materialien zu einem schlagartigen Erstarren der Schmelze nach Austritt aus der Düse im Angussbereich der Kavität. Abbildung 19 stellt die benötigten Einspritzdrücke vergleichend gegenüber und zeigt auch die an den Probekörpern ermittelten Materialwiderstände.



**Abbildung 19: Einspritzdruck bei Probekörper-Herstellung und Materialwiderstände**

Es wird deutlich, dass neben der Reduktion des Widerstands mit steigendem Füllstoffgehalt die Kombination von Graphit und Leiruß zu einer weiteren signifikanten Reduktion der Widerstände führt, sodass die Materialwiderstände des höchstgefüllten ternären Compounds mit  $23 m\Omega\cdot cm^2$  im

Zielbereich für HT-BPP liegen. Diese Materialformulierung wird mit HT2 ternär (bzw. HT2 ter. bzw. PPS 1, ternär) bezeichnet und weist im Vergleich zum HT1 Ref.-Material mit  $19 \text{ m}\Omega\text{cm}^2$  nur einen geringfügig höheren Materialwiderstand auf.

Die Charakterisierung dieser neuen Materialformulierung wurde um die Ermittlung der thermischen und rheologischen Kennwerte erweitert. Die im Laserflash-Verfahren (LFA 457, Fa Netzsch) ermittelten Wärmeleitfähigkeiten (WLF, Through-plane) an spritzgegossenen Probekörpern  $\varnothing = 12,7 \text{ mm}$  und 2 mm Dicke zeigen eine geringfügig niedrigere Wärmeleitfähigkeit von  $8 \text{ W/mK}$  im Vergleich zum höchstgefüllten binären Compound und dem HT1 Ref.-Material (Abbildung 20). Jedoch zeigt sich an den Ergebnissen aus Messungen des IPE am Kapillarrheometer (Rheograph 25, Firma Göttfert Werkstoff-Prüfmaschinen GmbH) eine signifikant niedrigere Schmelzeviskosität dieser neuen Materialformulierung, welche eine Verarbeitung im Spritzgießverfahren deutlich vereinfachen sollte.

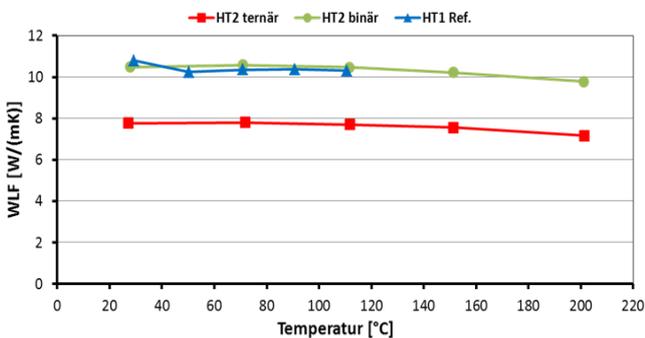


Abbildung 20: Wärmeleitfähigkeit

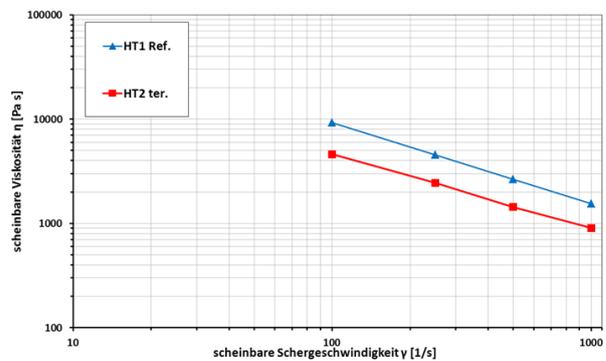


Abbildung 21: Schmelzeviskosität

Der Vergleich der Rohstoffkosten bezogen auf die jeweilige Zusammensetzung der Compounds zeigt, dass durch die neue Materialformulierung HT2 ternär diese um 17 % reduziert werden konnten (Abbildung 22).

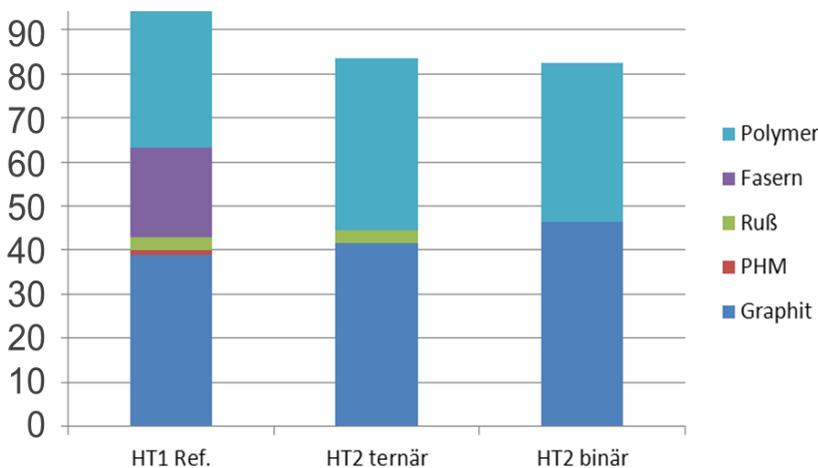


Abbildung 22: Rohstoffkosten der Compounds

Zusammenfassend konnte durch die neue Materialformulierung HT2 ternär ein kostenoptimiertes Compound ohne den Zusatz von Kohlefasern und Prozesshilfsmitteln realisiert werden, welches eine gute elektrische und thermische Leitfähigkeit und eine signifikant niedrigere

Schmelzeviskosität aufweist. Es wurden von allen drei Materialformulierungen (HT1 Ref.; HT1 mod. und HT2 ternär) größere Mengen Compound für die weiteren Versuche am IPE und ZBT hergestellt und zur Verfügung gestellt.

## **2.2 Arbeitspaket 2: Materialdatenermittlung (IPE)**

Eine präzise Materialdatenermittlung stellt nicht nur die Grundlage für realitätsnahe Ergebnisse der Spritzgießsimulation, sondern auch für das Verständnis des komplexen Materialverhaltens der hochgefüllten Compounds dar. Entsprechend wurden in diesem AP Matrixmaterialien und verschiedene hochgefüllte Compounds mit den bekannten Messgeräten und Messverfahren nach DIN im Labormaßstab untersucht. Anhand dieser Daten wurde das Materialmodell, in dem rheologische und thermodynamische Materialdaten in Form von vordefinierten mathematischen Formulierungen innerhalb der Simulationsumgebung zusammengefasst sind, approximiert und durch an der Spritzgießmaschine unter realen Prozessbedingungen ermittelten Messdaten ergänzt. Diese zusätzlichen Messungen dienen dabei der Steigerung der Aussagekraft und Qualität der Spritzgießsimulation durch die Verbesserung der bereits aus dem Projekt (16041 N) bekannten sehr anspruchsvollen Materialdatenerhebung derart hochgefüllter Formmassen.

### **2.2.1 Rheologie**

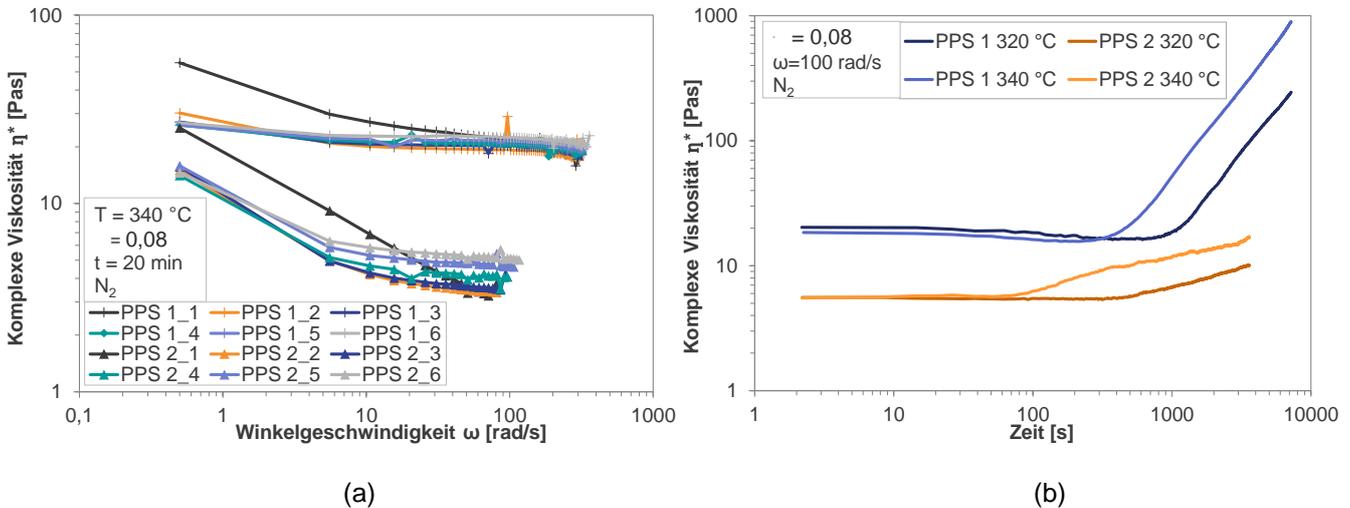
Die Veränderung der Viskosität unter Scherung ist gerade für die hochgefüllten Kunststoffschmelzen von großem Interesse. Diese geben einen Aufschluss über die Verarbeitbarkeit mit der Spritzgießmaschine. Weiterhin ist die korrekte Vorhersage der Druckverteilung und der Ausbreitung der Schmelze nur bei Vorliegen dieser Werte möglich.

Aus dem Vorgängerprojekt war bekannt, dass die PPS-Matrix eine sehr geringe Scherviskosität aufweist. Dies stellt die Voraussetzung des Fließens der zähen Schmelze, in der die kohlenstoffbasierten Füllstoffe bei den zulässigen Verarbeitungstemperaturen des PPS als Feststoff vorliegen, dar. Die Veränderung der Viskosität unter thermo-rheologischer Belastung ist generell von Interesse. Die Notwendigkeit der Kenntnisse über zeit- und temperaturabhängige Eigenschaftsveränderungen steht im Rahmen dieses Projektes aufgrund der Verlängerung der Verweilzeit des Compounds im Plastifizierzylinder durch den variothermen Prozess vermehrt im Fokus.

Es wurde ein Oszillationsrheometer der Firma Malvern Instruments GmbH (Bohlin Gemini II) in Platte-Platte-Ausführung zur Bestimmung der Scherviskosität bei geringen Scherraten nach DIN 53019 genutzt. Hierfür wurden die PPS-Matrices mittels einer mit Flüssigstickstoff auf -196 °C gekühlten Schwingmühle der Firma Retsch (CryoMill) mit einem sphärischen Mahlkörper zu feinem Pulver verarbeitet. Die Korngröße und Feinheit des entstehenden Pulvers wird durch die Befüllung, die Frequenz (max. 30 Hz) und die Dauer des Mahlvorgangs beeinflusst. Im nächsten Schritt wurden jeweils 1,5 g des in einem Vakuum-Trockenschrank (VT6060P-400 der Firma Thermo

Scientific) für 3 h unter Stickstoff bei 130 °C getrockneten Pulvers zu kreisförmigen Presslingen mit dem zu den Platten des Oszillationsrheometers identischen Durchmesser von 20 mm in einem festgelegten Pressprozess bei Raumtemperatur unter Vakuum verdichtet. Mit diesem Verfahren wurde sichergestellt, dass die Belastung (Scherung und/oder dissipative Erwärmung des Kunststoffs) keinen Einfluss auf die Historie des Materials nimmt. Die Presslinge wurden auf die vorgeheizte untere Platte des Rheometers zentriert und unter Aufschmelzen des Materials verdichtete die obere Platte das Material bis zu einer Spalthöhe von 0,8 mm. Der inkrementell wirkende Druck, welcher durch den über die Normalkraft geregelten Antrieb des Rheometers erzeugt wird, führt zur vollständigen Benetzung beider Plattenoberflächen. Bei den sehr leichtfließenden Kunststoffschmelzen wurde ein seitlicher Schmelzeaustritt aus dem Messspalt beobachtet. Die Messungen wurden unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die obere Platte wird im Messverlauf mit einer definierten, periodisch wechselnden Kreisfrequenz  $\omega$  oszilliert und die komplexe Viskosität  $\eta^*$  ermittelt. Nach Cox und Merz [CM58] wird vorausgesetzt, dass die Kreisfrequenz der Schergeschwindigkeit  $\gamma$  und die komplexe Viskosität der Scherviskosität entsprechen. Vor Messbeginn ist ein Fehlereinfluss durch ein nichtlineares Verhalten der Deformation  $\delta$  durch die Messung bei konstanter Kreisfrequenz ( $\omega = 100$  rad/s, Amplitudensweep) auszuschließen. Dabei werden die Verläufe des Speichermoduls  $G'$  und des Verlustmoduls  $G''$  in Abhängigkeit der Deformation ausgewertet. Da die Ergebnisse bei 320 °C und 340 °C (empfohlene Verarbeitungstemperatur) zeigten, dass bei einer Deformation von  $\delta = 0,08$  kein Einfluss auf die Ergebnisse vorliegt, wurde für die nachfolgenden Frequenzsweeps dieser Wert gewählt. Bei den Frequenzsweeps wurde ein und derselbe Pressling mehrfach unter der festen Deformation mit Winkelgeschwindigkeiten von 0,5-300 rad/s bei einer Temperatur von 340 °C geschert. Da vor jeder Scherbelastung eine Ausgleichszeit abgewartet wurde, ergibt sich für die Dauer der Messung mindestens 20 Minuten. Abbildung 23 kann entnommen werden, dass das PPS 2 in jedem Durchlauf eine wesentlich geringere Viskosität aufwies als das PPS 1. Bei beiden Materialien konnte zuerst eine Absenkung des Viskositätsniveaus festgestellt werden (Vergleich Durchlauf 1 zu 2). Bei allen weiteren Wiederholungen stieg das Viskositätsniveau bei beiden Materialien kontinuierlich an. Der Anstieg des PPS 2 ist im Vergleich zu PPS 1 stärker, erreicht aber nie das Viskositätsniveau des PPS 1. Bei Verlängerung der Messdauer und Festlegung einer konstanten Deformation und Winkelgeschwindigkeit konnte bei den Temperaturen 320 °C und 340 °C das Verhalten bestätigt werden. In der doppeltlogarithmischen Darstellung (Abbildung 23 (b)) ist in den ersten Minuten ein leicht fallender Verlauf der Viskosität in Abhängigkeit von der Schergeschwindigkeit zu erkennen. Abhängig von Temperatur und Material beginnt dann jedoch eine ausgeprägte, linear verlaufende Viskositätserhöhung. Dieser Anstieg setzt beim PPS 2 zwar früher aber dafür weniger stark ein, sodass das Viskositätsniveau erst zum Ende der Messung (50 min) das Anfangsniveau der Viskosität des PPS 1 erreicht. Für das PPS 2 konnte eine Viskositätssteigerung von 6 auf 16 Pa·s (Steigerung um 166 %) bei 340 °C gemessen werden. Im

selben Zeitraum steigt die Viskosität des PPS 1 bei identischer Temperatur von ca. 19 bis auf über 100 Pa·s (Steigerung um 426 %).

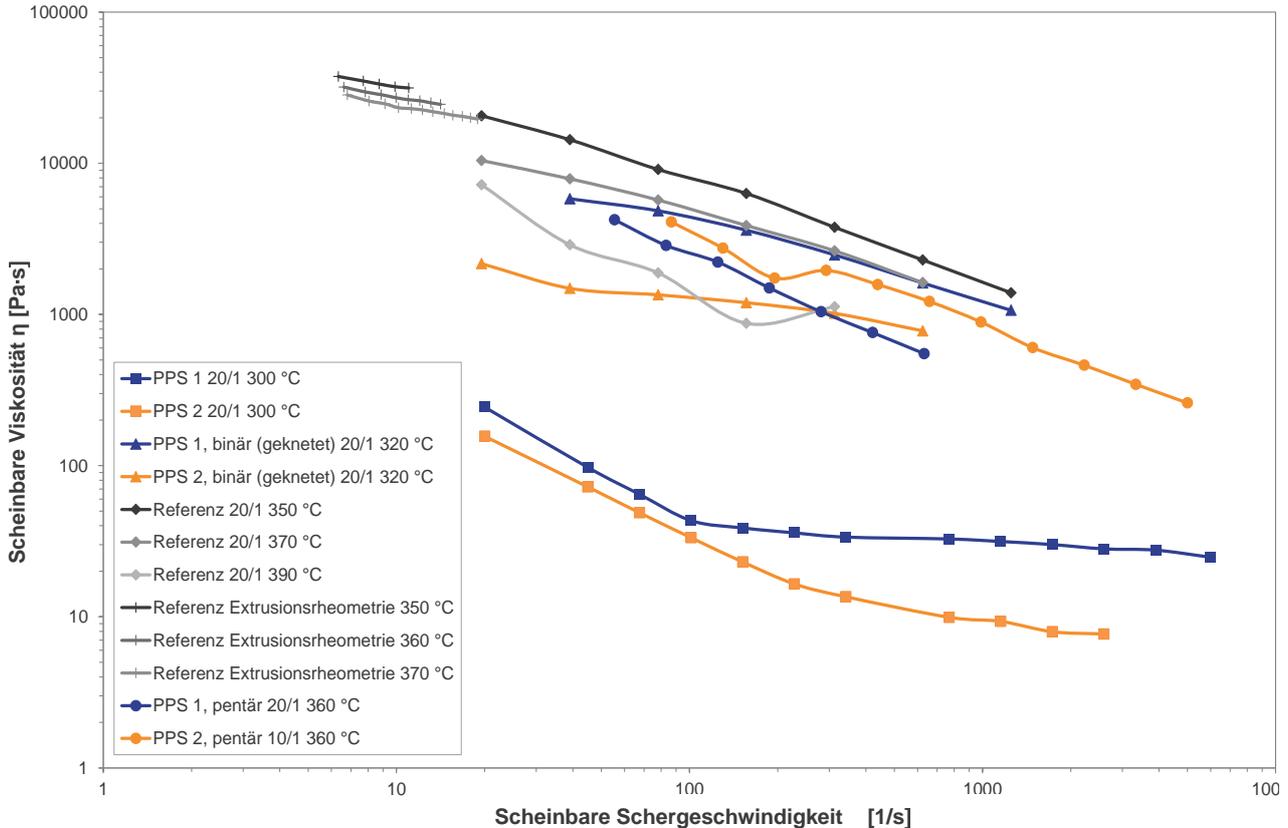


**Abbildung 23: (a) Frequenzsweep: Wiederholungen der Messdurchläufe (Durchlauf 1-6) mit jeweils einem Pressling PPS 1 bzw. PPS 2 bei verschiedenen, aufsteigenden Winkelgeschwindigkeiten (b) Timesweep: Vergleich der Viskositätsänderung der PPS-Matrices über der Zeit in Abhängigkeit von der Temperatur**

Der für Kunststoffe untypische Verlauf der Viskosität über der Schergeschwindigkeit (kein Nullviskositätsniveau, strukturviskoses Verhalten nicht kontinuierlich) wurde auch bei Messungen mit einem Hochdruck-Kapillarrheometer der Firma Göttfert Werkstoff-Prüfmaschinen GmbH (Rheograph 25) festgestellt (Abbildung 24). Auch bei diesen nach DIN 54811 durchgeführten Messungen wurde vorkonditioniertes Material verwendet. Dieses wurde getrocknet, um den Einfluss von Feuchte auszuschließen, aber nicht zusätzlich zu feinem Pulver verarbeitet, um das schrittweise Einfüllen in den Kanal ( $\varnothing = 12$  mm), ausgestattet mit einer Scherdüse  $L = 20$  mm,  $\varnothing = 1$  mm ( $L/D = 20/1$ ), nicht durch schnelleres und vorzeitiges Aufschmelzen an der heißen Kanalwand zusätzlich zu erschweren. Lufteinschlüsse wurden durch Vorkomprimierung mit dem Stempel vermieden. Damit unterlag das Material durch den Einfüllprozess bereits zu Beginn der Messung einer thermischen Belastung. Die Ausgleichszeit wurde daher auf 2 min reduziert. Durch den mit einer definierten Geschwindigkeit herunterfahrenden Stempel wurden die definierten Schergeschwindigkeiten eingestellt und über die ermittelten Drücke die scheinbare Scherviskosität  $\eta$  ermittelt.

Die ermittelten Viskositätsniveaus entsprechen aufgrund des Einflusses der Düsengeometrie (unkorrigierte Daten), der um  $20\text{ °C}$  niedrigeren Temperatur und dem anderen Belastungsfall nicht denen aus Abbildung 23 (b). Der Vergleich zwischen den Materialien kann aber die Ergebnisse der Rotationsrheometrie bestätigen. Weiterhin enthält Abbildung 24 einen direkten Vergleich zu dem Referenzmaterial aus dem Vorgängerprojekt (Referenz  $\neq$  HT1 Ref., inklusive Temperaturabhängigkeit), den gekneteten binären Compounds (PPS, binär (geknetet) = 70 Gew% Graphit) und den Compounds selber Rezeptur wie HT1 (PPS 1, pentär = HT1 Ref., PPS 2, pentär = HT1 mod.).

Diese Messungen wurden alle mit der 20/1 Düse durchgeführt. Zudem wurden Messungen mit steigender und fallender Schergeschwindigkeit (Messhistorie) durchgeführt, um den



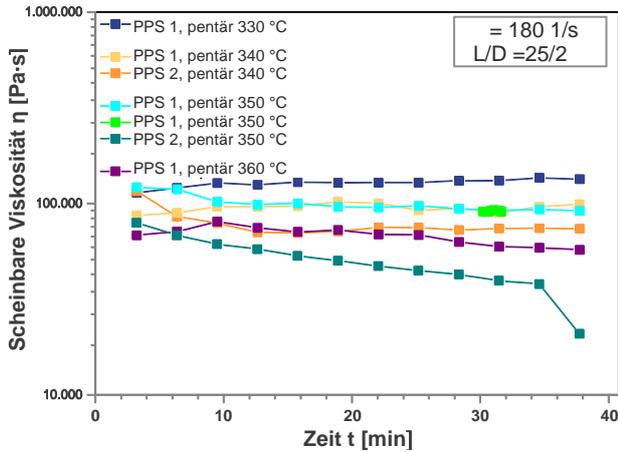
**Abbildung 24: Vergleich der scheinbaren Viskosität der verschiedenen Matrixmaterialien und Compounds in Abhängigkeit von der Temperatur, Schergeschwindigkeit und Messverfahren (HKR: 20/1 Scherdüse, Extrusionsrheometrie: Schlitzdüse)**

Hystereseverlauf der Viskosität zu erkennen. Dabei war ein stark schwankender Druckverlauf bei den Messungen mit aufsteigender Schergeschwindigkeit zu verzeichnen. Daher enthält Abbildung 24 nur Messungen mit fallender Schergeschwindigkeiten. Die Messtemperaturen ergeben sich bei der Referenz aus den im Vorläuferprojekt genutzten hohen Verarbeitungstemperaturen im Spritzgießprozess (> empfohlene Verarbeitungstemperaturen) und der Belastungsgrenze des Rheographen. Hohe Schergeschwindigkeiten (> 1.000 1/s) waren daher nicht messbar. Weiterhin wurde das Stabilitätskriterium für die Messwertaufnahme hinsichtlich einer zulässigen Druckschwankung von 0,5 auf 1 % gelockert. Bei einer Temperatur von 390 °C ist ein untypischer, un stetiger Verlauf zu erkennen. Dieser wird auf die Überschreitung der zulässigen Verarbeitungstemperaturgrenze und der damit beginnenden Zersetzung des PPS, welche mit einer Rauchentwicklung einherging, zurückgeführt. Die Zersetzung führt dazu, dass kein homogenes Compound durch die Kapillare befördert wird, sondern teilweise eine Feststoffförderung vorliegt. Dies kann ein Zusetzen der Düse nach sich ziehen und diese Druckschwankungen zusätzlich verstärken. Eine Korrektur der Messdaten hinsichtlich des Einlaufdruckverlustes (Bagley) oder der tatsächlichen Schergeschwindigkeit (Weißenberg-Rabinowitsch) konnte aufgrund dieser Problematik, welche zu unplausiblen Messdaten bei einer 0/1 Düse führte, nicht erfolgen. Zur

weiteren Verifikation der HKR Messdaten wurden Messungen mit einem Laborextruder durchgeführt. Das Material wurde durch diesen plastifiziert und durch eine Schlitzdüse (100 mm x 20 mm x 3 mm) gefördert. Die Schergeschwindigkeit ergab sich dabei aus dem Massedurchsatz; die Viskosität durch den gemessenen Druck. Startpunkt der folgenden Messungen waren 350 °C. Hier konnten nur wenige Datenpunkte aufgezeichnet werden, da der Laborextruder an seine Leistungsgrenze stieß. Bei Erhöhung der Zylinderzonentemperatur konnten weitere Datenpunkte generiert werden. Es lässt sich jedoch festhalten, dass die maximale Schergeschwindigkeit von 20 1/s nicht annähernd in den Bereich der beim Spritzgießen vorliegenden Schergeschwindigkeiten vordringen konnte. Aufgrund der scheinbaren Messdaten ist eine direkte Verbindung der Messdaten an dieser Stelle nicht zulässig. Es lässt sich aber festhalten, dass die Steigung der Viskositätsfunktionen bei beiden Verfahren gut übereinstimmen. Die Temperaturabhängigkeit der Viskosität fällt bei der Extrusionsrheometrie geringer aus als die mit dem HKR ermittelte. Dies zeigt deutlich, dass eine Temperaturerhöhung über die zulässige Verarbeitungstemperatur kaum einen Einfluss haben kann. Hinsichtlich des hochkomplexen thermo-rheologischen Verhaltens, der langen Verweilzeit infolge der variothermen Temperierung und der starken Korrosionsgefahr aufgrund der Zersetzungprodukte des PPS sind in jedem Fall 360 °C als oberes Maximum zu sehen. Bei dem Vergleich der gekneteten Compounds mit 70 Gew% Graphit fällt auf, dass sich für das Compound mit dem PPS geringerer Viskosität (PPS 2) dennoch ein höheres Viskositätsniveau einstellt. Der Einfluss des Herstellungsverfahrens wird deutlich, wenn stattdessen die extrudierten, pentären Compounds verglichen werden. Hier liegt das pentäre Compound mit PPS 2 als Matrixmaterial deutlich unterhalb der Viskosität des pentären Compounds mit PPS 1. Ein direkter Vergleich zwischen den verschiedenen hergestellten Compounds ist nur bedingt möglich, da entsprechend der Leistungsgrenze des HKR bei verschiedenen Temperaturen gemessen werden konnte/musste.

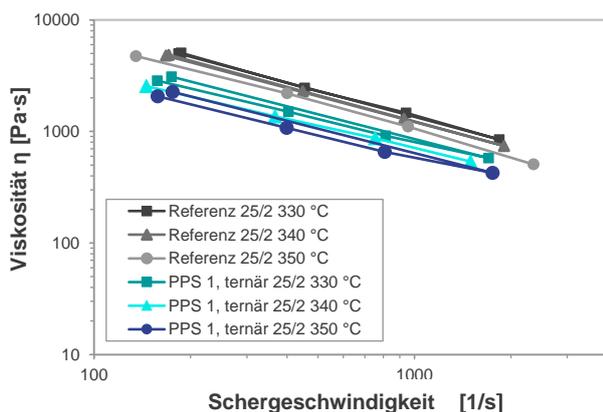
Wie gezeigt wurde, kann nicht zwingend von den Eigenschaften der einzelnen Materialkomponenten auf die Eigenschaften des Compounds geschlossen werden. Daher wurde auch ein Dauerversuch am HKR durchgeführt. Hier konnten die Compounds unter einer konstanten Temperaturbelastung über eine Dauer von 40 min vermessen werden. Die Scherbelastung erfolgte dabei immer nur in definierten Zeitabständen. Wie in Abbildung 25 ersichtlich wird, besteht kein Unterschied zur kontinuierlichen Messwertaufnahme (siehe hell grüne Messwertkurve). Für das PPS1, pentär = HT1 Ref. konnte keine klare Tendenz festgestellt werden. Hier kam es sowohl zu einer geringen Viskositätssteigerung als auch zur Senkung. Die unter Oszillation stark ausgeprägte Zunahme der Viskosität der reinen PPS-Matrix konnte also nicht durch die Messdaten bestätigt werden. Dies gilt in gleichem Maße für das PPS 2, pentär = HT1 mod.. Es lässt sich jedoch festhalten, dass das Material über der Versuchsdauer nicht mehr in Form eines kontinuierlichen Stranges herausgepresst werden konnte. Damit ist

anzunehmen, dass das Messverfahren nicht in der Lage ist, die tatsächlich vorliegende Veränderung zu erfassen.

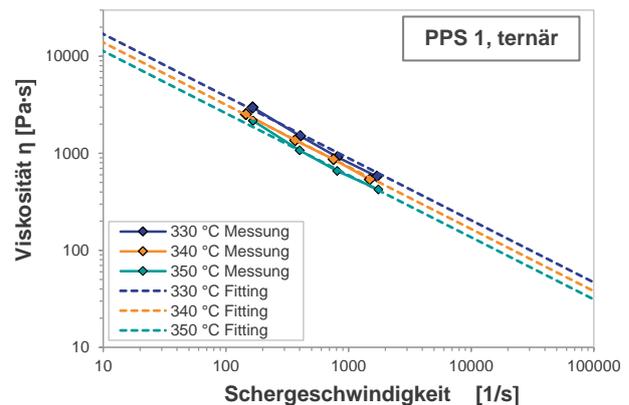


**Abbildung 25:** Die Dauerversuche am HKR zeigen nicht das thermorheologisch komplexe Verhalten wie unter Oszillation und spiegeln die optisch, feststellbare Materialveränderung nicht wider.

Um die beiden im Spritzgießen genutzten Compounds besser simulieren zu können, wurden weitere Messungen mit Düsen eines größeren Durchmessers und bei zulässigen Verarbeitungstemperaturen erzeugt. Durch die Vergrößerung des Durchmessers war es möglich, die Messdatengüte zu verbessern und die üblichen Korrekturverfahren durchzuführen. In Abbildung 26 (a) wird ersichtlich, dass das PPS 1, ternär = HT1 Ref. eine geringere Scherviskosität aufweist. Durch die logarithmische Darstellung wird die prozentuale Abnahme um 60 % jedoch nicht ersichtlich. Darüber hinaus lässt sich über den Wiederholungsmesspunkt festhalten, dass die Messhistorie nur einen geringen Einfluss auf die Messdaten nimmt. Die Daten wurden für die Simulation mit dem Power Law (Potenzgesetz) angenähert und die Koeffizienten in die Simulationssoftware eingegeben. Dieses Viskositätsgesetz kann für hohe Scherraten, wie sie beim Füllen der Kavität vorliegen, als hinreichend genau angenommen werden.



(a)



(b)

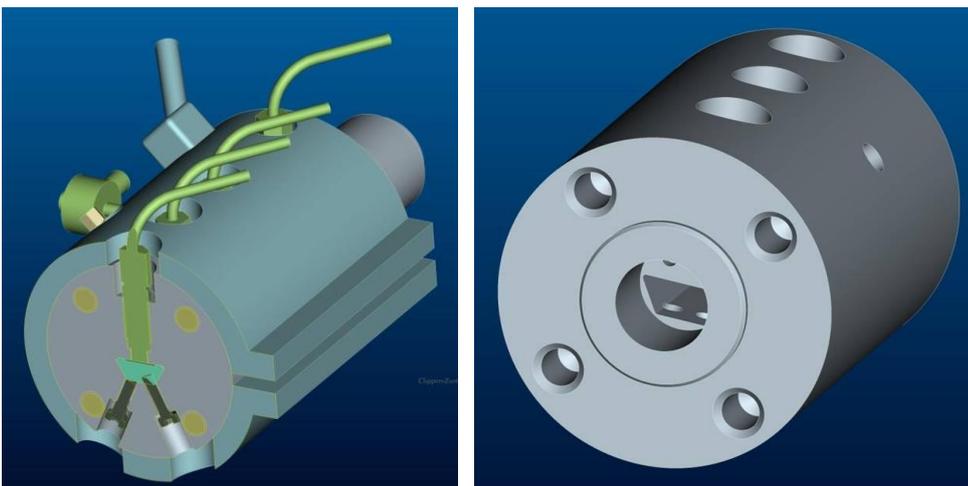
**Abbildung 26:** (a) Der Vergleich zwischen dem Material aus dem Vorgänger Projekt und PPS 1, ternär (= HT 2, ternär) zeigt eine um 60 % geringere Viskosität und eine geringe Hysterese. (b) Mit dem Power Law Modell lassen sich die Messdaten gut annähern und für die Simulation aufbereiten.

## **Konstruktion / Anfertigung / Datenerhebung Rheologiemessdüse (ZBT)**

Dem Anspruch des Materials soll mit einer eigens entwickelten Rheologiemessdüse für die Adaption auf einer Spritzgießmaschine des ZBT begegnet werden. Aufbauend auf den Erfahrungen aus dem IGF-Vorhaben 304 ZN soll eine neue hochtemperaturgeeignete Rheologiemessdüse (siehe Abbildung 5) konstruiert und angefertigt werden.

Die Konstruktion soll so aufgebaut sein, dass die Geometrie des Strömungskanals im vollständig montierten Zustand und bei Betriebstemperatur schnell zu wechseln ist, was umfangreiche Messreihen ermöglichen soll. Dafür sollen unterschiedliche Einsätze angefertigt und verwendet werden. Die gesamte Düse wird auf Einsatztemperaturen bis 450°C ausgelegt, weil das Compound bei der Herstellung der BPP scherinduziert durchaus derart hohe Temperaturen erreichen kann. Aufgrund des weiten Temperaturbereichs soll ein aussagekräftiges rheologisches Materialmodell ermittelt werden. Bei derart hohen Temperaturen muss aufgrund der Zersetzungsprodukte des PPS ein korrosionsgeschützter Stahl verwendet werden und auf hochwarmfeste Schraubverbindungen geachtet werden.

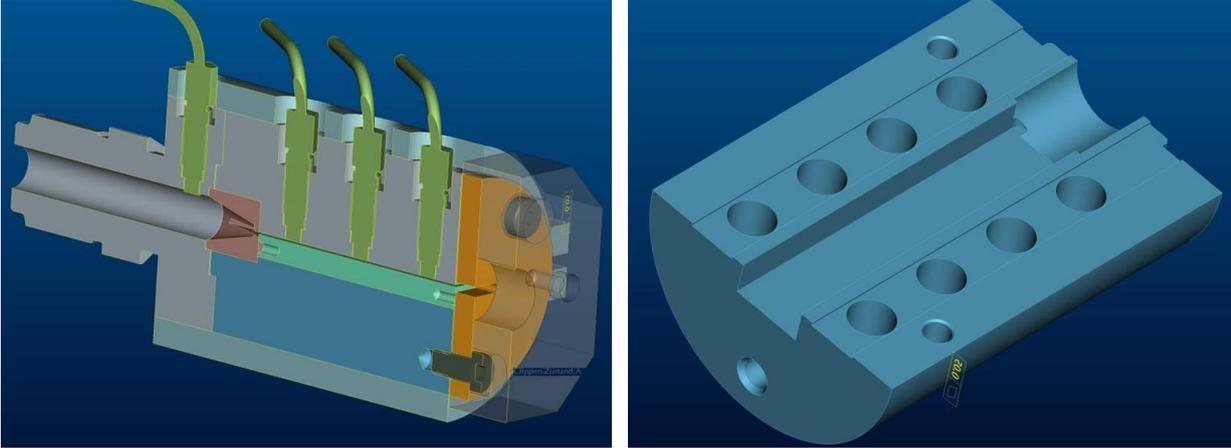
Es wurden zwei Konstruktionsentwürfe mit jeweiligen Vor- und Nachteilen erarbeitet. Allen Varianten gemein ist, dass diese über vier Druck- und einem Temperatursensor (Thermoelement und IR) verfügen. Variante 1 (Abbildung 27) beinhaltet einen einteiligen Düsenkörper mit keilförmiger Tasche, welche per Drahterodieren anzufertigen wäre. Vorteil dieser Variante sind die nicht vorhandene Trennebene, in welche Material austreten kann und die somit nicht benötigte Halbschalen-Verschraubung. Nachteilig wirken sich der hohe Fertigungsaufwand, eine als problematisch anzusehende Reinigung und der Wechsel der Keileinschübe aus. Somit wird von dieser Variante Abstand genommen.



**Abbildung 27: Entwurf 1, Rheologiemessdüse mit Keileinschub**

Die zweite Konstruktionsvariante (Abbildung 28) ist in Halbschalenbauweise mit einem Vierkanteinschub ausgeführt. Die einfache geometrische Auslegung führt zu einem geringen Fertigungsaufwand und zu einer einfachen Reinigung im Falle der vollständigen Demontage.

Fraglich ist, ob ein Wechsel der Einschübe im montierten und heißen Zustand erfolgen kann. Aufgrund der Halbschalenbauweise ist eine Verschraubung der Hälften notwendig. An dieser Trennebene kann es zu einem ungewollten Materialaustritt aufgrund hoher Massedrucke kommen.



**Abbildung 28: Entwurf 2, Rheologiemessdüse mit Vierkanteinschub in einer Trennebene**

Dieses Teilarbeitspaket wurde mit der Fertigstellung der Konstruktion und zugehöriger Fertigungszeichnungen eingestellt, weil die personellen Ressourcen in das AP 4 (Abschnitt 2.4) verlagert werden mussten, um dieses mit Erfolg abschließen und die nachfolgenden AP überhaupt bearbeiten zu können. Da in der Zwischenzeit die Rheologiemesstechnik des IPE (Kapillarrheometer) zuverlässige Werte an höchstgefüllten PPS Compounds lieferte, konnte auf diese Messtechnik zur Beurteilung der in AP 1 (Abschnitt 2.1) hergestellten Compounds zurückgegriffen und auf die sehr materialintensive Messung an der Spritzgießmaschine verzichtet werden.

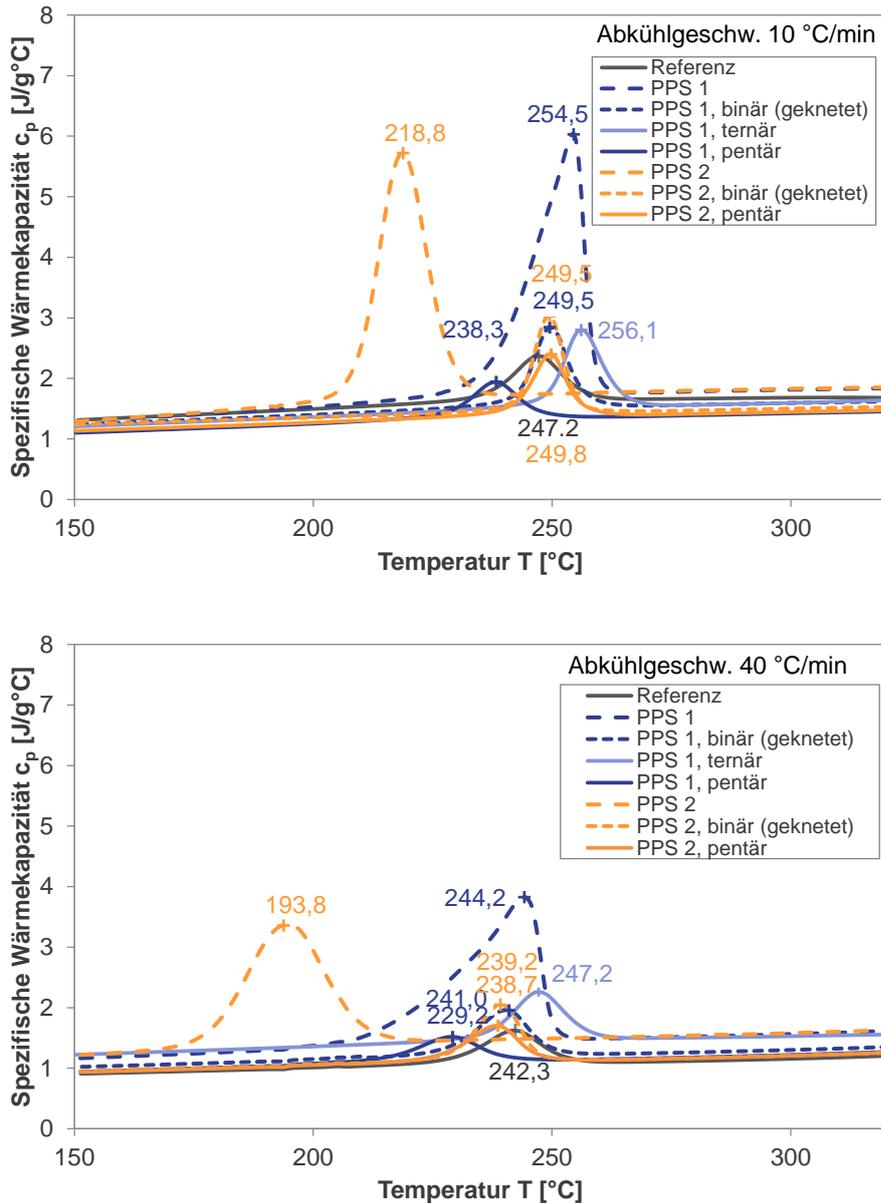
### 2.2.2 Spezifische Wärmekapazität

Sowohl zur Ermittlung von notwendigen Verarbeitungs- und Werkzeugtemperaturen als auch zur Simulation temperaturabhängiger Größen ist die Kenntnis der spezifischen Wärmekapazität von großer Bedeutung. Die spezifische Wärmekapazität wurde über den sich einstellenden Wärmestrom im Vergleich zu einer Saphir-Probe bei verschiedenen Aufheiz- bzw. Abkühlraten ermittelt. Die Aufheizkurven sind hinsichtlich der zu verwendenden Zylinder- und Werkzeugtemperaturen relevant. Da trotz der variothermen Werkzeugtemperierung eine Abkühlung der Schmelze bei Raten von  $\sim 100$  K/min zu erwarten ist, wurden nur die Daten, welche bei der geräte- und materialabhängigen höchstmöglichen Kühlrate ermittelt wurden, in die Simulation überführt (siehe Abbildung 33). An dieser Stelle erfolgt jedoch auch ein Vergleich bei geringeren Abkühlraten (siehe Abbildung 29). Die Messungen wurden mittels der Differential Scanning Calorimetry (DSC) mit dem Messgerät DSC 1 der Mettler-Toledo International Inc. durchgeführt.

Im ersten Schritt sind die Einflüsse von Messgerät und Referenziegel durch die Erzeugung von

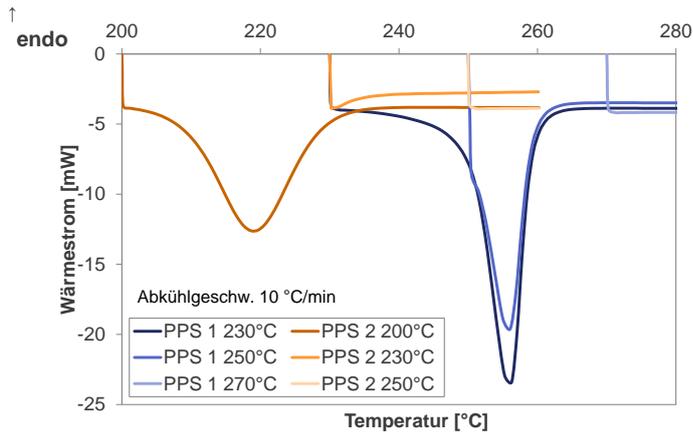
Blindkurvenmessungen auszuschließen. Hierbei werden bei den Messprogrammen lediglich die Wärmeströme der Tiegel, welche immer auf ein konstantes Gewicht zu bringen sind, verglichen. Ein Messprogramm besteht immer aus einer fünf minütigen isothermen Phase bei 150 °C gefolgt von einer mit definierten Rate erfolgenden Aufheizung der stickstoffgespülten Messkammer. Nach dem Halten der Endtemperatur bei 350 °C über eine Dauer von fünf Minuten erfolgt die Abkühlung mit identischer Kühlrate bis auf 150 °C. Da sich die Messdauer in Abhängigkeit der Aufheiz-/Abkühlraten verändert, unterliegen die Materialien bei den verschiedenen Messprogrammen einer unterschiedlichen Historie. Im zweiten Schritt sind die Saphir- und Probenmaterialien zu vermessen. Die Probenmaterialien sind auf eine Einwaage von 15 mg zu bringen. Bei den Compounds wird hierfür mit einem Messer von einem Granulatstrang Material abgetrennt. Die Messdaten werden über die mitgelieferte Software hinsichtlich Peaktemperatur und –breite auf die Probengröße normalisiert ausgewertet.

In Abbildung 29 sind die Ergebnisse für die verschiedenen Materialien bei den Abkühlgeschwindigkeiten 10 bzw. 40 °C/min zu sehen. Es ist gut zu erkennen, dass sich das Verhalten des teilkristallinen Kunststoffes mit seiner Singularität um die Kristallisations-temperatur herum und das Verhalten des Kohlenstoffes, welches sich in einer mit der Temperatur linear ansteigenden Wärmekapazität äußert, überlagern. Im Vergleich des gefüllten und ungefüllten Materials fällt auf, dass sich das Grundniveau der spezifischen Wärmekapazität kaum ändert. Dies ist dadurch begründet, dass mit zunehmendem Kohlenstoffanteil auch die Dichte des Materials zugenommen hat. Das Compound hat, auf das Volumen bezogen, eine deutlich höhere Wärmekapazität. Außerdem ist erkennbar, dass der Peak um die Kristallisationstemperatur herum nun deutlich geringer ausfällt, was auf den geringeren Kunststoffanteil und die somit geringere Kristallisationsenthalpie zurückzuführen ist. Die für das reine PPS 2 deutlich geringere Peaktemperatur kann in Form eines Compounds nicht bestätigt werden. Die Kristallisationspeaktemperaturen der Compounds bei einer Abkühlgeschwindigkeit von 10 °C/min (238,3-256,1 °C) liegen um den Peak des PPS 1 (254,5 °C). Bei Erhöhung der Abkühlgeschwindigkeit um 30 °C/min kann eine Reduktion der Peaktemperaturen von etwa 10 °C ermittelt werden. Die weiteren Messungen zeigen, dass diese Relation für die Aufheizraten in umgekehrter Richtung gilt (also Verschiebung zu höheren Schmelztemperaturen bei höheren Heizraten), wobei die Schmelztemperaturpeaks deutlich höher (10 °C/min: 294 °C für das PPS 1 bzw. 282 °C für das PPS 2) liegen.



**Abbildung 29: Einfluss der Kühlrate auf den Kristallisationspeak der verschiedenen Materialien**

Messungen mit einem geänderten Messprogramm, bei dem statt bis auf 150 °C nur bis zu einer Temperatur von 230/250/270 °C für das PPS 1 bzw. 200/230/250 °C für das PPS 2 abgekühlt wird und dann bei dieser Temperatur verweilt wird, zeigen die notwendigen Werkzeugwandtemperaturen, um eine Erstarrung des Matrixmaterials an der Kavitätswand zu unterdrücken. Um auch bei sehr langsamer Abkühlung einschätzen zu können, welche Temperatur notwendig ist, wurde die geringere Abkühlgeschwindigkeit genutzt. Es zeigt sich, dass für das PPS 1 eine Werkzeugwandtemperatur von 250 °C nicht ausreicht, um ein Kristallisieren vollständig zu unterdrücken. Bei 270 °C findet keine Kristallisation mehr statt. Für das reine PPS 2 genügt eine Werkzeugwandtemperatur von  $\geq 230$  °C zur vollständigen Unterdrückung der Kristallisation.



**Abbildung 30: Ermittlung notwendiger Werkzeugwandtemperaturen für das variotherme Spritzgießen mit der DSC-Analyse**

### 2.2.3 pvT-Verhalten

Die Bestimmung des spezifischen Volumens als Funktion von Temperatur und Druck (pvT-Verhalten) der zu untersuchenden Kunststoffe und Compounds wurde mittels des Rheograph 25 der Göttfert Werkstoff-Prüfmaschinen GmbH durchgeführt. Das Messprinzip entspricht dem Kolbengerät-Verfahren nach ISO 17744, wobei jedoch nur die Abkühlkurven hinsichtlich einer korrekten Prozessbeschreibung (heiße Schmelze wird im Werkzeug abgekühlt) genutzt wurden. Die Einspritzdrücke werden auf Grundlage dieser in der Simulation hinterlegten Daten errechnet.

Bei dem Messverfahren wird das Material in einen von unten verschlossenen, temperierten zylindrischen Kanal mit einem Durchmesser von 15 mm gefüllt und bei Schmelztemperatur mit einem Stempel verdichtet. Dabei wird der gesamte Kanal schrittweise befüllt und das Material mit einem Druck von ca. 1.000-1.200 bar verdichtet, um Luftpolster sowie Lufteinschlüsse in der Probe zu verhindern. Anschließend wird ein Stempel mit Teflondichtung eingesetzt und das Material durch eine Düse am unteren Ende des Kanals bis zu einer verbleibenden Höhe von 15-20 mm ausgedrückt. Die Düse wird mittels einer Traverse und einem Kniehebel verschlossen und die Messung beginnt.

Der Prüfdruck wird durch einen Kraftaufnehmer am Antrieb der Hubvorrichtung des Stempels ermittelt, wobei sich der Druck aus der aufgetragenen Kraft sowie dem Kanalquerschnitt ergibt. Das Volumen ergibt sich aus dem Hub bzw. der Stempelhöhe und dem Zylinderquerschnitt. Die Temperatur wird durch einen FeKo-Fühler (Eisen-Konstantan-Thermoelement vom Typ J) in der Verschlussdüse am unteren Kanalende gemessen. Das Gewicht des Probekörpers wird im Anschluss an die Messung durch eine Feinwaage des Fabrikats LabStyle 303 Mettler-Toledo International Inc. gemessen.

Das Messgerät ist in der Lage eine Kraft von 25 kN auf den Stempel auszuüben, wodurch sich mit dem Zylinderdurchmesser der maximale Prüfdruck von etwa 1.400 bar (1.414,71 bar) ergibt. Die Temperierung des Zylinders erfolgte durch das Hochtemperaturthermostat USH 400 der Lauda Dr. R. Wobser GmbH & Co. KG. Mit diesem sind effektiv eine maximale Prüftemperatur von ca.

325 °C sowie eine minimale Prüftemperatur von ca. 60 °C möglich. Die Temperaturregelung erfolgte anhand eines Thermoelements im Zylinder. Die maximal erreichbare, am FeKo-Fühler gemessene Abkühlgeschwindigkeit liegt bei 22,5 K/min. Diese konnte allerdings nur über einen begrenzten Temperaturbereich von etwa 300 - 230 °C aufrechterhalten werden. Zudem ist dabei mit Temperaturinhomogenität über den Probekörper zu rechnen. Im Hinblick auf die Aufrechterhaltung einer homogenen Temperaturverteilung über den gesamten Probekörper wurde eine maximale Abkühlrate von 2,5 K/min veranschlagt.

Die Einrichtung und Steuerung des Messablaufs sowie die Erfassung der Rohdaten erfolgte mittels des Programms LabRheo. Die Auswertung der Rohdaten wurde mit dem auf Microsoft Excel basierenden Programm bzw. Add-In WinRheo II durchgeführt. Beide Programme wurden durch die Göttfert Werkstoff-Prüfmaschinen GmbH entwickelt und bereitgestellt.

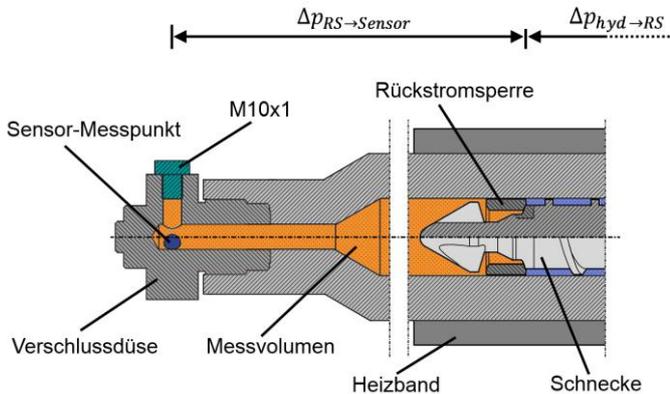
Die Messungen wurden ausschließlich isobar bei konstanten, relativ geringen und fest vorgegebenen Abkühlgeschwindigkeiten vorgenommen. Jede Isobare entspricht einem Messzyklus, bei dem das zuvor aufgeheizte Material bei konstantem Druck abgekühlt wird. Die Messdauer ist somit maßgeblich abhängig von der Anzahl der Druckstufen, der zu messenden Temperaturspanne sowie der Abkühlgeschwindigkeit. Die Anzahl der aufnehmbaren Temperaturmesspunkte ist durch die Skriptsteuerung auf einen Messpunkt pro Grad Celsius beschränkt.

Die Ergebnisse für das Referenzmaterial sind in Abbildung 32 gemeinsam mit den an der Spritzgießmaschine erzeugten Daten dargestellt.

### **Prozessnahe pvT-Daten an der Spritzgießmaschine**

Zwecks der Gewinnung prozessnaher pvT-Daten wurde ein Versuchsaufbau an einer hydraulischen Spritzgießmaschine entworfen, umgesetzt und zur Ermittlung von pvT-Daten des Referenzmaterials verwendet. Das grundlegende Kernelement für den Versuchsaufbau bildet die Plastifizier- und Einspritzeinheit einer konventionellen, hydraulischen Spritzgießmaschine des Typs Arburg Allrounder 470 S 1100-400 35. Die Düsenspitze, welche am Ende des Plastifizieraggregats sitzt und die Schmelze für gewöhnlich in das Werkzeug leitet, wird durch eine eigens entwickelte Verschlussdüse ersetzt. Die Verschlussdüse ermöglicht durch Einschrauben einer M10x1 Feingewindeschraube das Verschließen dieser und somit auch des Zylinders des Aggregates. Daneben weist diese zwei weitere Montagebohrungen auf, die zur Aufnahme zweier Druck-Temperatur-Kombinationssensoren dienen. Zum Einsatz kam ein Schmelzedrucksensor der Kistler Instrumente AG des Typs 4013A (piezoelektrisch) sowie ein Schmelzedrucksensor der FOS Messtechnik GmbH mit der Typenbezeichnung DDS 2F-1460-61-32-CY-2000-IT (fiberoptisch). Es kamen zwei Drucksensoren zum Einsatz, da der erwartete Temperaturbereich von bis zu 400°C und der erwartete Druckbereich von bis zu 2.500 bar gemäß den Leistungsdaten der Sensoren durch einen Sensor nicht vollständig abgedeckt werden konnte. Zudem ergibt sich beim Einsatz

von zwei Sensoren eine höhere Messgenauigkeit. Bei verschlossener Verschlussdüse bilden nun also der Zylinder des Plastifizier- und Einspritzaggregates bei zugleich geschlossener Rückstromsperre an der Schnecke, ideal betrachtet, einen geschlossenen Druckkolben. Der Versuchsaufbau gestaltet sich also wie in Abbildung 31 dargestellt.



**Abbildung 31: Schematischer Versuchsaufbau für pvT-Messungen an der Spritzgießmaschine**

Das Messprinzip lehnt sich an das Kolbengerät-Verfahren an.

Vor Versuchsbeginn wird sämtliches Fremdmaterial aus der Plastifizier- und Einspritzeinheit entfernt, sodass nur noch das zu untersuchende Versuchsmaterial in diesem verbleibt. Dies kann durch ergiebiges Durchspülen geschehen. Anschließend wird die Verschlussdüse durch Einschrauben der M10x1 Feingewindeschraube verschlossen.

Die Versuche werden isotherm durchgeführt. Dementsprechend wird vor Beginn einer isothermen Versuchsreihe die gewünschte Temperatur durch Eingabe der Zylindertemperaturen vorgegeben. Da für das Versuchsvolumen eine konstante und homogene Temperaturverteilung angestrebt wird, werden sämtliche Heizzonen, mit Ausnahme von der Heizzone am Einzug und der ihr angrenzenden Heizzone 1, auf denselben Wert eingestellt. Das Versuchsvolumen erstreckt sich maximal bis zur Hälfte des Zylinders. Damit wird im Rahmen des Möglichen eine homogene Beheizung des Materials realisiert.

Nach einer thermischen Ausgleichszeit von ca. 10 Minuten kann mit den einzelnen Versuchszyklen der entsprechenden Temperaturstufe begonnen werden.

Ein Einzelversuch entspricht einem Spritzgießzyklus, welcher von der Spritzgießmaschine im Anfahrmodus ausgeführt wird. Von Bedeutung sind bei der Einstellung des Zyklus ausschließlich die Einstellungen der Zylindertemperatur sowie die Parameter für die Einspritz- und Nachdruckphase. Hierbei wurden möglichst niedrige Werte für die Schließ- und Anpresskräfte gewählt, zumal die Verschlussdüse zu Beginn jedes Zyklus von hinten an die Werkzeugaufspannplatte gepresst wird.

Der Versuchsablauf beginnt bei jedem Durchgang mit dem manuellen Aufplastifizieren bis zum Erreichen des gewünschten und in der Steuerung vorgegebenen Ausgangswerts des Dosiervolumens. Dies ist nötig, da insbesondere bei hohen Drücken im Zuge der Einspritz- und

Nachdruckphase des vorangegangenen Zyklus ein signifikanter Volumenverlust eintreten kann. Der Start eines neuen Anfahrzyklus kann überdies nur erfolgen, wenn mindestens das eingestellte Dosiervolumen erreicht ist. In den vorliegenden Untersuchungen wurde ein Dosiervolumen von  $80 \text{ cm}^3$  eingestellt. Hierbei handelt es sich um einen frei gewählten Wert, welcher in etwa dem halben Schneckenhub entspricht. Beim ersten Versuchszyklus sowie nach jedem Materialwechsel kann es zudem nötig sein, das Material vor der Schneckenspitze manuell zu verdichten. Hierzu wird abwechselnd manuell die Schnecke vorgefahren und weiteres Material aufplastifiziert, bis kein signifikanter Verlust des Dosiervolumens im Zuge der Vorfahrbewegung mehr zu verzeichnen ist.

Der Versuchszyklus wird gestartet und die Aufzeichnung der Messwerte beginnt.

Nach den Verfahrbewegungen des Werkzeugs und des Plastifizier- und Einspritzaggregates beginnt die Einspritzphase. In dieser wird der dem Messplan entsprechende Versuchsdruck in Form des Einspritzdruckes angefahren. Die eingestellte Einspritzgeschwindigkeit beträgt  $10 \text{ cm}^3/\text{s}$ . Das Umschaltvolumen wird auf einen niedrigen Wert gesetzt, welcher nicht erreicht werden kann. Dadurch tritt der Umschaltvorgang auf die Nachdruckphase im Zuge des Abbruchkriteriums nach 90 Sekunden ein.

In der Nachdruckphase wird der eingestellte Einspritzdruck weitere 90 Sekunden gehalten. Danach wird der Druck innerhalb von drei Sekunden auf den in der Steuerung einstellbaren Minimalwert von 25 bar entspannt. Die drei Sekunden Rampenzeit wurden gewählt, um gerade im Hinblick auf die hohen Drücke von bis zu 2.500 bar ein Zurückschnellen der Schnecke zu vermeiden. Neben der Schonung der Maschinenteknik steht hierbei auch die Überlegung im Interesse, dass die kinetische Energie der Schnecke beim Zurückschnellen temporär einen Unterdruck vor der Schnecke erzeugen kann, wodurch sich die Rückstromsperre öffnen könnte und ungewollt weiteres Material in das Versuchsvolumen eindringt.

Dem Druckabfall auf 25 bar folgend wird der Maschinenzyklus umgehend abgebrochen und der Hydraulikmotor abgeschaltet. Dies ist dadurch bedingt, dass der Hydraulikdruck, welcher in Form des Schneckendrucks aufgezeichnet wird, nur durch Ausschalten des Hydraulikmotors auf null bar, bzw. Werte nahe null bar, abfällt.

Nun wird dem Material die Möglichkeit gegeben sich weitere 60 – 90 Sekunden zu entspannen. Danach wird die Aufzeichnung beendet und der Hydraulikmotor kann wieder eingeschaltet werden.

Da insbesondere bei hohen Temperaturen mit einer chemischen Veränderung des Kunststoffes im Zuge der thermischen Belastung zu rechnen ist, ist je nach individuellem Bedarf ein Austausch des Versuchsmaterials vorzunehmen. Im Falle dieser Untersuchungen wurde dies nach Beendigung jeder Temperaturstufe vorgenommen.

In Abbildung 32 sind die Ergebnisse der Messung an der Spritzgießmaschine und dem Rheographen 25 für das Referenzmaterial kombiniert dargestellt. Ersichtlich wird, dass

insbesondere die Reproduzierbarkeit der Druckstufen ein Problem darstellte. Die gemessenen Drücke  $p_{\text{mess}}$  weichten im Schnitt um 11 % voneinander ab. Daher ist die Isobarendarstellung auch nur unter Berücksichtigung dessen zu betrachten.

Eine Volumenkorrektur entfiel, da kein funktionaler Zusammenhang zwischen Druck und Kompressibilität ermittelt werden konnte. Entsprechend der fehlenden Volumenkorrektur ergibt sich, dass kein fester Referenzdruck für die Messungen vorliegt. Der gemittelte Referenzdruck aller Messungen ergab sich zu 47,6 bar. Die Kompressionsergebnisse wurden daher an der mittels modified 2-domain Tait model berechneten 47,6 bar-Isobaren der zuvor am Rheograph 25 gemessenen Messwerte ausgerichtet.

Es ist zu erkennen, dass die Messdaten bis etwa 400 bar (Schneckendruck) relativ gut ausfallen. Darüber hinaus ist allerdings eine teils massive Abweichung zu verzeichnen. Es wird angenommen, dass diese schlechte Güte der Messwerte auf die Nähe zum Kristallisationsbereich zurückzuführen ist. Es ist also davon auszugehen, dass die an der Spritzgießmaschine erfassten Messwerte ab etwa 600 - 800 bar durch Effekte wie Druckverfestigung des Materials beeinflusst wurden. Im Zuge dieser Druckverfestigung wirkt also kein hydrostatischer Druck mehr. Die an den Drucksensoren in der Verschlussdüse gemessenen Druckwerte weichen stark von dem aufgetragenen Druck ab. Zudem ist nicht zu erfassen, in welchem Maße das Polymer bereits kristallisiert ist, sodass sich auch bezüglich des gemessenen Volumens Unsicherheiten ergeben. Einflüsse wie Schnecken- und Zylinderreibung und Wandhaftung der Schmelze an Schnecke und Zylinder nehmen zu. Auch wenn dadurch das Ergebnis zunehmend verfälscht wird, können mit dem Messverfahren wichtige, prozessrelevante Kenntnisse gewonnen werden.

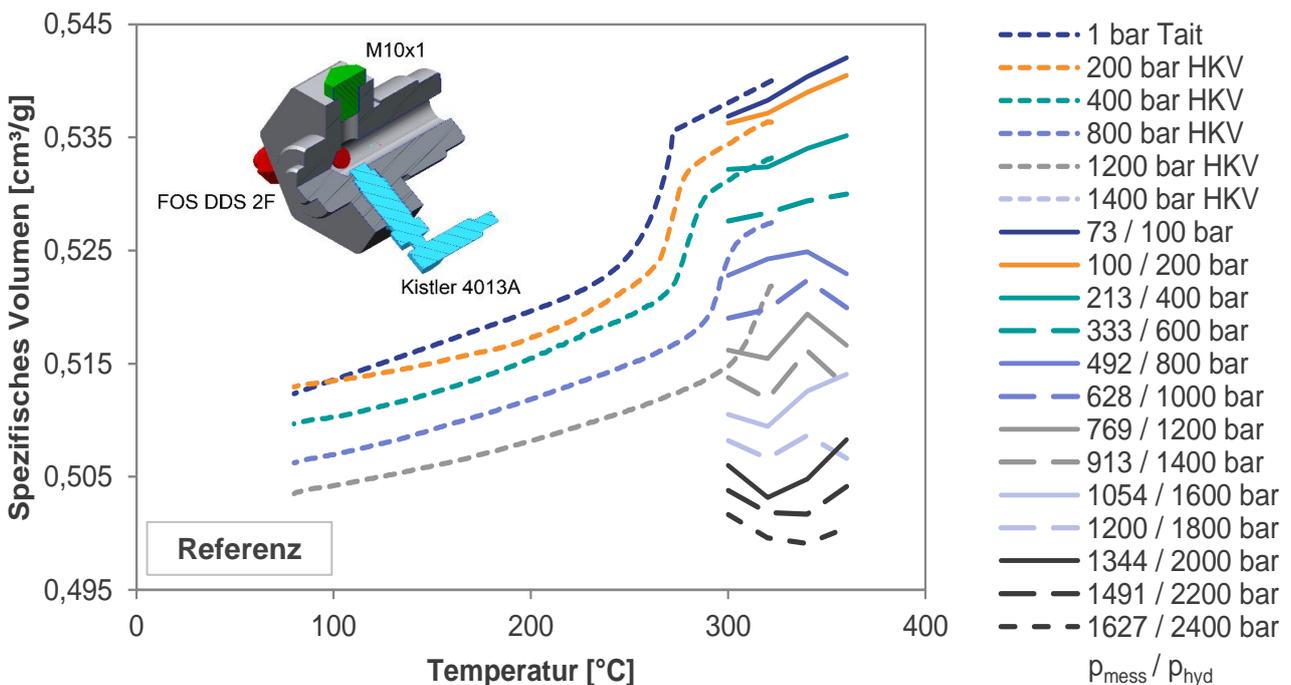


Abbildung 32: Die pvT-Messung an der Spritzgießmaschine zeigt den großen Druckverlust zwischen Schneckenschaft und Verschlussdüsen Spitze (Abbildung oben links) und eine eintretende Druckverfestigung unter hohen Drücken.

Aufgrund der Schwierigkeiten, die die Ermittlung von pvT-Daten bei hohen, prozessnahen Abkühlraten bereitet, werden Versuche unternommen, um die durch die konventionellen Messmethoden bei relativ geringen Abkühlraten erfassten pvT-Daten zu modifizieren.

Ziel dabei ist es, diese so anzupassen, dass diese das Werkstoffverhalten, insbesondere teilkristalliner Kunststoffe, bei hohen Abkühlraten realitätsgetreu abbilden.

Einen Ansatz bildet dabei die Modifikation der pvT-Daten anhand kalorimetrischer Messdaten, welche mit der DSC-Analyse bei vergleichsweise hohen Abkühlraten erfasst werden können. Die Notation nach DIN EN ISO 11357-1 und DIN EN ISO 11357-3 bezüglich der Indizes  $i_c$ ,  $p_c$  und  $f_c$  wird im Folgenden zur besseren Übersicht zu Onset, Peak und Endset geändert. Zu Beginn steht dabei die Annahme, dass die Messdaten der pvT-Verläufe und der kalorimetrischen Messung nach dem DSC-Verfahren für Abkühlprozess bei identischer Abkühlgeschwindigkeit entsprechend dieser charakteristischen Punkte miteinander korrespondieren. Konkret: Die wahre Onset-Temperatur  $T_{\text{Onset}}$  des kalorimetrischen Verlaufs korrespondiert mit dem Beginn der Kristallisation im Verlauf des spezifischen Volumens, ist also gleich der Kristallisationstemperatur, bei welcher der obere lineare Bereich verlassen wird.

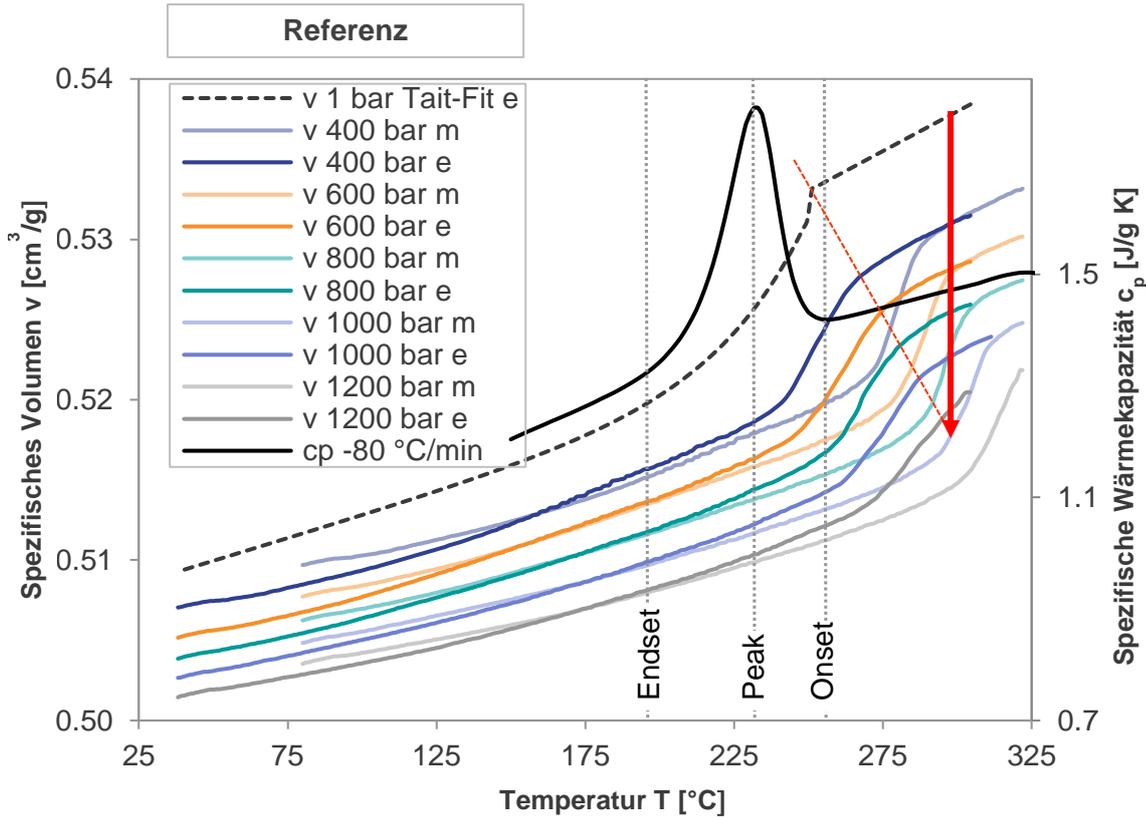
Der Peakwert  $T_{\text{Peak}}$  entspricht dem Punkt maximaler Kristallisationsgeschwindigkeit. Im pvT-Modell wird dieser Punkt durch den Wendepunkt der Isobaren gekennzeichnet.

Die Endset-Temperatur  $T_{\text{Endset}}$  entspricht dem Ende des Kristallisationsvorgangs und ist somit im pvT-Modell am Übergang zum unteren linearen Bereich zu verorten.

Gleichzeitig wird ersichtlich, dass das Fitting nach dem modified 2-domain Tait model nicht geeignet ist, diese Korrespondenz herzustellen. Grund hierfür ist, dass in diesem der den Peak kennzeichnende Wendepunkt nicht existent ist. Zudem entspricht die Kristallisationstemperatur  $b_5$  des Tait model nicht zwingend dem wahren Kristallisationsbeginn.

Die beschriebene Methodik wurde auf das Referenzmaterial angewendet. Hierbei lagen pvT-Daten bei einer Abkühlrate von -2,5 K/min sowie DSC-Messungen bei -10, -20, -30, -40, -50, -60 und -80 K/min vor. In Abbildung 33 ist das Ergebnis dieser Anpassung für -80 K/min zu sehen.

Es ist zu erkennen, dass die Verschiebung der Isobaren an den Geradengleichungen des oberen und unteren linearen Bereichs sowie die Modellierung des Übergangsbereiches erfolgreich umgesetzt wurden. Im Vergleich der mittels modified 2-domain Tait model aus den verschobenen Messdaten gewonnenen 1 bar-Isobaren mit den DSC-Daten für die spezifische Wärmekapazität ist zu sehen, dass Onset und Endset der DSC-Messung gut mit dem Übergangsbereich des pvT-Modells übereinstimmen. Eine Übereinstimmung des Peak-Wertes kann nicht überprüft werden, da dieser im Tait-Fitting nicht erkennbar ist.



**Abbildung 33:** Korrespondenz zwischen der DSC-Messung und der extrapolierten und hinsichtlich höherer Abkühlgeschwindigkeiten an den charakteristischen Punkten verschobenen 1 bar Isobaren (Tait Fit) ermöglicht die Verschiebung der Messdaten. Die roten Linien verdeutlichen, dass eine Druckkristallisation (isotherme Druckerhöhung) eintreten kann.

Die so aufbereiteten, konsistenten Daten wurden mit Hilfe von Datenpunkten (DSC) und anhand der Koeffizienten des Tait-Fits in die Simulationssoftware überführt. Die Messdaten der weiteren Materialien weichen in Abhängigkeit vom Füllgrad und der einsetzenden Kristallisation (bereits in 2.2.2 anhand der spezifischen Wärmekapazität dargestellt) geringfügig von den hier dargestellten Werten ab.

### 2.2.4 Wärmeleitfähigkeit

Die Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit, von welcher das Erstarren der Kunststoffschmelze abhängt, wurde ebenfalls mittels des Rheograph 25 der Göttfert Werkstoff-Prüfmaschinen GmbH durchgeführt. Es handelt sich um ein Verfahren, welches eine Wärmeleitfähigkeitsmessung in Abhängigkeit von Temperatur und Druck ermöglicht. Es entspricht somit den „industrienahen Bedingungen des Spritzgußprozesses und erfüllt die Norm ASTM D5930.“ [Gö12, S. 5] Im Gegensatz zum Laserflash-Verfahren (Abschnitt 2.1.4) wird bei diesem Messverfahren eine Richtungsabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit nicht berücksichtigt. Da diese in der Simulationssoftware ebenfalls keine Berücksichtigung findet, konnten die hier erzeugten Messdaten genutzt werden.

Zunächst wird ein definiertes Volumen des zu untersuchenden Materials in den Kanal des Rheometers gefüllt und aufgeschmolzen. Dabei wird der Kanal, wie bei der pvT-Messung, schrittweise befüllt und das Material mittels eines Stempels verdichtet.

Anschließend wird der Sensor zur Messung der thermischen Leitfähigkeit in Form eines Messdorns in den Kanal eingeführt, wobei das Probenmaterial in den Ringspalt zwischen Prüfkanal und Messdorn fließt.

Der Messdorn „[...] besteht aus einem dünnwandigen Hohlrohr mit einem Heizstab und einem Thermoelement im Zentrum. Mit Hilfe einer genauen Spannungsquelle wird ein definierter Wärmestrom in der Probe generiert. Es stehen 2 Versorgungsspannungen von 24 Volt DC und 69 Volt DC zur Verfügung, die je nach Anwendungsfall ausgewählt werden können. Der Anstieg der Temperatur im Sensor wird gemessen und die Thermische Leitfähigkeit dann aus dem Temperaturanstieg und dem Wärmestrom berechnet.“ [Gö12, S. 5]

Da der Messdorn den Prüfkanal nach oben hin mit zwei Dichtringen abschließt, kann ein Prüfdruck von bis zu 1.000 bar auf das Probenmaterial ausgeübt werden. Des Weiteren ist es durch die Verwendung des Hochtemperaturthermostats USH 400 möglich, die thermische Leitfähigkeit bei bestimmten Temperaturen bis zu 320 °C zu messen.

Durch Eingabe zweier Temperaturen wird der Bereich bestimmt, in welchem ein linearer Temperaturanstieg (in der halblogarithmischen Darstellung) zu verzeichnen ist. Hierbei wird ein Korrelationswert (*Correl.*) über die lineare Approximation ausgegeben. Dieser unterstützt die Auswahl des linearen Bereichs und kann gleichzeitig als Maß für die Qualität der Daten angesehen werden. Laut Herstellervorgabe soll der Korrelationswert den Wert *Correl.* = 0,993 nicht unterschreiten.

Die Ermittlung der Wärmeleitfähigkeit erfolgt anschließend durch folgende Gleichung:

$$\lambda = \frac{C \times Q}{4 \times \pi \times (T_2 - T_1)} \times \ln\left(\frac{t_2}{t_1}\right) \quad \text{Gl. 2-1}$$

wobei

$\lambda$  = Wärmeleitfähigkeit

$t$  = Zeit

$C$  = Konstante der Messsonde

$T$  = Temperatur

$Q$  = Wärmestrom pro Länge

In Anbetracht der hohen Wärmekapazität sowie hohen Wärmeleitfähigkeit des hochgefüllten Materials wurde mit der Versorgungsspannung von 69 V die höhere Wärmeleistung gewählt. Pro Temperaturstufe wurden zur Absicherung der Messergebnisse drei Einzelmessungen durchgeführt.

Aufgrund starker Streuungen der gemessenen Temperaturwerte bei der Bestimmung des auszuwertenden Temperatur-Zeit-Bereichs ergaben sich nur Korrelationswerte unterhalb von  $Correl. = 0,993$ .

Daher wurde eine weitere Einteilung über die Güte der Messergebnisse mit folgenden Grenzwerten vorgenommen:

- $Correl. \geq 0,993$  → gut
- $Correl. \geq 0,988$  → befriedigend
- $Correl. \geq 0,980$  → ausreichend
- $Correl. < 0,980$  → ungenügend

Auf Grundlage dieser Einteilung wurden die Messungen der Wiederholungen kombiniert. Dabei wurde jeweils der arithmetische Mittelwert aller einer Kategorie zugehörigen Messergebnisse gebildet. Aus diesem Vorgehen ergibt sich, dass die zur Kategorie „gut“ gehörigen Werte zwar nur aus gesicherten Messergebnissen bestehen. Bei den Ergebnissen der Kategorie „ausreichend“ ergibt sich jedoch trotz der größeren Unsicherheit bei den Einzelergebnissen durch die meist größere Anzahl an gemittelten Einzelmessungen eine höhere statistische Sicherheit.

Im nächsten Schritt wurden für jede Kategorie einmal alle Druckstufen und einmal alle Temperaturstufen zusammengefasst, sodass der Temperatureinfluss (Abbildung 34) und der Druckeinfluss (Abbildung 35) auf die Wärmeleitfähigkeit sichtbar werden.

Zunächst fällt das hohe Niveau der Wärmeleitfähigkeit auf, welches auf den hohen Füllstoffanteil von Graphit, Ruß und Kohlefasern zurückzuführen ist.

Darüber hinaus weisen die temperatur- und druckabhängigen Verläufe (Abbildung 34 und Abbildung 35) ein bemerkenswertes Verhalten auf. Während in Abhängigkeit des Druckes keine wesentliche Veränderung festzustellen ist, verändert sich die Wärmeleitfähigkeit in Abhängigkeit der Temperatur deutlich.

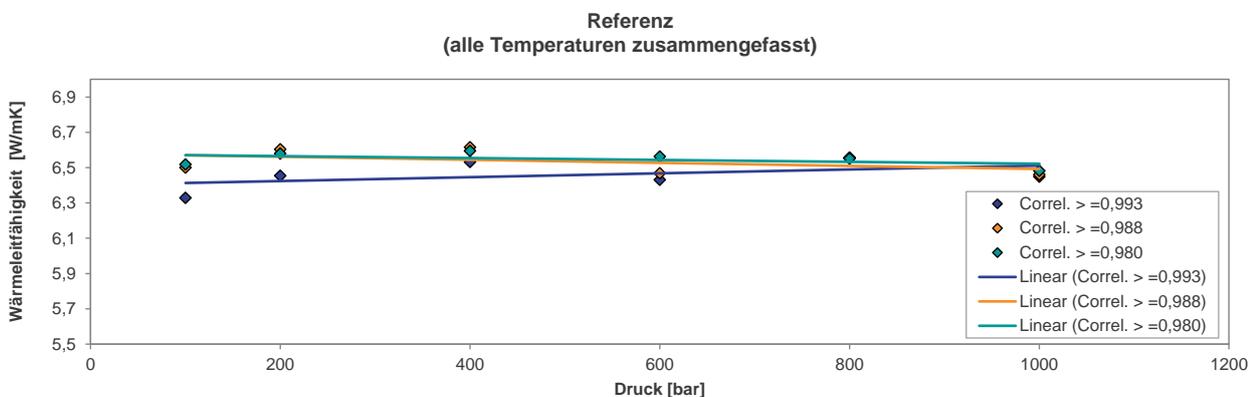
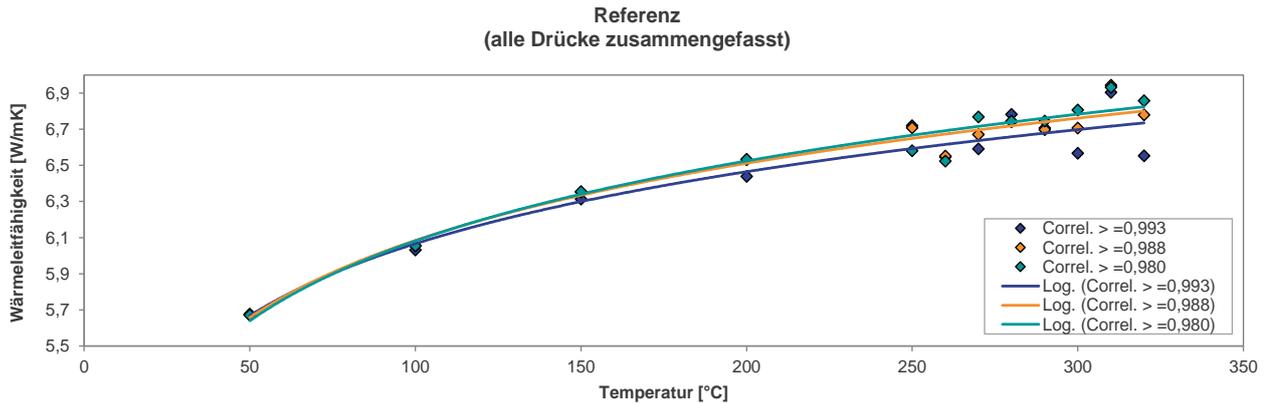


Abbildung 34: Abbildung der Wärmeleitfähigkeit über der Temperatur



**Abbildung 35: Abbildung der Wärmeleitfähigkeit über den Druck**

Von 50 °C bis 320 °C kommt es zu einer Steigerung von 1,25 W/m\*K, was einer Änderung der Wärmeleitfähigkeit von 18 % entspricht. Der Anstieg verläuft dabei degressiv und es kommt nach dem Übergang in den schmelzflüssigen Zustand zu einer verstärkten Streuung der Messergebnisse. Der Verlauf konnte bis zum Schmelzpunkt bei etwa 260 °C gut durch eine logarithmische Regression angenähert werden. Im schmelzflüssigen Bereich ist aufgrund der großen Streuung kein klarer Trend mehr erkennbar, jedoch scheint die logarithmische Regression zumindest im untersuchten Temperaturbereich Gültigkeit zu behalten.

Ein singuläres Ereignis im Bereich der Kristallisationstemperatur, wie für einen teilkristallinen Kunststoff typischer, leichter Anstieg der Wärmeleitfähigkeit, ist nicht zu verzeichnen. Dies ist aufgrund des hohen Füllstoffanteils jedoch nicht verwunderlich, zumal der zu erwartende Anstieg kleiner ist als die vorliegende Streuung der Messwerte.

Jedoch stellt die mit der Temperatur zunehmende Wärmeleitfähigkeit an sich ein unerwartetes Charakteristikum dar. Zwar haben Kunststoffe zum Teil eine mit der Temperatur zunehmende Wärmeleitfähigkeit, jedoch ist diese quantitativ so gering, dass sie unter Betrachtung des hohen Füllstoffanteils an Graphit, Ruß und Kohlefasern keinen erkennbaren Einfluss haben sollte. Die Kohlenstoff-Füllstoffe, welche demnach für das Material hinsichtlich der Wärmeleitfähigkeit eigenschaftsbestimmend sein sollten, haben indes ein mit der Temperatur abfallendes Wärmeleitfähigkeitsvermögen [VDI06, DIK-3].

Der zu verzeichnende Effekt, welcher auch für das HT2 ternär (die Wärmeleitfähigkeit sinkt jedoch durchschnittlich um etwa 1-2 W/mK) gilt, ist also auf ein anderes Phänomenen zurückzuführen.

Hierbei ist es möglich, dass sich die Wärmeleitfähigkeit des Materials entsprechend der Morphologie ändert. Stellt man sich die Füllstoffpartikel als hochwärmeleitfähiges Netzwerk vor, so bilden die Kunststoff-Moleküle zwischen den einzelnen Partikeln aufgrund ihrer schlechteren Wärmeleitfähigkeit thermische Widerstände. Eine vergleichsweise geringe Veränderung dieser thermischen Widerstände im Zuge der mit der Temperatur zunehmenden Wärmeleitfähigkeit des Kunststoffes könnte also einen vielfach stärkeren Einfluss auf das Gesamtwärmeleitvermögen des Materials haben.

Die Betrachtung der Wärmeleitfähigkeit in Abhängigkeit der Morphologie würde auch die hohe Streuung der Messergebnisse im schmelzflüssigen Bereich erklären, da sich hier aufgrund der erhöhten Beweglichkeit der Füllstoffe in der Kunststoffmatrix die Abstände und somit der Betrag der thermischen Widerstände zwischen den Füllstoffpartikeln ständig ändern.

Eine weitere Erklärung ist die Zunahme der Wärmeübergangskoeffizienten sowohl zwischen dem hochgefüllten Kunststoff und dem Metall der Messsonde als auch zwischen den Füllstoffpartikeln und der umgebenden Kunststoffmatrix. Hier könnte durch Zunahme der Temperatur eine verbesserte Kontaktierung zwischen den Stoffen zustande kommen. Dadurch würde sich zum einen, bei Betrachtung des Wärmeübergangskoeffizienten zwischen Füllstoff und Matrix, die effektive Wärmeleitfähigkeit des Materials verbessern. Zum anderen nimmt die gemessene Wärmeleitfähigkeit des Materials zu, welche sich allein durch die verbesserte Kontaktsituation zwischen Messsonde und Material ergibt. Da im Spritzgießwerkzeug ebenfalls ein Kontakt des Materials zum Metall der Werkzeugkavität vorliegt, ist dieser Umstand aus Sicht der Prozessnähe nicht unbedingt negativ zu bewerten.

Ein Punkt der dem widerspricht, ist allerdings das gemessene druckabhängige Verhalten. Sollte der Wärmeübergangskoeffizient tatsächlich einen derart großen Einfluss auf das Messergebnis haben, so sollte sich dies auch in der Abhängigkeit des Druckes widerspiegeln. Der einzige Effekt, der jedoch in Abhängigkeit des Drucks festzustellen ist, ist, dass mit zunehmendem Druck die Streuung der Messergebnisse abnimmt.

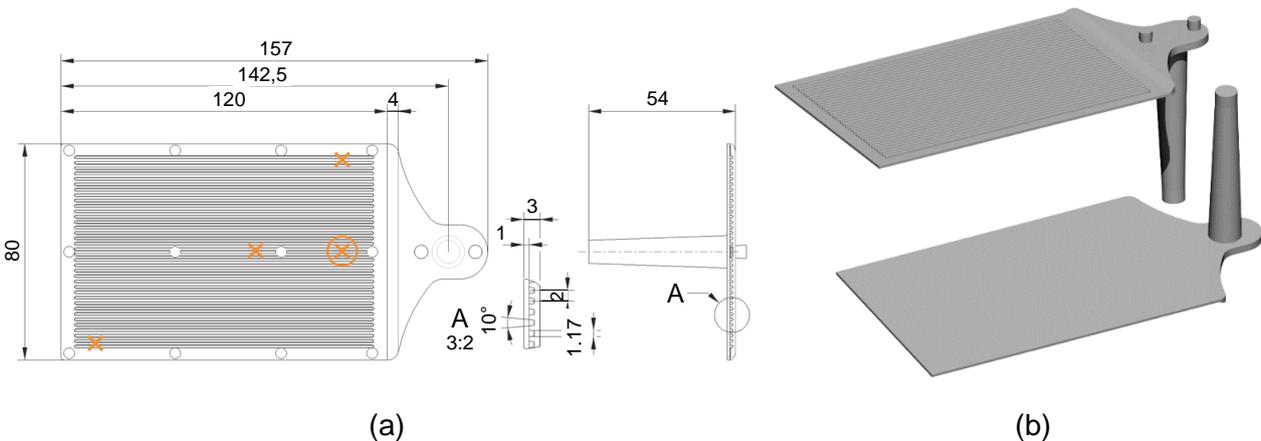
Eine vollends befriedigende Erklärung für dieses Materialverhalten kann auf Basis der vorliegenden Messdaten des untersuchten Materials nicht gefunden werden.

Insgesamt liegt mit Abschluss dieses AP eine umfassende Materialdatenbasis für die Simulationen vor.

## 2.3 Arbeitspaket 3: Spritzgießen Probekörper und Entwicklung eines Produktqualitätsmodells (IPE)

### 2.3.1 Probekörper, Werkzeug und variothermes Spritzgießen

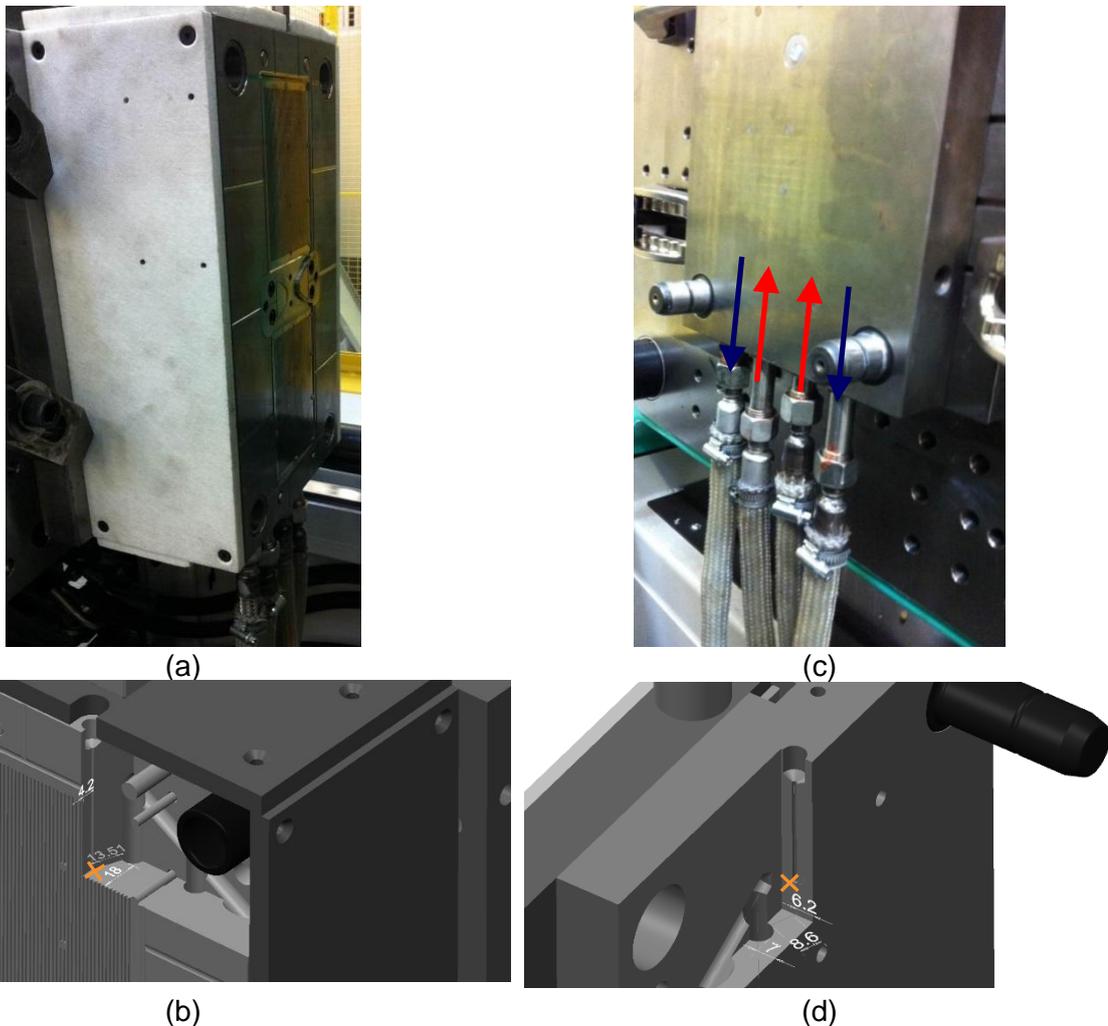
Für das Spritzgießen von Probekörpern mit variothermer Werkzeugtemperierung fand das bereits im Vorgängerprojekt genutzte Zwei-Platten-Spritzgießwerkzeug Verwendung. Für eine ausreichende Sicherheit des Bedieners bei der Verwendung von Öl mit Vorlauftemperaturen von bis zu 350 °C wurden die Anschlüsse der Temperierung überarbeitet und zur Verbesserung der Temperaturverteilung ein weiterer Kühlkreislauf (Bohrung:  $\varnothing = 10$  mm) integriert. Hinsichtlich einer geringen Anzahl von Verbindungsstellen wurde auf eine bessere Temperierung durch weitere Kreislaufsysteme verzichtet. Stattdessen erfolgte die Überarbeitung der thermischen Isolierung, durch (druckfeste) Isolationsplatten. Diese wurden zwischen die durch eingefräste Taschen vergrößerte Oberfläche der Werkzeugaufspannplatten und an allen Wänden der Auswerferseite montiert. Die Stabilität des Werkzeuges wurde durch den Einbau von Stützkonstruktionen erhöht und die Auswerferereinrichtung überarbeitet. Diese Maßnahmen wurden von der Firma Krallmann Pilot Werkzeug GmbH umgesetzt.



**Abbildung 36: (a) Bauteildimensionen der längsstrukturierten, unteren Werkzeugkavität (Angaben in mm) und Lage der Werkzeuginnendrucksensoren (Kreis, bis 300 °C) zur Prozessüberwachung und Abgleich mit Simulationsergebnissen. (b) CAD-Modell des Probekörpers**

Es wurden drei neue Formplatten (1 x Düsenseite (DS), 2 x Auswerferseite (AS)) aus dem Werkzeugstahl 1.2083 (X40Cr14) beschafft. Dieser Werkzeugstahl besitzt im gehärteten Zustand eine geringe thermische Leitfähigkeit bei guter Korrosionsbeständigkeit, welche bei der Verarbeitung von PPS Beachtung finden muss. In die ebene Düsenseite, welche die von  $\varnothing = 8,55$  mm auf  $\varnothing = 12$  mm konisch zulaufende Angussbuchse enthält, wurden neben einem mittig zwischen den zwei Ölkreisläufen sitzenden Thermoelement Typ J (Temp1DS, HASCO Hasenclever GmbH + Co. KG Z1295/5/1,5x100) insgesamt acht Drucksensorbohrungen zur Prozessüberwachung des Werkzeugfüllprozesses und Abgleich mit Simulationsergebnissen mit Werkzeuginnendrucksensoren des Typs 6152 AB der Firma Kistler Instrumente AG, welche bis zu einer Werkzeugtemperatur von 300 °C verwendet werden können, eingebracht. Da jedoch nur ein

Drucksensor zur Verfügung stand, wurden die Bohrungen mittels Blindstopfen verschlossen. Ein Blindstopfen war dabei so ausgeführt, sodass ein weiteres, oberflächennahes (3 mm) Thermoelement eingebracht werden konnte (Temp2DS). Die Auswerferseite wurde anhand der Strömungsverhältnisse beim Spritzgießen einer BPHP entworfen (Flowfield). Dabei kann jedoch immer nur eine gleichgerichtete Stegausrichtung betrachtet werden (quer- bzw. längs). Es wurden Entlüftungen und an den Stegen Entformungsschrägen von  $5^\circ$  eingebracht. Die Plattendicke wurde hinsichtlich der variothermen Werkzeugtemperierung auf die Zielgröße von 1 mm reduziert. Die einschraubbaren Bandangüsse ermöglichen die Variation der Dicke ( $h=1/2/3$  mm) als auch die Füllung von zwei bzw. einer Kavität(en). Die Abmessungen des Prüfkörpers sind Abbildung 36 (a) zu entnehmen. Dort sind auch die möglichen Sensorpositionen eingezeichnet. Der Kreis symbolisiert die für den Einbau des Werkzeuginnendruckensors verwendete Bohrung. Einen plastischeren Eindruck kann durch das CAD-Modell des Prüfkörpers aus Abbildung 36 (b) gewonnen werden.



**Abbildung 37:** (a) Die wärmeisolierte Auswerferseite zeigt die Lamellenstruktur. In (b) wird die Position des Thermoelements (Temp3AS) anhand des CAD-Modells deutlich. (c) Die Düsen- und Schlauchanschlüsse mit den gefügten Schlauchanschlüssen und die Durchflussrichtung des Thermalöls zeigt Abbildung (c). Abbildung (d) gibt die Position des Thermoelements (Temp1DS) wieder.

In Abbildung 37 ist in (a) die zur strukturierten Prüfkörperseite gehörende Werkzeughälfte mit den Isolierungen und einem Angussverteiler, der es erlaubt, beide Kavitäten zu füllen, dargestellt.

Abbildung 37 (b) zeigt die Lage des Thermoelements in der Auswerferseite. Abbildung 37 (c) zeigt die isolierten Ganzmetallschläuche ( $\varnothing = 10 \text{ mm}$ ,  $l = 2,5 \text{ m}$  mit Überwurfmutter M18x1,5) der Firma Regloplas AG, welche mit konisch dichtenden Universaldichtkegeln an die an die Formplatte gefügten Anschlussnippel der ebenen Düsenseite mit Angussbuchse montiert sind. Die Durchflussrichtung der Temperierkanäle wird durch die Pfeile angezeigt. Hier beispielhaft für einen Vorlauf zum Heizen des Werkzeugs. Diese Verbindungen stellten sich bei den hohen Temperaturen als kritisch heraus, da es hier zur Rissbildung in den gefügten Anschlussnippeln kam. Eine Überarbeitung der Formplatten zum Austausch der Nippel geeigneter Härte musste zur Herbeiführung der notwendigen Dichtheit erfolgen. Dies hatte einen enormen Zeitverzug zur Folge. Im Anschluss konnte der Versuchsaufbau, welcher in Abbildung 38 schematisch dargestellt ist, in Betrieb genommen werden. Wie in Abbildung 39 dargestellt, wird ein Spritzgießzyklus gestartet, wenn die Steuerung der hydraulischen Spritzgießmaschine des Typs Arburg Allrounder 470 S 1100-400 35 das über die Messbox der Firma DEWETRON GmbH gesendete analoge Messrechner-Signal „oberer Werkzeugtemperaturgrenzwert“ empfängt. Zur Überprüfung des Vorliegens dieses Grenzwertes wird in dem Programm DASyLab V 10.00.03 der National Instruments Ireland Resources Ltd. das anhand des Thermoelements Typ J ermittelte Werkzeugtemperatur-Signal verwendet. Zur Minimierung der Verweilzeit des Materials im Plastifizierzylinder erfolgt die Dosierung für den anstehenden Zyklus direkt vor dem Einspritzen. Das über die Maschinensteuerung gesendete Statussignal „Start Einspritzen“ wird an den Messrechner gemeldet, welcher die Ventilstellung an der Ventilstation des Zweikreisöltemperiergerätes der Firma SINGLE Temperiertechnik GmbH auf „kalt“ stellt. Der Austausch des heißen durch das kalte Öl nimmt 4 s in Anspruch. In dieser Zeit ist der Einspritz- und Nachdruckvorgang, bei dem die verschiedenen Prozesssignale über die Maschinensteuerung

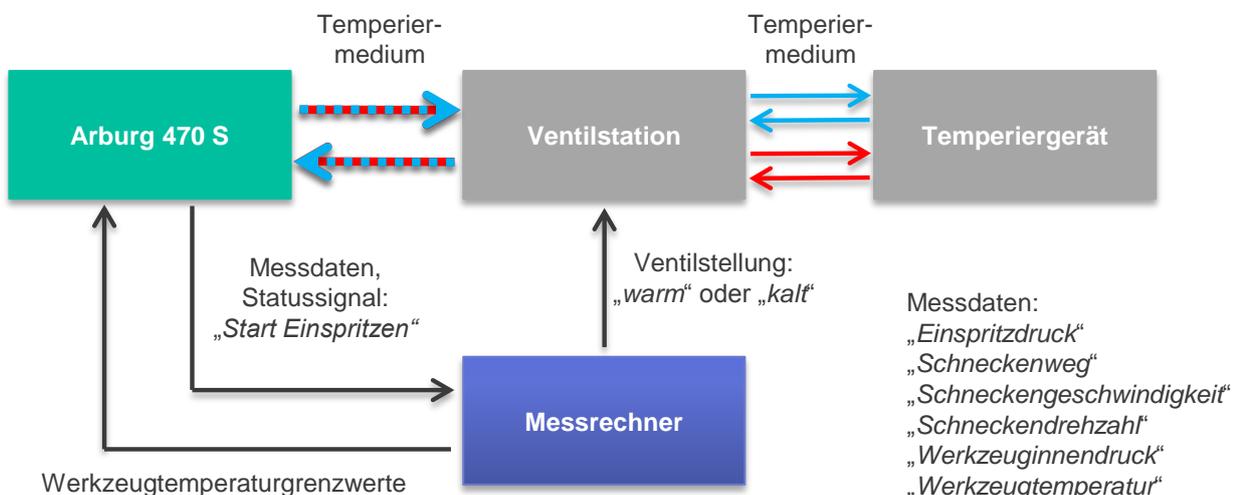
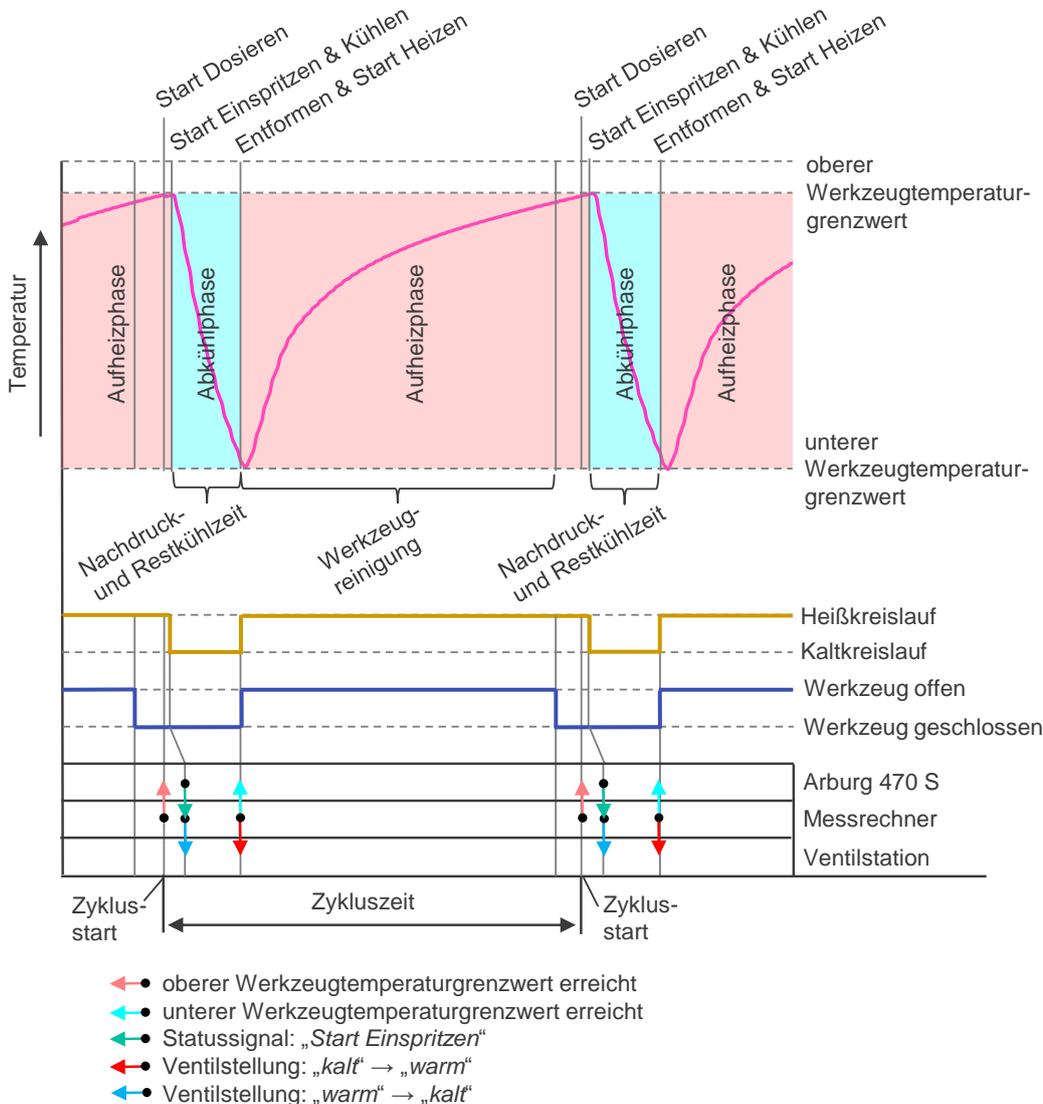


Abbildung 38: Versuchsaufbau zur Realisierung der variothermen Prozessführung

abgegriffen und über eine Messbox der Firma Geitmann GmbH in DASyLab aufgezeichnet werden, abgeschlossen. Das Werkzeug wird automatisch geöffnet, wenn über den Messrechner das Signal „unterer Werkzeugtemperaturgrenzwert“ gesendet wird. Damit einher geht die Schaltung der Ventile auf „warm“. Das Bauteil wird händisch entnommen. Der Ablauf beginnt von vorne.



**Abbildung 39: Ablauf des variothermen Spritzgießprozesses**

Die in Abbildung 40 gezeigte Thermografieaufnahme an der schwarz eingefärbten Düsenseite zeigt, dass es entlang der Umlenkungen der Temperierkanäle zur Ausbildung von Wärmepolstern kommt. In der unteren Werkzeugkavität sind diese nicht derart ausgeprägt vorhanden. Zwischen der am Öltemperierer eingestellten Ölvorlauftemperatur und der erreichten Werkzeugoberflächentemperaturen im Bereich der Werkzeugkavität liegt je nach Lage der Auswertungspunkte eine Temperaturdifferenz  $\Delta T_{max} = 48,7 \text{ °C}$  bzw.  $\Delta T_{min} = 23,2 \text{ °C}$  vor. Im Vergleich zum Thermoelement Temp2DS wird an der Oberfläche eine um  $10,5 \text{ °C}$  geringere Temperatur ermittelt. Damit liegen die Wärmeverluste zwischen Temperierer, Ventilstation und Werkzeug in einem annehmbaren und abschätzbaren Maßstab. Für die weiteren Versuche wird die Vorlauftemperatur jeweils um  $20 \text{ °C}$

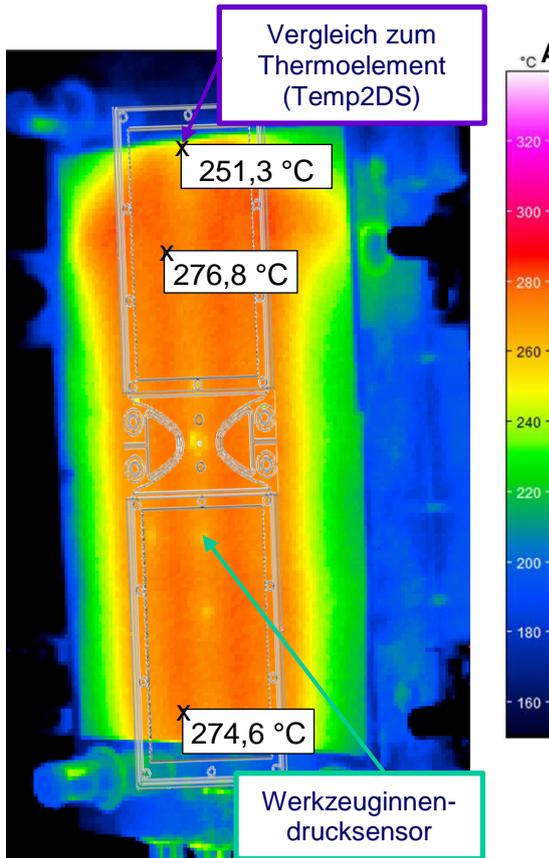


Abbildung 40: Die Thermografieaufnahme der düsenseitigen Werkzeughälfte beim Aufheizen lässt die U-förmigen Verläufe der Temperierkanäle und die Oberflächentemperatur bei einer Ölvorlauftemperatur von 300 °C erkennen.

höher gewählt als die gewünschte Formtemperatur. Da es trotz der thermischen Optimierung des Werkzeuges aufgrund der Unterschiede in den temperierten Stahlmassen zu unterschiedlichen Heiz- bzw. Kühlraten des Werkzeuges kommt, wie Abbildung 41 zeigt, wird der Werkzeugtemperaturgrenzwert abhängig von einem Thermoelement gemacht. Damit der eingebaute Werkzeuginnendrucksensor keinen Schaden nimmt, wurde das Thermoelement Temp2DS verwendet, der am besten der vorgegebenen Ölvorlauftemperatur folgt.

Trotz dieser hohen erreichbaren Werkzeugtemperaturen und der Überschreitung der Leistungsgrenze der Spritzgießmaschine für Standardanwendungen war es bei keiner Maschineneinstellung möglich (max. Einspritzdruck 2.500 bar) mit dem HT1 Ref. eine vollständig gefüllte Werkzeugkavität zu realisieren. Entgegen dem Projektziel wurden daraufhin auch Maßnahmen wie die Erhöhung der Plattendicke ergriffen. Diese brachten nur einen mäßigen Erfolg und führten auch immer noch nicht zur vollständigen Abformung der Werkzeugkavität. Infolgedessen war eine Analyse der Druckverbräuche, welche alleine durch das Material und die Maschine hervorgerufen werden, notwendig.

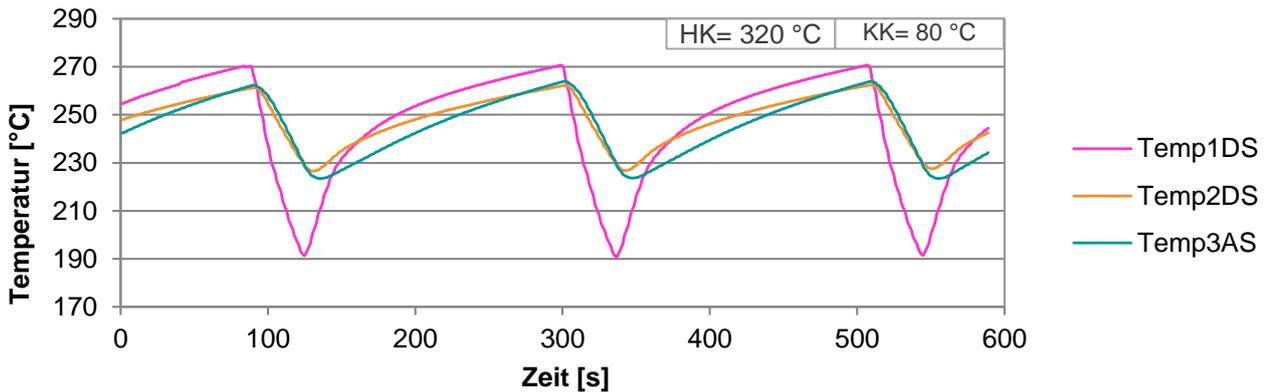


Abbildung 41 Temperaturverläufe der Thermoelemente während einer alternierenden Umschaltung zwischen den Vorlauftemperaturen des Heißkreises (320 °C) und Kaltkreises (80 °C) durch die Ventilstation

### 2.3.1 Druckverbrauch

Der Druckverbrauch, also der am Schneckenschaft gemessene Druck beim Ausspritzen der Schmelze aus dem Plastifizieraggregat in das offene Werkzeug, bei dem maximalen Einspritzvolumenstrom von 450 cm<sup>3</sup>/s ist in Abbildung 42 für verschiedenen Materialien bei den üblichen Verarbeitungstemperaturen dargestellt. Der absinkende Verlauf des Druckprofils ab dem Schneckenhubvolumen von 10 cm<sup>3</sup> ist auf die Nachdruckphaseneinstellung zurückzuführen und wird für die Betrachtung der Druckverbräuche vernachlässigt. Bei dem ungefüllten PP stellt sich ein Druckniveau von ~250 bar ein. Das bereits für den NT-Bereich etablierte Referenzmaterial (Gesamtfüllstoffanteil (Gew%) von Ruß und Grafit entspricht dem Gesamtfüllstoffanteil des Ruß-, Grafit- und Kohlefaseranteils des Referenz HT-Compounds) zeigt im Vergleich zum ungefüllten PP bereits eine deutliche Steigerung auf etwa 600 bar. Besonders auffällig ist jedoch der Anstieg des Druckes auf teilweise mehr als 1.600 bar bei Verarbeitung des HT-Compounds. Dieser enorme Anstieg wurde so nicht erwartet und verdeutlicht die Herausforderung des Spritzgießens dieser Materialien und erklärt, warum die Maschine(n) immer an ihre Leistungsgrenze stoßen. Da alleine für die translatorische Bewegung der Schmelze in Abhängigkeit von der Einspritzgeschwindigkeit

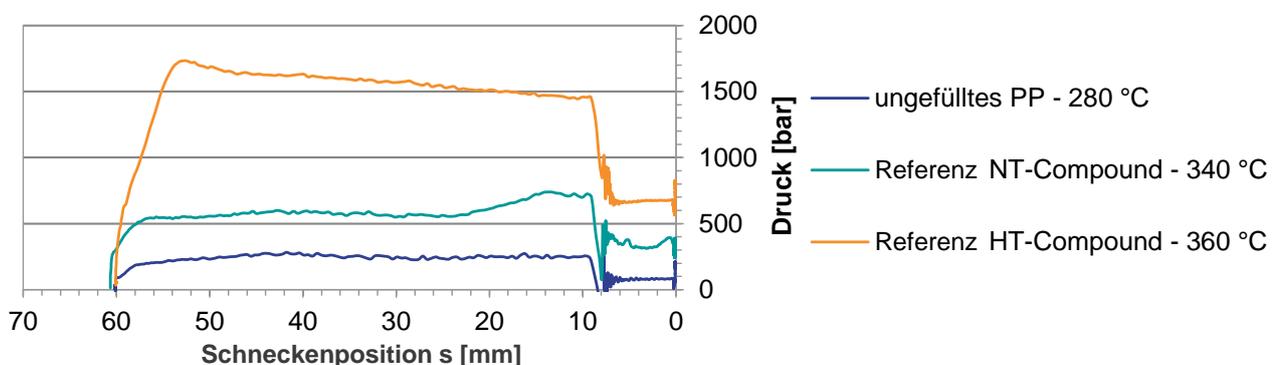


Abbildung 42: Vergleich der Druckprofile beim Ausspritzen der verwendeten Materialien bei einem eingestellten Einspritzvolumenstrom von 450 cm<sup>3</sup>/s

ein enorm hoher Druck benötigt wird, verbleiben für die Füllung der 1 mm dünnen Werkzeugkavität nur noch 1.000-1.500 bar.

Eine genauere Untersuchung der druckverbrauchenden Komponenten des Plastifizieraggregats (Plastifizieraggregat mit 3-Zonenschnecke und Rückstromsperre (P), offene Düse (Standard (S) und mit geringerem Öffnungswinkel (O)) und Düsenspitze (D)) und des Werkzeuges kann Abbildung 43 entnommen werden. Bei diesen Versuchen wurde bei verschiedenen Konstellationen, Einspritzvolumenströmen und Staudrücken der sich ergebende Druck beim Ausspritzen des HT1 Ref. und des HT2 ternär ermittelt. Durch den Wechsel der offenen Düse kann immerhin eine Verringerung des Druckverbrauches um 204 bar erreicht werden. Die Verringerung der Viskosität des HT2 ternär um 60 % spiegelt sich in derselben Relation auch im Druckverbrauch wider.

Weiterhin ist festzuhalten, dass bei der Verarbeitung dieser hochgefüllten Materialien der eingestellte Staudruck gezielt gewählt werden muss. Ist dieser zu gering gewählt (bspw. 0 bar, siehe unten), so wird der Schneckenorraum nicht vollständig mit Material gefüllt. Die Maschinensteuerung meldet zwar einen vollständig gefüllten Vorräum, anhand des Ausstoßes (Maße) und der Druckprofile (zwei Druckstöße) ist jedoch zu erkennen, dass dies nicht der Fall ist.

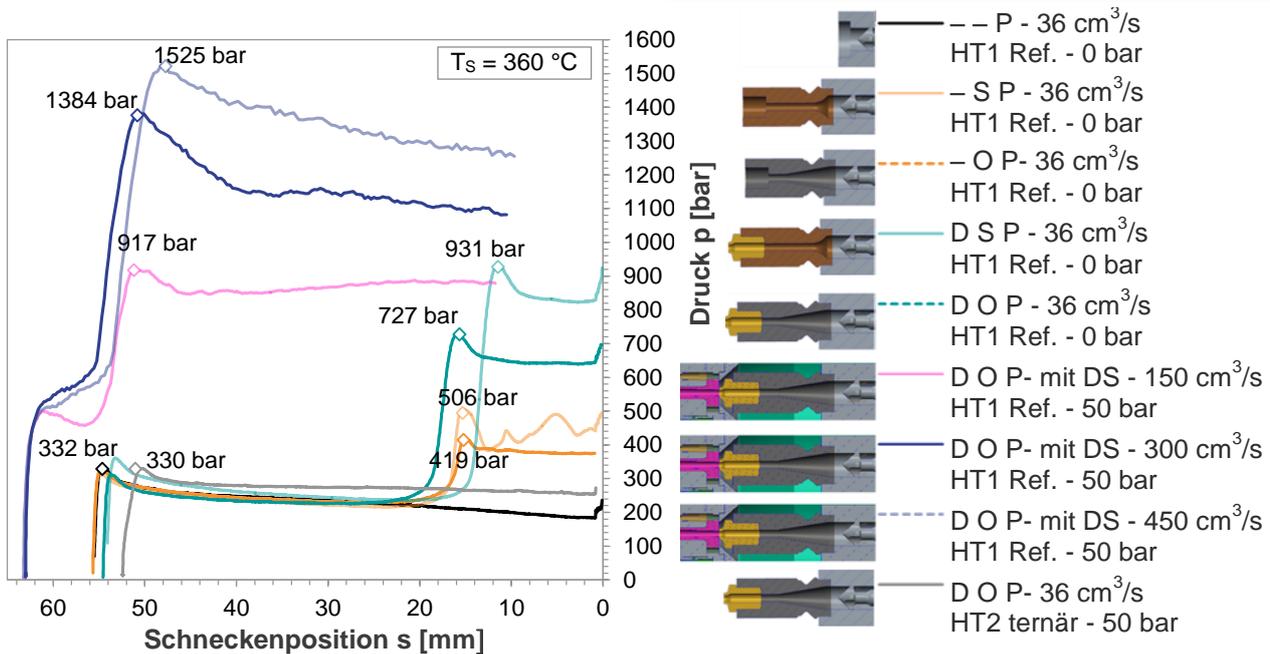


Abbildung 43: Konstruktive Gegebenheiten bei der Optimierung des Düsensystems und die daraus resultierenden Druckprofile der Leerspritz-Versuche

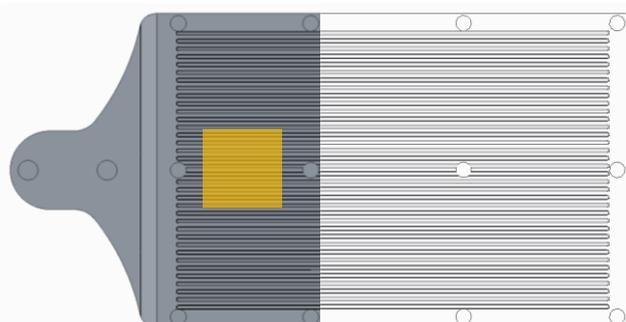
### 2.3.2 (Vollfaktorieller) Versuchsplan Probekörper

Nachdem die Vorversuche bereits gezeigt haben, dass eine vollständige Formteilfüllung mit dem HT1 Ref. nicht möglich ist, wurde das besser fließfähige HT2 ternär für die Erarbeitung eines Produktqualitätsmodells genutzt. Dieses Produktqualitätsmodell soll in der Lage sein, das Qualitätsmerkmal des flächenspezifischen Durchgangswiderstands orts aufgelöst vorherzusagen.

Um diese quantitative Vorhersage zu ermöglichen, werden im ersten Schritt den elektrischen Widerstand beeinflussende Prozessparameter untersucht. Hiervon können die Einflussfaktoren und deren Stärke über die multiple Regression in einen mathematischen Zusammenhang gebracht werden.

Da die Vorversuche gezeigt haben, dass die Verarbeitungstemperatur lediglich auf den oberen zulässigen Grenzwert reduziert werden konnte (340 °C), entfiel dieser Parameter bei der weiteren Untersuchung. Zur Quantifizierung der variothermen Prozessführung wurde der obere Werkzeugtemperaturgrenzwert (Einspritzphase) als wichtige Einflussgröße variiert. Aus den vorangegangenen Arbeiten war bekannt, dass die Einspritzgeschwindigkeit ebenfalls einen großen Einfluss auf die Ausbildung eines leitfähigen Netzwerkes besitzt.

Bei der höchstmöglichen Werkzeugtemperatur von etwa 330 °C war die vollständige Formteillfüllung (längsstrukturiert) mit dem HT2 ternär zwar möglich, aber eine saubere Entformung konnte nicht erzielt werden. Vielmehr haftete das Material an der ebenen Düsenseite oder/und es kam zum Abriss der Stege, welche in der auswerferseitigen Werkzeughälfte hängen blieben. Die Nutzung von Formentrennmittel, die Variation der Entformungstemperatur als auch ein nachträgliches Polieren der Werkzeugoberfläche konnte hier auch keine Verbesserung erzielen. Diese Schwierigkeiten bei der Entformung der Probekörper lagen bei geringeren oberen Werkzeugtemperaturgrenzwerten im geringeren Maße (manuelle, mechanische Werkzeugreinigung während der Heizphase notwendig) bis gar nicht vor. Dafür wurden die Formteile nicht vollständig abgeformt. Weiterhin konnte der Werkzeuginnendrucksensor, welcher Daten für den Vergleich der Simulationsergebnisse liefern soll, nur bei maximalen Werkzeugtemperaturen von 300 °C eingesetzt werden. Darüber hinaus beliefen sich die Zykluszeiten aufgrund der Werkzeugaufheizung auf etwa das gleiche Niveau wie das der Vorlaufemperatur auf etwa 20 Minuten. Als Kompromiss dieses Dilemmas konnten nur teilgefüllte Probekörper untersucht werden. Hinsichtlich der Bestimmung elektrischer Widerstände, für die eine Messfläche von 20 mm x 20 mm notwendig ist, wurde eine volumetrische Formteillfüllung von mindestens 35 % (Bestimmung des gefüllten Volumens über Bauteilgewicht und Dichte (1,8831g/cm<sup>3</sup>) zum Formteillvolumen von 13,882 cm<sup>3</sup>; siehe Abbildung 44) festgelegt und diese als zusätzliche Zielgröße betrachtet.



**Abbildung 44: Schematische Darstellung einer volumetrischen Formteillfüllung von 35 % mit einer Messfläche von (20 x 20) mm<sup>2</sup> am Flowfield des Formteils**

Prüfkörper mit einer volumetrischen Teilfüllung von 35 % konnten bei einem oberen Werkzeugtemperaturgrenzwert von mindestens 250 °C und bei Einspritzvolumenströmen von mindestens 100 cm<sup>3</sup>/s hergestellt werden. Die untere Grenze des oberen Werkzeugtemperaturgrenzwerts im Versuchsraum betrug somit 250 °C (Vorlauf des HK aufgrund der Werkzeugreinigung und homogener Temperaturverteilung jeweils 20 °C über dem Werkzeugtemperaturgrenzwert; hier also 270 °C) und 100 cm<sup>3</sup>/s für den Einspritzvolumenstrom. Die weiteren Versuchspunkte und die zugehörigen Einstellungen des vollfaktoriellen Versuchsplans und der Referenzpunkt zur isothermen Werkzeugtemperierung, bei der die notwendige volumetrische Teilfüllung zur Widerstandsmessung nicht erreicht werden konnte, und der Zentralpunkt sind Tabelle 2 zu entnehmen.

**Tabelle 2: 3<sup>2</sup>+2-Versuchsplan**

Nr.	Oberer Werkzeugtemperaturgrenzwert [°C]	Einspritzvolumenstrom [cm <sup>3</sup> /s]	Bemerkung
1	200	300	Referenzpunkt
2	280	100	vollfaktorieller Versuchsplan
3	280	200	
4	280	300	
5	250	100	
6	250	200	
7	250	300	
8	300	300	
9	300	200	
10	300	100	
11	265	200	Zentralpunkt

Da die Maschinensteuerung nicht in der Lage war den vorgegebenen Einspritzdruck von 2.400 bar einzuregulieren und nur eine wegabhängige Umschaltung möglich war, musste der Umschaltpunkt (Schneckenweg) für jeden Versuchspunkt anhand des ersten Zyklus bestimmt werden (indirekt hydraulikdruckabhängige Umschaltung, siehe Abbildung 45). Dies hat zur Folge, dass der Einfluss der Einspritzgeschwindigkeit nur bedingt abgebildet werden kann. Der Nachdruck wurde genutzt um den Werkzeuginnendruck von 2.500 bar (1 s) auf 500 bar (5 s) abzubauen. Entgegen der in der Literatur genannten Einfahrzeit von 10 bis 15 Spritzgießzyklen wurde aufgrund der langen Zykluszeiten durch die variotherme Prozessführung und der Werkzeugreinigung lediglich der Zyklus zur Bestimmung des Umschaltpunktes genutzt. Bei der Anzahl der Prüfkörper zur statistischen Absicherung der Versuchspunkte musste mit einer Anzahl von vier Prüfkörpern statt den ebenfalls empfohlenen 10-15 [Sc13, S. 178] abgewichen werden.

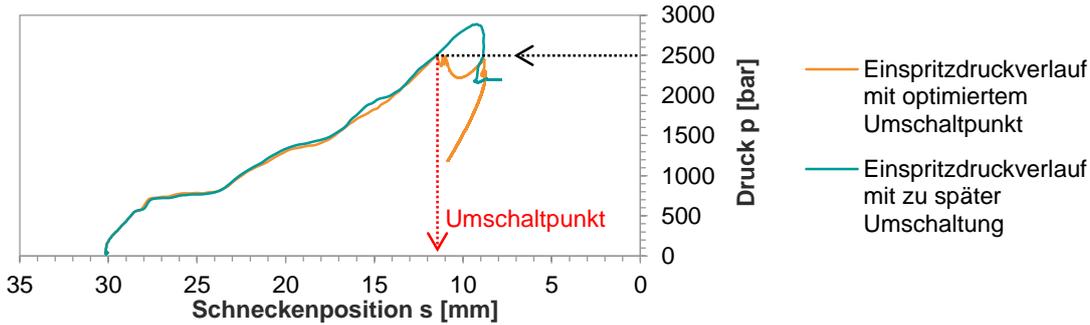


Abbildung 45: Veränderung des Einspritzdruckverlaufs bei unterschiedlicher Umschaltung und Nachdruckführung

### 2.3.3 Zykluszeit und Prozessdaten

Die starke Abhängigkeit der Zykluszeit von dem eingestellten oberen Werkzeugtemperaturgrenzwert kann Abbildung 46 als auch Abbildung 47 entnommen werden.

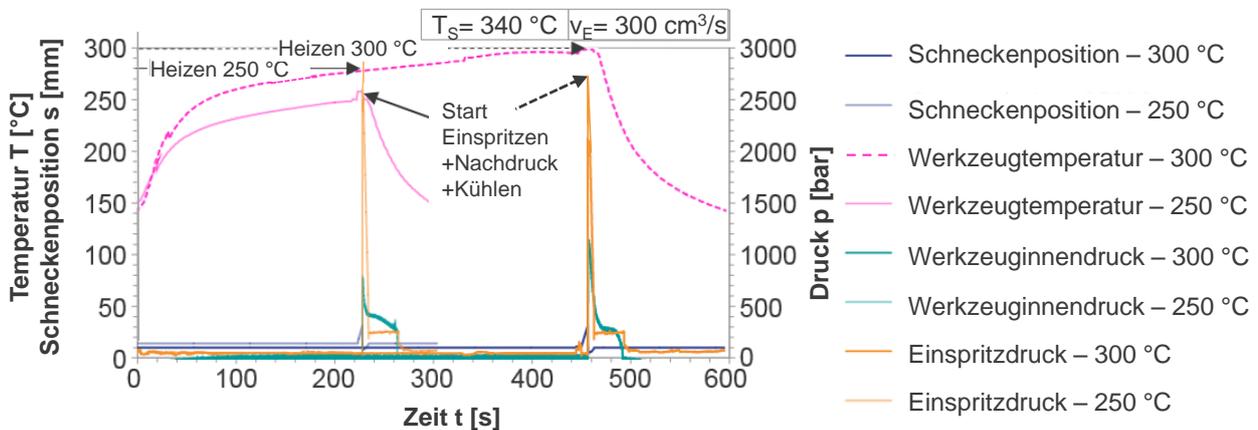


Abbildung 46: Der Vergleich von unterschiedlich eingestellten oberen Werkzeugtemperaturgrenzwerten zwischen 250 °C und 300 °C zeigt die Abhängigkeit der Zykluszeit von der Werkzeugtemperatur

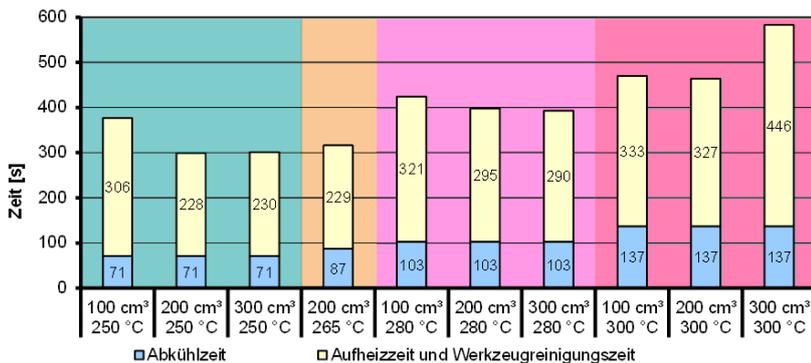


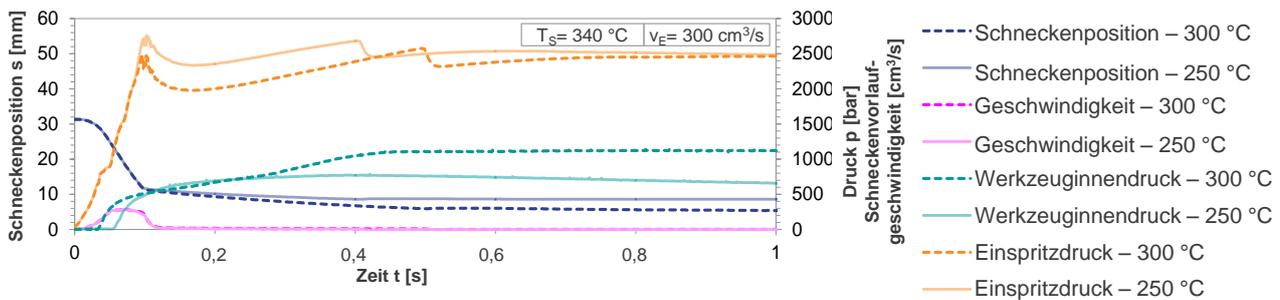
Abbildung 47: Abkühl- und Aufheizzeiten des 3<sup>2</sup>+2- Versuchsplans

In Abbildung 48 ist der Einfluss der Werkzeugtemperatur auf die Prozessdaten während der Einspritzphase und dem Beginn der Nachdruckphase bei einem eingestellten Einspritzvolumenstrom von 300 cm<sup>3</sup>/s dargestellt. Dabei sind die Einspritzdruck-, Schneckenweg- und Werkzeuginnendruckverläufe dargestellt. Wie bereits beschrieben, handelt es sich dabei um einen angussnahen Werkzeuginnendrucksensor, wodurch der zeitliche Druckverlauf im Werkzeug

punktuell erfasst werden konnte. Die Messdaten des Werkzeuginnendrucks geben dabei einen guten Einblick in den Formfüllvorgang und den temperaturabhängigen Druckverlust zwischen dem Schneckenorraum und der Kavität.

Werden die Ergebnisse der gemessenen volumetrischen Formteifüllungen (Abbildung 50) hinzugezogen so lässt sich erkennen, dass die Variation des oberen Werkzeugtemperaturgrenzwerts einen erheblichen Einfluss auf die Formteifüllung hat. Bei Beibehaltung des eingestellten Einspritzvolumenstroms und Erhöhung des oberen Werkzeugtemperaturgrenzwerts von 250 °C auf 300 °C ist eine Erhöhung des volumetrischen

Formteifüllens von ~17 % zu verzeichnen. Dabei ist hervorzuheben, dass die sich ergebende Einspritzdruckverläufe in Abbildung 48 nahezu identisch verlaufen. Es ist somit erkennbar, dass bei gleichen Einstellungen an der Einspritzachse (maximaler Einspritzdruck und Einspritzvolumenstrom) bei Anhebung der Werkzeugtemperatur eine Verlängerung des Fließwegs erzeugt werden kann.



**Abbildung 48: Einfluss der Werkzeugtemperatur auf die Prozessdaten während der Einspritzphase und dem Beginn der Nachdruckphase bei einem eingestellten Einspritzvolumenstrom von 300 cm<sup>3</sup>/s**

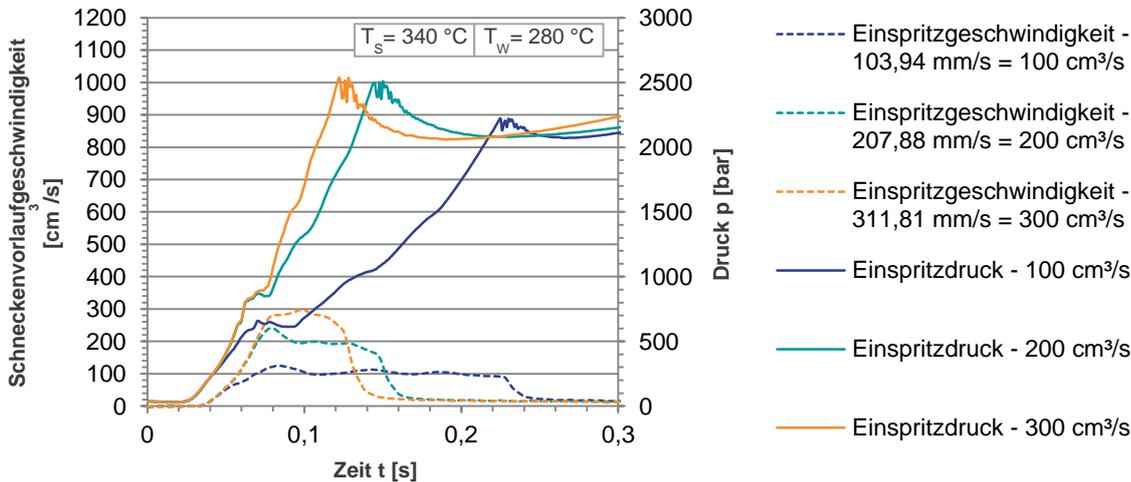
Weiterhin kann beobachtet werden, dass während der Füllphase keine Abhängigkeit hinsichtlich der Werkzeugtemperatur an den dargestellten Verläufen vorliegt. Die Füllphase findet dabei beim ersten großen Anstieg des Einspritzdrucks statt. Mit dem Umschaltkriterium ändert sich dieses Verhalten und die Kurven nehmen unterschiedliche Druckmaxima ein. Die Einspritzdruckverläufe während der Einregelung in die Nachdruckphase unterscheiden sich dabei qualitativ nicht. Der Einspritzdruckverlauf bei einem Werkzeugtemperaturgrenzwert von 250 °C erreicht dabei lediglich wenige 100 bar höhere Druckspitzen. Bei nahezu identischen Einspritzdruckverläufen zeigen die Werkzeuginnendruck- und Schneckenwegverläufe hingegen starke Unterschiede. Bei einem oberen Werkzeugtemperaturgrenzwert von 300 °C wird ein maximaler Werkzeuginnendruck von 1.139,54 bar erreicht und bei der Temperatur von 250 °C ein maximaler Werkzeuginnendruck von 787,49 bar. Weiterhin ist der Druckabfall des Werkzeuginnendrucks während der Nachdruckphase ausgeprägter bei dem oberen Werkzeugtemperaturgrenzwert von 250 °C. Anhand der Schneckenwegverläufe ist zu erkennen, dass während der Nachdruckphase bei höheren Werkzeugtemperaturen ein weiterer Schneckenweg erreicht wird. Die Wegdifferenz ist bis zum Ende der Nachdruckphase, in der die Schmelze im Schneckenorraum noch dekomprimiert,

vorhanden. Die Differenz zwischen Einspritz- und Werkzeuginnendruck ist ein Indiz für eine veränderte Druckübertragung zwischen dem Schneckenorraum und der Kavität. Durch die kleinere Druckdifferenz zwischen Einspritz- und Werkzeuginnendruck bzw. durch den höheren Werkzeuginnendruck bei einer Temperatur von 300 °C ist eine größere Druckübertragung zwischen dem Schneckenorraum und der Kavität erkennbar. Durch die höhere Werkzeugtemperatur, wodurch die Schmelze einer geringeren Abkühlrate aufgrund der geringeren Temperaturdifferenz zwischen Schmelze- und Werkzeugtemperatur unterliegt, bleibt die Schmelze somit länger fließfähig. Dadurch wird die Druckübertragung zwischen dem Schneckenorraum und der Kavität verbessert und führt zu höheren volumetrischen Formteillüllungen.

Bei den zuvor aufgestellten Aussagen muss jedoch Vorsicht geboten sein. Die Interpretationen konnten lediglich durch die vorhandenen Messsignale getroffen werden. Aufgrund des komplexen Materialverhaltens des verwendeten Compounds gestaltet es sich schwierig, mit den vorhandenen Messsignalen eindeutige Aussagen zu treffen. Es ist nicht möglich allein aus dem Schneckenweg- und Werkzeuginnendruckverlauf das vorherrschende Verhalten des verwendeten Compounds vollständig abzuleiten. Wie zuvor erwähnt, darf bspw. aufgrund von Kompressionseffekten oder einer Druckverfestigung der Schmelze nicht angenommen werden, dass bei einer Schneckenbewegung auch tatsächlich Schmelze in die Kavität verdrängt wird. Weiterhin darf auch nicht stets angenommen werden, dass aus einem höheren Werkzeuginnendruck ein Fließen der Schmelze abgeleitet werden kann. Beim Einspritzen sind unterschiedliche Siegelzeitpunkte der Schmelze zwischen der Fließfront und dem Angusskegel möglich. Besserer Aufschluss gibt ein Drucksensor im Schneckenorraum und ein zweiter angussfernerer Werkzeuginnendrucksensor. Durch diese Anordnung lassen sich die zeitliche Ausbreitung der Schmelzefront sowie die Druckverteilung und der zeitliche Druckverlauf im Werkzeug punktuell erfassen. Der Einsatz eines zweiten angussferneren Werkzeuginnendruckensors macht jedoch erst Sinn, wenn größere Fließweglängen, im Vergleich zu den hier erzielten Fließweglängen, erreicht werden.

In Abbildung 49 sind die Einspritzdruck- und Einspritzgeschwindigkeitsverläufe bei dem oberen Werkzeugtemperaturgrenzwert von 280 °C dargestellt. Es sei darauf hingewiesen, dass die Einspritzvolumenstromverläufe in Geschwindigkeit umgerechnet worden sind. Es ist zu erkennen, dass der Beginn der jeweiligen Einspritzdruck- und Einspritzgeschwindigkeitsverläufe gleich verlaufen. Weiterhin lässt sich beobachten, dass die eingestellte Einspritzgeschwindigkeit von 311,81 mm/s nicht erreicht wurde. Diese erreicht einen maximalen Wert von 297,48 mm/s, weil vorher die Druckgrenze von 2.500 bar erreicht wurde. Bei der eingestellten Einspritzgeschwindigkeit von 207,88 mm/s überschwingt die Schneckenvorlaufgeschwindigkeit zunächst bis auf 241,17 mm/s und wird dann solange auf den vorgegebenen Wert eingeregelt, bis die Druckgrenze erreicht wird. Die definierte Geschwindigkeit und das Drucklimit werden eingehalten, da die Maschine genügend Zeit zum Regeln hat. Bei der eingestellten Einspritzgeschwindigkeit von 103,94 mm/s überschwingt die Schneckenvorlaufgeschwindigkeit bis auf 124,73 mm/s und

regelt sich auf den vorgegebenen Wert. Dabei wird lediglich ein maximaler Einspritzdruck von 2.241 bar erreicht, weil vorher die Umschaltung auf Nachdruck erfolgte, da die ermittelte Wegmarke erreicht wurde. Aufgrund der Diskrepanzen durch die manuelle druckabhängige Umschaltung auf Nachdruck über eine ermittelte Wegmarke liegt der erreichte maximale Einspritzdruck von 2.241 bar im Bereich der Toleranz, welches äquivalent als Druckgrenze von 2.500 bar angesehen wird.



**Abbildung 49: Einfluss der Einspritzgeschwindigkeit auf die Einspritzdruck- und Einspritzgeschwindigkeitsverläufe bei dem oberen Werkzeugtemperaturgrenzwert von 280 °C**

Weiterhin ist der Zusammenhang zwischen Schneckenvorlaufgeschwindigkeit und Einspritzdruck erkennbar. Der während der Einspritzphase im Einspritzzylinder herrschende Hydraulikdruck ist nicht konstant, sondern steigt im Laufe des Spritzvorgangs an, welches an den Einspritzdruckverläufen erkennbar ist. Dies hat seine Ursache darin, dass zur Aufrechterhaltung des Fließvorgangs im Werkzeug mit zunehmender Werkzeugfüllung ein steigender Druck notwendig ist, um eine konstante Einspritzgeschwindigkeit aufrecht zu erhalten. Diesbezüglich ist an den jeweiligen Paarungen der Einspritzdruck- und Einspritzgeschwindigkeitsverläufe deutlich erkennbar, dass die gemessene Schneckenvorlaufgeschwindigkeit abfällt, sobald der Einspritzdruck den Bereich der Druckgrenze erreicht. Das Fließwegende liegt somit nahezu synchron mit dem Erreichen der Druckgrenze.

Insgesamt ist zu erkennen, dass die Einspritzgeschwindigkeitsverläufe ein Plateau und nicht lediglich einen Spitzenwert erreichen, sobald die Druckgrenze überschritten wird. Anhand der zeitlichen Länge der Geschwindigkeitsplateaus oder den Zeitpunkten beim Erreichen der Druckgrenzen lässt sich beobachten, dass kein linearer Zusammenhang zwischen Einspritzzeit und vorgegebener Einspritzgeschwindigkeit herrscht. Durch die Umstellung der Einspritzgeschwindigkeit von 311,81 mm/s auf 103,94 mm/s erfolgt nahezu eine Verdopplung der Einspritzzeit. Die Einspritzzeit bei einer vorgegebenen Einspritzgeschwindigkeit von 207,88 mm/s

liegt hingegen nahe der Einspritzzeit bei einer vorgegebenen Einspritzgeschwindigkeit von 311,81 mm/s.

Anhand der Geschwindigkeitsplateaus und der Einspritzdruckverläufen ist weiterhin zu erkennen, dass durch reduzierte Fließgeschwindigkeiten die Schmelze schonender und scherärmer in die Kavität fließt. Bei einer eingestellten Einspritzgeschwindigkeit von 103,94 mm/s ist ein langsamerer Anstieg des Einspritzdrucks gegenüber den anderen Einspritzdruckverläufen erkennbar. Werden nun die Ergebnisse der gemessenen volumetrischen Formteifüllungen (Abbildung 50) hinzugezogen, so lässt sich jedoch erkennen, dass die Variation der Einspritzgeschwindigkeit keinen Einfluss auf die Formteifüllung hat. Die Annahme, dass langsamere Einspritzgeschwindigkeiten, aufgrund des raschen Abkühlverhaltens der eingesetzten Compounds möglicherweise zu einer vorzeitigen Erstarrung führen können, lässt sich hier nicht beobachten. Aufgrund derselben erreichten Fließweglängen ist ein Dominieren der vorzeitigen Erstarrung bei geringen Einspritzgeschwindigkeiten nicht erkennbar. Die gleichen Fließweglängen sind dadurch zu begründen, dass die Druckgrenze der Spritzgießmaschine bei allen eingestellten Einspritzgeschwindigkeiten sehr schnell erreicht wird, bevor die Kavität vollständig gefüllt ist. Die Variation der Einspritzgeschwindigkeiten kann somit keinen Einfluss haben, da der verfügbare Druck bei allen Einstellungen im Versuchsplan derselbe ist. Wie zuvor beschrieben, wird erst ein Einfluss der Einspritzgeschwindigkeiten erkennbar sein, wenn unterschiedliche maximale Einspritzdrücke bei der Variation der Einspritzgeschwindigkeiten möglich sind. Dies ist durch eine höhere Druckgrenze und somit einer leistungsstärkeren Spritzgießmaschine oder einem fließfähigeren Compound möglich.

Es muss angemerkt werden, dass es sich bei den gemessenen Einspritzgeschwindigkeitsverläufen aus Abbildung 49 lediglich um die Schneckenvorlaufgeschwindigkeiten handeln und nicht um die tatsächlichen Volumenströmen der verdrängten Schmelze. Aufgrund von Kompressionseffekten der Schmelze darf nicht angenommen werden, dass die Schneckenvorlaufgeschwindigkeit und der

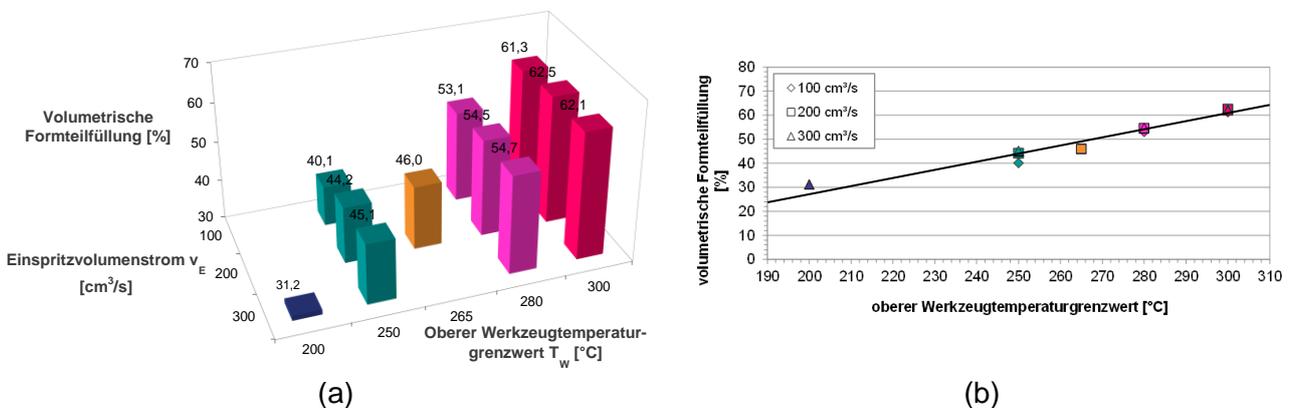


Abbildung 50: (a) Dreidimensionale bzw. (b) zweidimensionale Darstellung der volumetrischen Formteifüllungen der Prüfkörper in Abhängigkeit des eingesetzten Einspritzvolumenstroms und des oberen Werkzeugtemperaturgrenzwerts zeigen die lineare Abhängigkeit von der Werkzeugtemperatur

Volumenstrom der verdrängten Schmelze identisch sind. Um die zuvor getätigten Aussagen eines sanfteren Fließens etc. treffen zu können, muss eigentlich auch der Werkzeuginnendruckverlauf herangezogen werden. Da jedoch die Informationen der gemessenen volumetrischen Formteillüllungen vorhanden waren, war dies nicht notwendig.

### 2.3.4 Formteillüllung

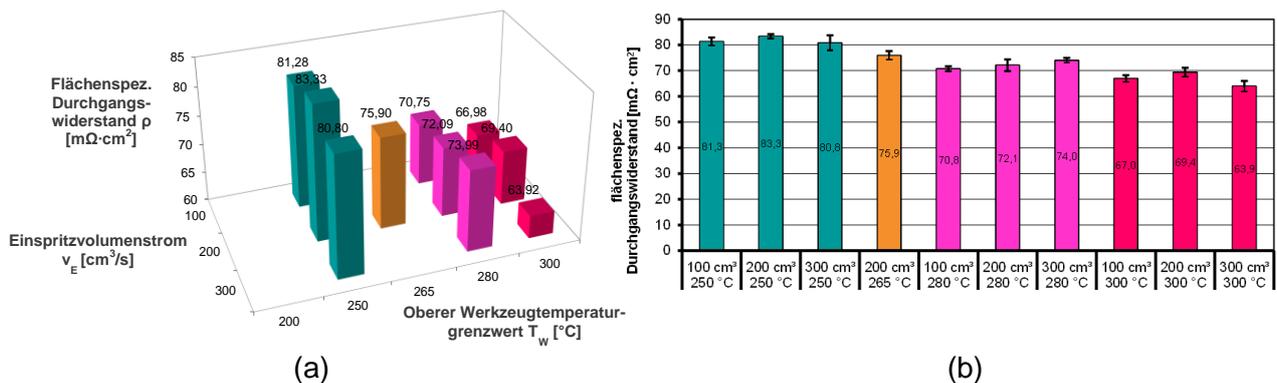
Aus Abbildung 50 (a) ist zu erkennen, dass der obere Werkzeugtemperaturgrenzwert gegenüber dem Einspritzvolumenstrom einen beträchtlichen Einfluss auf die volumetrische Formteillüllung hat. Werden nun die Ergebnisse zweidimensional über die volumetrische Formteillüllung und dem oberen Werkzeugtemperaturgrenzwert dargestellt (Abbildung 50 (b)), so werden diese Beobachtungen noch deutlicher. Es besteht ein nahezu linearer Zusammenhang zwischen dem oberen Werkzeugtemperaturgrenzwert und der gemessenen Formteillüllung. Durch die Erhöhung der Werkzeugtemperatur von 200 °C auf 300 °C lässt sich nahezu eine Verdoppelung der Formteillüllung erkennen. Eine variotherme Prozessführung erlaubt somit eine signifikante Vergrößerung des Fließwegs, da es bei geeigneten Werkzeugwandtemperaturen nicht zum Einfrieren der Randschichten bzw. einer Verzögerung der Ausbildung dieser kommt. Bei niedrigeren Werkzeugtemperaturen überwiegt der Erstarrungseffekt, welcher durch die gute Wärmeleitfähigkeit des verwendeten Compounds zusätzlich begünstigt wird. Weiterhin führt die frühzeitige Erstarrung der Randschicht zu einer Querschnittsverminderung und somit zu einem Fließhindernis durch die Randschicht.

### 2.3.5 Flächenspezifischer Durchgangswiderstand

In Abbildung 51 (a) sind die flächenspezifischen Durchgangswiderstände der behandelten und assemblierten Messproben bei variierten Prozessparametern dargestellt. Es zeigt sich von der Tendenz her ein ähnliches Verhalten zu den Ergebnissen der Formteillüllungen (Abbildung 50). Auf den ersten Blick ist wie auch bei der Formteillüllung ein Treppeneffekt erkennbar, welcher sich in umgekehrter Richtung ausprägt. Hier muss nochmal angemerkt werden, dass ein niedriger Widerstandswert bzw. aus dem Kehrwert ein hoher Leitfähigkeitswert prinzipiell besser ist. Die umgekehrte Treppenrichtung ist somit auf die Wahl der elektrischen Widerstände als Zielgröße zurückzuführen und zeigt somit dennoch tendenziell eine Verbesserung durch die variotherme Prozessführung.

In der einschlägigen Literatur zeigen Studien eine unterschiedlich beobachtete Abhängigkeit bzgl. der Einspritzgeschwindigkeit bei der Verarbeitung von PP-Compounds. Einerseits wird angeführt, dass im Spritzgießprozess niedrige Einspritzgeschwindigkeiten bevorzugt werden, um beispielhaft die Nanopartikel in der Schmelzmasse gleichmäßig zu verteilen und somit die elektrische Leitfähigkeit der Formteile zu erhöhen [CS+06, CC+08; Dö12, S. 17]. Andererseits wird angegeben, dass eine Steigerung der Einspritzgeschwindigkeit und damit der Material-

Schergeschwindigkeit während der Verarbeitung sich ebenso positiv auf die Widerstände auswirkt wie eine Erhöhung der Schmelzetemperatur [Kr08, S. 132]. Weiterhin ist eine Abhängigkeit der Einspritzgeschwindigkeit aufgrund der komplexen Strömungsverhältnisse bei strukturierten BPHP bzw. Prüfkörpern zu verzeichnen. Bei strukturierten Formteilen sind die Strömungsverhältnisse komplexer und die Schmelze muss durch enge Strömungsquerschnitte und Barrieren fließen. Besteht die Schmelze aus einem Gemisch, wie das verwendete PPS-Compound, kann es bei schroffen Richtungswechseln und hohen Scherraten sowie Scherspannungen zu einer lokalen Entmischung kommen. In diesem Fall findet eine Separation der Komponenten statt, sodass nur eine geringe Menge leitfähiger Füllstoffpartikel in die feinen Strukturen gelangen können. Dieser Effekt tritt in Abhängigkeit zur Einspritzgeschwindigkeit auf, woraus resultiert, dass hohe Einspritzgeschwindigkeiten den Separationseffekt verstärken und somit zu ansteigenden Materialwiderständen und somit zu ansteigenden Gesamtwiderständen führen [Dö12, S. 62]. Aus den Versuchsergebnissen dieses AP konnte dieser Effekt jedoch nicht beobachtet werden.



**Abbildung 51: (a) Dreidimensionale bzw. (b) zweidimensionale Darstellung der flächenspezifischen Durchgangswiderstände von behandelten (geschliffenen) und assemblierten Messproben in Abhängigkeit des eingestellten Einspritzvolumenstroms und des oberen Werkzeugtemperaturgrenzwerts**

Bei der Verwendung des PPS-Compounds in Abbildung 51 (a) zeigt sich keine sichtbare Abhängigkeit bzgl. der Schneckenvorlaufgeschwindigkeit. Es lässt sich somit eine ähnliche Tendenz wie bei der Formteillfüllung erkennen. Jedoch kann die Ursache durch die Begrenzung des Einspritzdrucks von 2.500 bar nicht analog auf die Zielgröße des elektrischen Widerstands übertragen werden. Die Annahme einer Abhängigkeit zwischen der Einspritzgeschwindigkeit und der Ausbildung von elektrisch leitfähigen Netzwerken kann somit nicht bestätigt werden. Dies gilt zumindest für die Bedingungen, die im Rahmen dieses AP vorherrschten.

Der positive Effekt durch höhere obere Werkzeugtemperaturgrenzwerte auf die elektrischen Eigenschaften ist dem der Formteillfüllung ähnlich. Aufgrund von höheren Werkzeugtemperaturen ergeben sich deutliche Abstufungen und zeigen dadurch einen sehr klaren Trend auf (Abbildung 51 (b)). Somit kann festgehalten werden, dass eine positive Wirkung auf die elektrische Leitfähigkeit bei Steigerung der Temperiermitteltemperatur festgestellt werden kann. Eindeutiges

Ergebnis waren hierbei stets geringere Durchgangswiderstände im Bereich hoher Werkzeugtemperaturen und damit bessere elektrische Leitwerte im Vergleich zum Bereich niedriger Werkzeugtemperaturen. Werden die Werte innerhalb einer Temperatureinstellung gemittelt so ergibt sich eine Verringerung von ~18,4 % des flächenspezifischen Durchgangswiderstandes zwischen dem oberen Werkzeugtemperaturgrenzwert von 250 °C auf 300 °C. Aus den Ergebnissen lässt sich somit schlussfolgern, dass während des Einspritzens eine höhere Beweglichkeit der leitfähigen Füllstoffe in der leichter fließenden Matrix besteht. Eine höhere Werkzeugtemperatur begünstigt somit die Morphologieausbildung, was eine bessere Leitfähigkeit zur Folge hat.

### 2.3.6 Vorhersagemodell der Produktqualität

Die in den dargestellten Ergebnissen und die im Rahmen der Versuche gemessenen Prozessdaten werden genutzt, um ein quantitatives Produktqualitätsmodell für das verwendete HT2 ternär zu entwickeln und anzuwenden. Diese modellbasierte Prognose der Produktqualität erlaubt die Prognose der elektrischen Widerstände und der volumetrischen Formteillfüllung in Abhängigkeit der Prozessbedingungen und -parameter. Über ein Qualitätsmodell werden somit aus Prozessgrößen Qualitätsmerkmale errechnet bzw. vorhergesagt. Dabei handelt es sich um eine analytische Methode, mit denen Produktmerkmale in Abhängigkeit von Prozessparametern in einem Modell abgebildet und analysiert werden können [Sc09].

Da jedoch die Prozessabläufe des Spritzgießzyklus mit den komplexen Wechselwirkungen nicht mit ausreichender Genauigkeit analytisch abzubilden sind, müssen andere Möglichkeiten zur Prozessabbildung genutzt werden. Alternativ zur physikalischen Beschreibung können empirische Ansätze zur Charakterisierung von Prozesszusammenhängen verwendet werden. Diese stellen den Zusammenhang zwischen Prozess und Qualitätsgrößen anhand von gemessenen Datensätzen des Produktionsprozesses dar. Im Gegensatz zu physikalischen Modellen werden dabei zunächst keine Informationen über physikalische Zusammenhänge benötigt. Erst bei der anschließenden Modellbildung fließt der notwendige Teil an Prozesswissen in den Prozess ein. Die Modellbildung bei empirischen Methoden erfolgt mittels mathematischer bzw. statistischer Verfahren [Sc09]. Im Rahmen dieses Projektes wird dabei auf das Verfahren der multiplen Regression zurückgegriffen [KI11, S. 189ff.]. In diesem konkreten Fall wird mit Hilfe der multiplen Regression der funktionelle Zusammenhang zwischen den volumetrischen Formteillfüllungen und den elektrischen Widerständen der Prüfkörper von den prozessabhängigen Einflussgrößen Werkzeugtemperatur und Einspritzvolumenstrom ermittelt.

Bei der multiplen Regressionsanalyse bzw. der multiplen linearen Regression wird die Abhängigkeit zwischen einer abhängigen Variablen und mehrerer (multivariater Fall) unabhängigen Variablen in einem funktionalen Zusammenhang dargestellt. Da nicht nur eine unabhängig Variable (univariater Fall), sondern stattdessen mehrere Variablen zur Vorhersage

benutzt werden, handelt es sich um eine multivariate Analyse. Im multiplen linearen Regressionsmodell wird die Quadratsumme der Residuen nach der Methode der kleinsten Quadrate minimiert [KI11, S. 189ff.].

Im Rahmen dieses Forschungsvorhabens wird für jede Zielgröße ein Regressionsmodell erstellt und bewertet. Es erfolgt somit eine Vorhersage jeweils für die volumetrische Formteilstückfüllung und den elektrischen Widerstand der Prüfkörper durch die Einstellung der Werkzeugtemperatur und dem Einspritzvolumenstrom. Es muss angemerkt werden, dass für das Regressionsmodell der volumetrischen Formteilstückfüllung ein zusätzlicher Versuchspunkt mit dem Referenzpunkt zur Verfügung stand und dadurch eine genauere Vorhersage erzeugt wurde.

### **Regressionsmodell der volumetrischen Formteilstückfüllung**

Mittels multipler Regression wurde folgende Gleichung für die volumetrische Formteilstückfüllung [%] aus den Werten in Abbildung 50 ermittelt:

$$y_F = -43,46089436 + 0,336823277 \cdot x_T + 0,016329154 \cdot x_V \quad \text{Gl. 1}$$

Es ist eine Linearkombination bzw. eine mathematische Funktion zur Vorhersage eines geschätzten Werts für die volumetrische Formteilstückfüllung  $y_F$  durch Werte der Einflussgrößen oberer Werkzeugtemperaturgrenzwert  $x_T$  [°C] und Einspritzvolumenstrom  $x_V$  [cm<sup>3</sup>/s] erkennbar. Die additive Konstante hat einen Wert von -43,46089436 und entspricht dem geschätzten Wert der volumetrischen Formteilstückfüllung, wenn beide Einflussgrößen den Wert 0 annehmen. Weiterhin sind die unstandardisierten Regressionsgewichte bzw. Regressionskoeffizienten zu erkennen. Die Koeffizienten 0,336823277 und 0,016329154 sind Gewichtszahlen. Sie geben an, mit welchem Gewicht der jeweilige Prädiktor in die Vorhersage eingeht. Die Regressionsgewichte werden bei einer Regression nach dem Kriterium der kleinsten Quadrate so geschätzt, dass sich mit der Linearkombination der Prädiktoren die höchste Korrelation zwischen den geschätzten und den beobachteten Werten ergibt [KI11, S. 189ff.].

Zur Beurteilung des Regressionsmodells wird das Bestimmtheitsmaß  $R^2$  herangezogen. Das Bestimmtheitsmaß ist ein Gütemaß der linearen Regression bzw. dient zur Beschreibung eines linearen Zusammenhangs. Es lässt sich leicht interpretieren als der Anteil der Varianz der abhängigen Variablen (erklärte Variable, endogene), der durch die unabhängigen Variablen (erklärende Variable, exogene) erklärt werden kann. Bei der Schätzung eines Regressionsmodells ist es somit eine Größe zur Kennzeichnung des Ausmaßes, mit welchem die Streuung der abhängigen Variable durch die unabhängigen Variablen erklärt wird. Das Bestimmtheitsmaß liegt immer zwischen 0 % (unbrauchbares Modell) und 100 % (perfekte Modellanpassung). Besitzt eine Regression ein Bestimmtheitsmaß nahe 1, bedeutet dies, dass die unabhängigen Variablen gut geeignet sind, die abhängige Variable vorherzusagen, und dass das Modell eine gute Anpassungsgüte ("good model fit") besitzt. Weiterhin lässt sich dadurch die vorhergesagte

Zielgröße vollständig durch das lineare Regressionsmodell erklären. Die Güte des Regressionsmodells ist demnach entscheidend durch die vorliegenden Ergebnisse der abhängigen Variablen [KI11]. Für das Regressionsmodell der volumetrischen Formteillfüllung wurde ein Bestimmtheitsmaß  $R^2$  von 0,9634 ermittelt. Somit lässt sich die volumetrische Formteillfüllung sehr gut prognostizieren.

Im vorliegenden Fall von zwei unabhängigen Variablen liegen die vorhergesagten Werte auf einer Ebene, die durch die Regressionskoeffizienten und sowie die Konstante beschrieben wird. Die mathematische Funktion des erstellten Regressionsmodells entspricht somit einer Ebenengleichung im kartesischen Koordinatensystem. Der gute Wert von 0,9634 des Bestimmtheitsmaßes  $R^2$  gibt damit nicht nur die Güte des ermittelten Regressionsmodells an. Vielmehr lässt sich damit auch zeigen, dass ein sehr linearer Zusammenhang zwischen den gemessenen Ergebnissen und den eingestellten Prozessparametern des  $3^2+2$ -Versuchsplans besteht.

### **Regressionsmodell der flächenspezifischen Durchgangswiderstände der assemblierten Messproben**

Zur Beurteilung des elektrischen Widerstandsverhaltens der assemblierten Messproben wird der flächenspezifische Durchgangswiderstand herangezogen. Mittels multipler Regression wurde folgende Gleichung für den flächenspezifischen Durchgangswiderstand aus den Werten in Abbildung 51 ermittelt:

$$y_W = 156,2470363 - 0,298597833 \cdot x_T - 0,000666667 \cdot x_V \quad \text{Gl. 2}$$

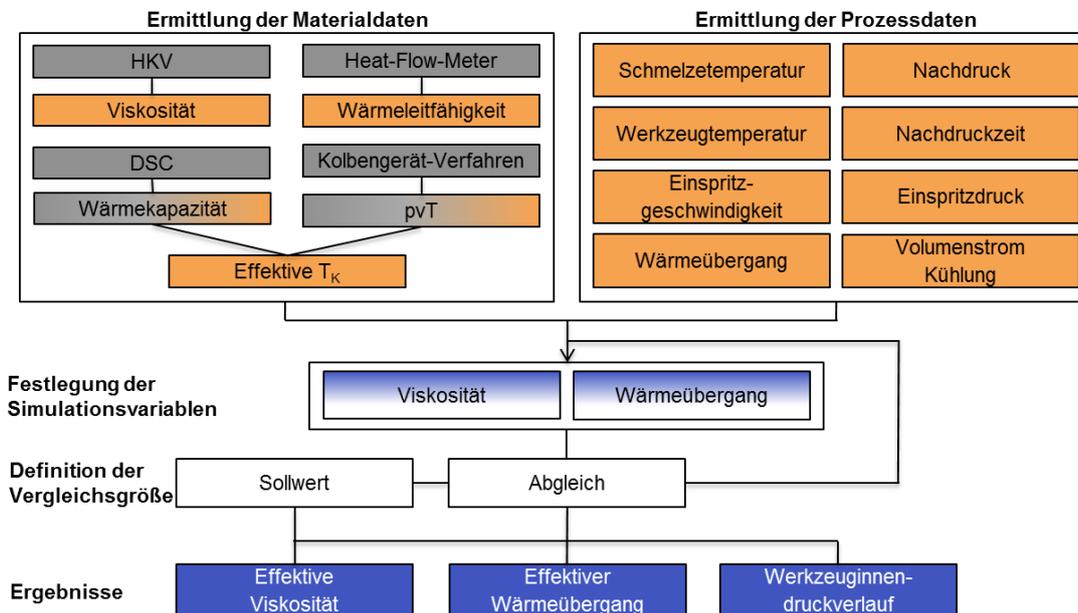
Analog zum Regressionsmodell der volumetrischen Formteillfüllung ergeben sich die additive Konstante und die unstandardisierten Regressionskoeffizienten zur Vorhersage eines geschätzten Werts des flächenspezifischen Durchgangswiderstandes  $y_W$  [ $\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ ]. Dabei wurde ein Bestimmtheitsmaß  $R^2$  von 0,9121 ermittelt. Somit lässt sich der flächenspezifische Durchgangswiderstand ebenfalls sehr gut prognostizieren. Die Interpretationen können demnach analog aus der volumetrischen Formteillfüllung entnommen werden.

Bei den zuvor vorgestellten Regressionskoeffizienten handelt es sich um unstandardisierte Regressionskoeffizienten. Sie sind damit maßstabsabhängig. Diese können dadurch hinsichtlich ihrer Bedeutung nicht innerhalb eines Regressionsmodells miteinander verglichen werden. Um dies jedoch zu ermöglichen, müssen die unstandardisierten Regressionskoeffizienten durch eine z-Standardisierung umgewandelt werden. Durch Multiplikation der unstandardisierten Regressionskoeffizienten mit dem Verhältnis der Standardabweichungen der jeweiligen unabhängigen Variablen und der abhängigen Variablen ergeben sich maßstabsunabhängige standardisierte Regressionskoeffizienten. Diese können innerhalb eines Regressionsmodells untereinander hinsichtlich ihrer Bedeutung verglichen werden, da sie sich auf

Standardabweichungseinheiten beziehen [KI11]. Eine Betrachtung der standardisierten Regressionskoeffizienten fand im Rahmen dieses AP nicht statt, da der ermittelte Zusammenhang an teilgefüllten Probekörpern nur an einer Position ermittelt wurde. Es ist davon auszugehen, dass die hier ermittelten und zur Quantifizierung der variothermen Temperierung dienenden Ergebnisse eben wegen der eingeschränkten Variationsmöglichkeit der Einspritzgeschwindigkeiten bzw. maximalen Einspritzdrücke auf vollständig gefüllte Formteile anzupassen sind. Weiterhin ist eine Erweiterung der Ansätze hinsichtlich weiterer Prozessparameter denkbar und sinnvoll.

### 2.3.7 Variotherme Spritzgießsimulation

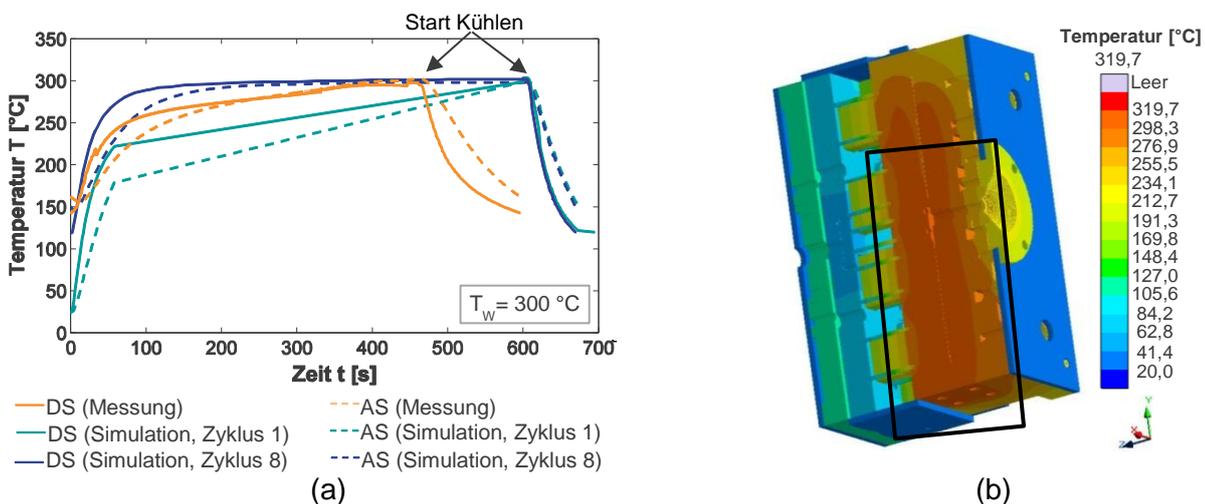
Die Spritzgießsimulation wurde für die (thermische) Werkzeugauslegungen genutzt. Dabei waren die Kenngrößen des Temperierers noch weitgehend unbekannt und das Materialverhalten konnte nur mit dem Materialmodell, welches auf Grundlage der Messergebnisse aus AP 2 (Abschnitt 2.2) aufgestellt wurde, durchgeführt werden. Aus dem Vorgängerprojekt als auch aus einem weiteren Projekt [Dö12] war jedoch bekannt, dass die Simulationsergebnisse eines derart hochgefüllten Compounds nicht ohne Anpassungen des Materialmodells an den Prozess (prozessskalibrierbares Materialmodell) der Realität entsprechen. Diese Kalibrierung des Materialmodells erfolgt dabei in einer Art „Reverse-Engineering“ an den realen Prozessdaten. Der schematische Ablauf kann Abbildung 52 entnommen werden.



**Abbildung 52: Schematischer Ablauf zur Erarbeitung eines prozesskalibrierbaren Materialmodells [nach Dö12].** Aufbauend auf den Stoffdaten (grau), die aus einer Annäherung an prozessrealistischen Messungen stammen, ergänzt durch Messdaten aus dem Prozess (grau/oranger Verlauf) wird im ersten Schritt das Materialmodell erstellt. Um die Ergebnisse der Spritzgießsimulation der gemessenen Zielgröße *angussnaher Werkzeuginnendruck* anzupassen, werden die Parameter Viskosität und Wärmeübergangskoeffizient im Materialmodell innerhalb definierter Grenzen variiert. Der Abgleich zwischen Simulations- und Versuchsergebnissen (blau bzw. orange) erfolgt anhand des Werkzeuginnendruckverlaufes.

Hierfür wurde zunächst das Geometriemodell des Probekörperwerkzeuges in die Simulationssoftware Sigmasoft der Firma Sigma Engineering GmbH als auch Moldex3D der Firma CoreTech Systems Co. überführt. Die Diskretisierung der Geometrie in ein Volumennetz erfolgte innerhalb der Simulationssoftware bzw. mit der Software Rhinoceros Version 5 SR5 von Robert McNeel & Associates. Aus vorangegangenen Untersuchungen ist bekannt, dass die Netzqualität einen erheblichen Einfluss auf die Simulationsergebnisse haben kann. Aus diesem Grund wurden mehrere Netze für die gleiche Geometrie erzeugt, um den Einfluss der Netzqualität auf die Simulationsergebnisse zu eliminieren (Konvergenzstudien). Genau wie beim realen Versuchswerkzeug wurde das Simulationsmodell mit Werkzeuginnendruckensensoren ausgestattet, welche den berechneten Verlauf der Werkzeuginnendrucke bzw. Temperaturen aufzeichnen. Die Position eines virtuellen Sensors entspricht dabei der im realen Werkzeug.

Bei der Kalibrierung ist eine wichtige Voraussetzung, dass die thermischen Bedingungen, denen im realen Prozess entsprechen. Wie Abbildung 53 (a) zu entnehmen ist, kann über die Anzahl der simulierten Zyklen auf den Temperaturverlauf Einfluss ausgeübt werden und damit am Prozess abgestimmt werden. Insgesamt kann mit einer festen Heizphase von 600 s davon ausgegangen werden, dass der obere Werkzeugtemperaturgrenzwert erreicht wird und die Temperaturverteilung innerhalb der unteren Werkzeugkavität homogen ist (Abbildung 53 (b)). Wie dieser Abbildung ebenfalls zu entnehmen ist, liegt die Temperatur am Anguss (Kaltkanal) unterhalb der Kristallisationstemperatur und kann ein vorzeitiges Einfrieren der Schmelzefront hervorrufen. Ebenso ist ersichtlich, dass auch in der Simulation die Düsenseite (DS) der Temperaturänderung besser folgen kann.

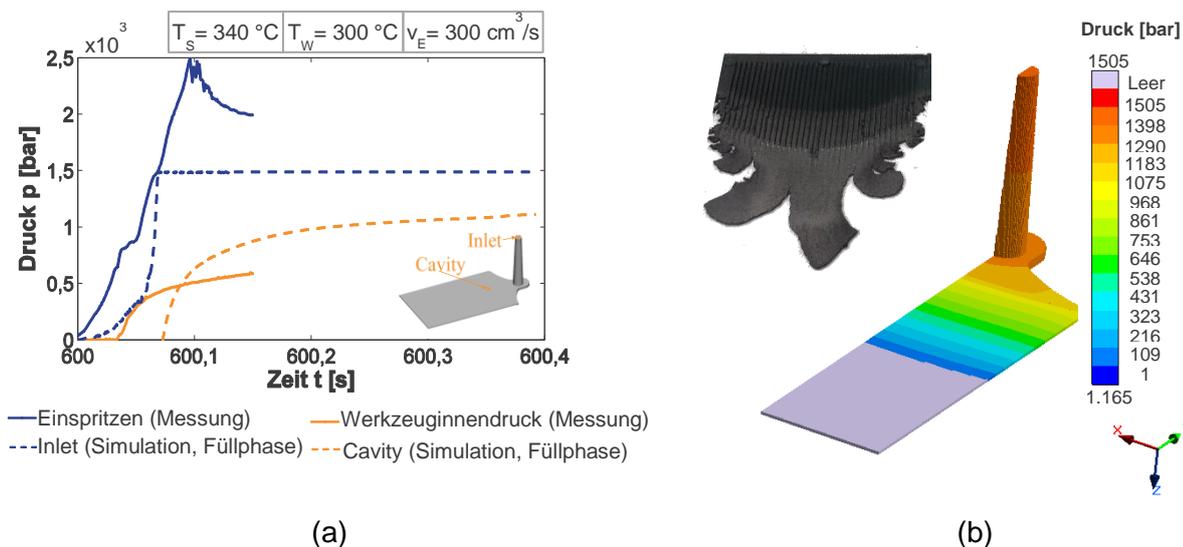


**Abbildung 53: (a) Der Aufheizprozess der Düsen- und Auswerferseite kann durch die Simulation vorhergesagt werden. Die Düsenseite erreicht den oberen Werkzeugtemperaturgrenz wert aufgrund einer geringeren Stahlmasse etwas schneller. (b) Nach acht Zyklen (jeweils heizen mit  $320^{\circ}\text{C}$  heißem Öl für 600 s) zeigt die errechnete Temperaturverteilung, dass die Werkzeughälften im Bereich der unteren Kavität gleichmäßig aufgeheizt werden.**

Die Simulationsergebnisse zeigen eine ausgeprägte Abhängigkeit der Formteifüllung von der Schmelzetemperatur und dem Wärmeübergangskoeffizienten. Eine Variation der

Werkzeugtemperatur zeigt hingegen nur einen geringen Effekt auf die Zykluszeiten. Wie die Ergebnisse in Abbildung 54 verdeutlichen, ist die Simulation nicht in der Lage den vorgegebenen Einspritzdruckverlauf, trotz Vorgabe des gemessenen Einspritzvolumenstroms, zu reproduzieren. Hinsichtlich der Ergebnisse der Druckverluste (siehe 2.3.1) wurde auch eine Variation bzw. Herabsetzung des maximalen Einspritzdrucks hinter der Düsenspitze vorgenommen (hier 1.500 bar). Die berechnete Formteillfüllung zu dem zugehörigen Zeitschritt entspricht zwar bedingt der gemessenen (siehe Abbildung 54 (b)), jedoch stimmt der Verlauf hier nicht überein. Zusätzlich wird die Simulation nicht vorzeitig abgebrochen, sondern stattdessen eine vollständige Formteillfüllung durch eine über die tatsächliche Füllphase (0,121 s) hinausgehende verlängerte Füllphase (0,4 s) trotz Kalibrierung vorhergesagt.

Da eine zufriedenstellende Abbildung des Materialverhaltens nicht erreicht werden konnte, ist auf die komplexe Wechselwirkung zwischen Matrixmaterial und Füllstoffen zurückzuführen. Das erstellte Materialmodell als auch die Simulation sind nicht in der Lage alle Materialeigenschaften druckabhängig darzustellen. Auch aufgrund der generellen Schwierigkeiten mit diesen hochgefüllten Materialien (Kavität nur teilweise gefüllt) ist es bisher nicht gelungen, alle unbekanntenen Größen in einem Parameter wie dem Wärmeübergangskoeffizienten zusammenfassend darzustellen. Die Vorhersage des charakteristischen Fließens der Schmelze und das Aufreißen der Schmelzefront kann ebenfalls nicht durch die Simulation abgebildet werden. Diese Tatsachen führten dazu, dass eine Vorhersage des elektrischen Widerstands in Abhängigkeit des Werkzeuginnendrucks bzw. Werkzeuginnendruckdifferenzen mit dem aufgestellten Vorhersagemodell der Produktqualität nicht erfolgreich umgesetzt werden konnte.



**Abbildung 54:** (a) Der Vergleich der simulierten Drücke am Anguss (Inlet) und in der Kavität (Cavity) mit den gemessenen Einspritz- und Werkzeuginnendrücken zeigt den Unterschied zwischen Simulation und Messung. (b) Die simulierte Werkzeugfüllung nach 0,119 s entspricht 65 %. Der Prüfkörper ist allerdings zu 70 % nach der Einspritz- und Nachdruckphase ausgebildet. Weiterhin kann der große Druckunterschied abgelesen werden.

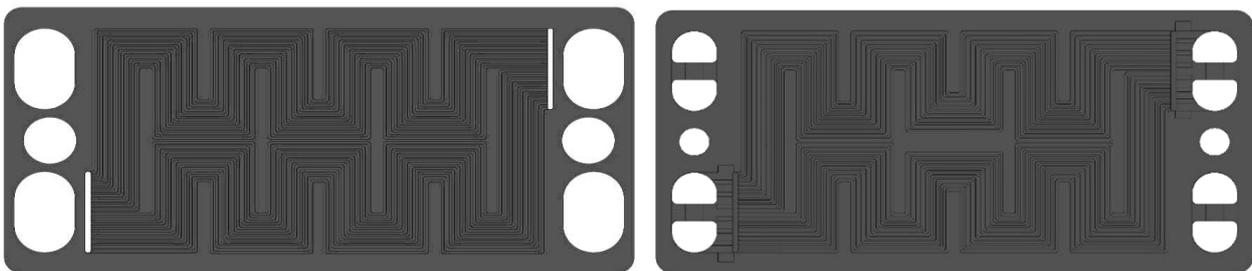
## 2.4 Arbeitspaket 4: Auslegung Bipolarplatte und Formeinsätze (ZBT)

Im Rahmen des vierten AP mussten die BPP und dazugehörige Formeinsätze konstruiert werden. Die Arbeiten erstreckten sich aber über ein viel größeres Feld. Neben den BPP musste ein komplettes Stacksystem mit Temperierung entwickelt werden. Angefangen von der Auslegung der MEA, bei der einzig die aktive Fläche auf ein Standardmaß von 163 cm<sup>2</sup> festgelegt wurde, über das Design der Dichtungen und der Temperierung bis hin zur Entwicklung der Endplattenbaugruppe mit mechanischer Verspannung, Medienanschlüssen und Stromabnahmeelementen.

### 2.4.1 Entwicklung Bipolarplatten und Stack

Bereits in der Konzeptfindung fiel die Entscheidung auf ein Stackkonzept, bei dem nur jede 2. Bis 4. Zelle temperiert wird, sodass zwei verschiedene Sorten von BPP erforderlich werden: Zum einen dünne einteilige BPP mit beidseitigen Flowfields und zum anderen dickere zweiteilige BPP aus BPHP mit identischem Flowfield auf der einen und Kühlstruktur auf der anderen Seite. Vorteil dieses Konzeptes ist, dass zwei geometrisch sehr unterschiedliche BPP spritzgießtechnisch hergestellt werden müssen und somit jeweils von einem großen Erkenntnisgewinn auszugehen ist. Ein weiterer Vorteil ist, dass das Kühlmedium durch eingelegte Rohrwendeln vom Rest des Aufbaus (Prozessgase und MEA) getrennt ist und es somit nicht zu kühlmittelebedingten Kontaminationen kommen kann. Zudem sind die Durchgangswiderstände einer einteiligen BPP mangels Trennebene sehr viel geringer als bei der zweiteiligen Variante.

Nachfolgend zeigt Abbildung 55 die ersten beiden Entwürfe der Flowfieldseite mit zunächst verhältnismäßig großen Manifolds und großflächigen Totbereichen innerhalb des Flowfields zur Unterbringung von Auswerferstiften im Spritzgießwerkzeug.

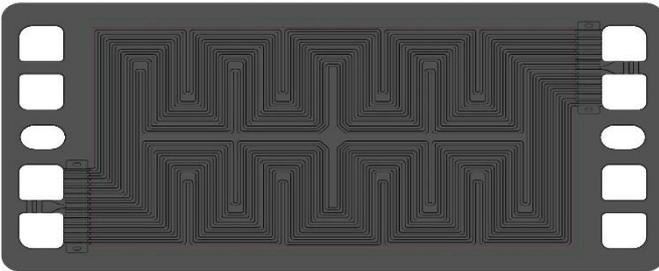


**Abbildung 55: 1. und 2. Entwurf der Flowfieldseiten beider Bipolarplatten**

Die Entwicklung des Flowfields geschah unter dem Aspekt der Reformatgastauglichkeit und vor allem der Spritzgießtauglichkeit unter Verwendung eines mittigen Angusses. Diese Wahl sorgt zum einen für möglichst kurze Fließweglängen und ist zum anderen durch das kostenfrei als vAW zur Verfügung gestellte Spritzgießwerkzeug der Firma Fischer eco solutions festgelegt. Zur weiteren Eingrenzung wurde ein Screening gängiger Flowfielddesigns durchgeführt. Disqualifiziert wurden alle Designs, welche nicht in beiden Achsen im Zentrum der Platte teilbar sind, wie Straight- und einsträngige Mäanderflowfields, weil dies für eine zentrale Einspritzung notwendig ist. Nach

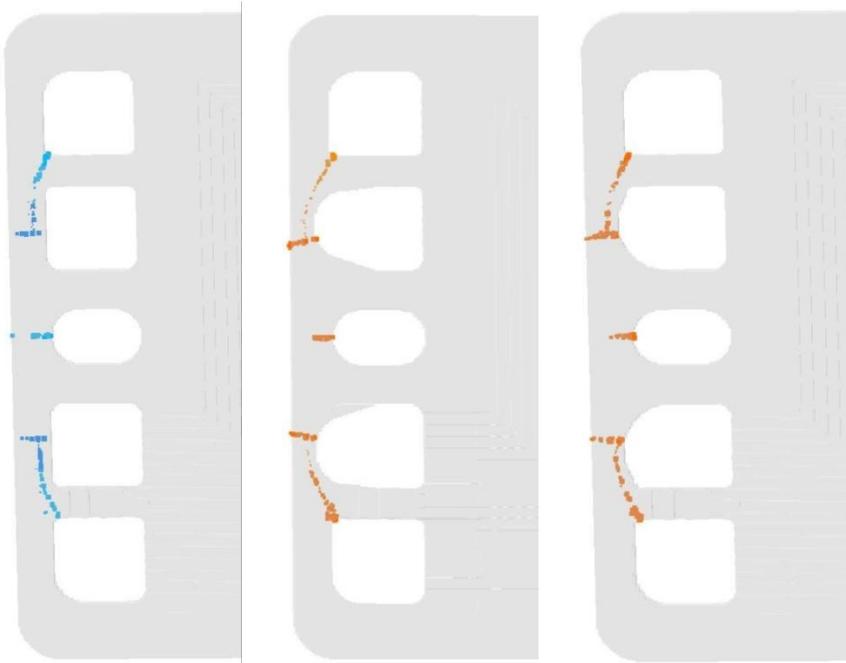
[BS+11] hat sich ein zeiteiliges Mäanderflowfield für großflächige HT-PEM-BZ simulatorisch und experimentell als gut geeignet erwiesen. [BS+13] zeigt darüber hinaus die Reformattauglichkeit des gewählten Flowfield- und auch Stackdesigns.

Die Abstimmung der weiteren Details der Flowfieldseite geschah parallel zur Entwicklung der dazugehörigen Formeinsätze, deren Kühlstruktur sowie simulativer Optimierungen, weil die jeweiligen Geometrien eng miteinander verknüpft sind. Abbildung 56 zeigt das finale Design der Flowfieldseite mit eingezeichneter aktiver und GDL-Fläche. Hervorzuheben ist die gegenüber den ersten Entwürfen optimierte aktive Fläche durch Verkleinerung großer unstrukturierter Flächen. Dennoch konnte eine große Anzahl an Auswerferstiften, insbesondere am Ende von Stegen im Flowfield platziert werden (siehe dazu auch die nachfolgende Auslegung der Formeinsätze) sowie eine kleine zentrale unstrukturierte Fläche als Angussbereich.



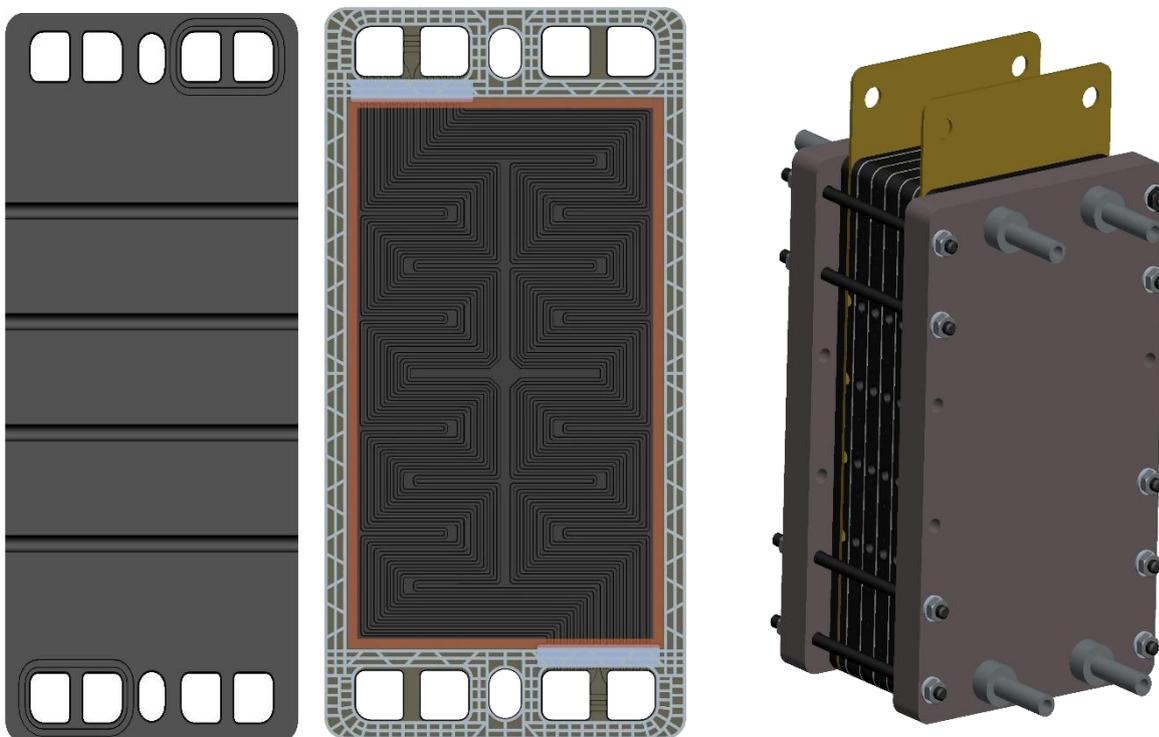
**Abbildung 56: Finales Design der Flowfieldseite der beiden Bipolarplatten**

Vor Abschluss des finalen Designs wurden vom IPE Spritzgießsimulationen der vollständigen BPP und Geometrievariationen des Manifoldbereichs durchgeführt, um die Lage von Bindenähten zu ermitteln und ggf. zu optimieren (Abbildung 57). Die Untersuchung ergab, dass die Variation nicht wesentlich von einer Änderung der Geometrie abhängig ist. Somit konnten die ursprünglich definierten Geometrien beibehalten werden. Insgesamt wurde die Bipolarplatte in mehreren Iterationsschleifen optimiert. Für das finale Design wurden Spritzguß-BPP übliche Entformungsschrägen und -verrundungen in der Detailkonstruktion vorgesehen.



**Abbildung 57: Spritzgießsimulationen zur Ermittlung der Lage von Bindenähten variierter Portbereiche**

Abbildung 58 zeigt den weiteren Fortgang der Stackentwicklung mit der Entwicklung der temperierbaren BPHP, den Dichtungen und Einlegern sowie dem kompletten Stackdesign mit Endplattenensemble inklusive Verspannung, Medienversorgung und Stromabgriffen.



**Abbildung 58: Temperierte Bipolar-Halbplatte, BPP mit Dichtung und Stackdesign mit Endplattenensemble im CAD**

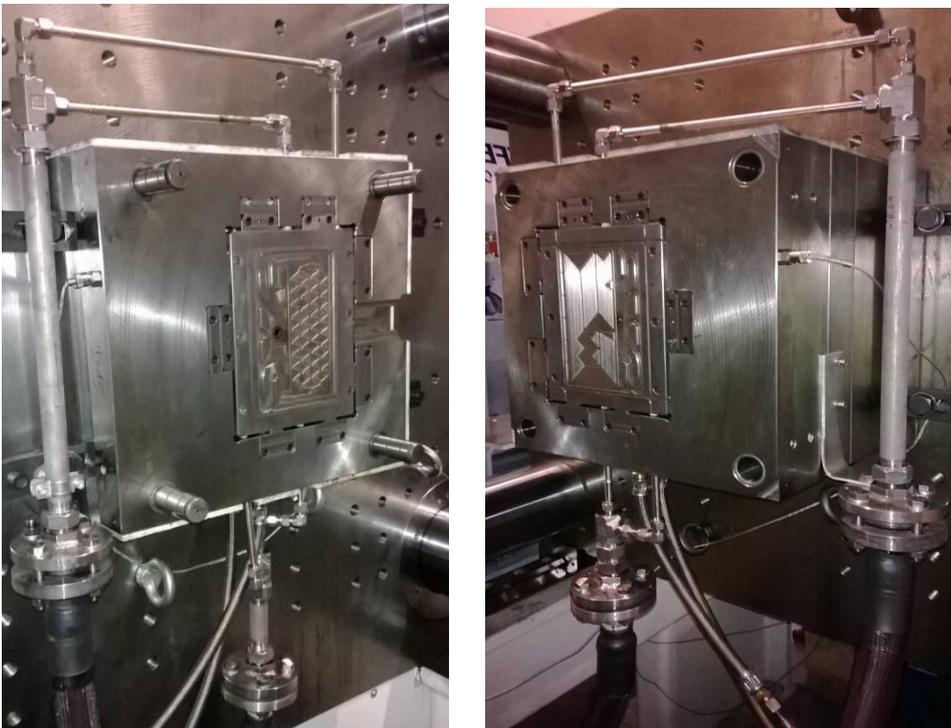
Die temperierbare BPHP wurde so designed, dass eine Rohrwendel von 5 mm Durchmesser mit außen liegenden Biegungen zwischen zwei BPHP positioniert werden kann. Darüber hinaus wurden Dichtelemente für O-Ringe vorgesehen, um gegen die Prozessgase abzudichten.

Flowfieldseitig wurde eine lasergeschnittene Multikammer-Dichtung aus FKM vorgesehen, welche die Kräfte homogen verteilt.

Das Stackdesign sieht eine konventionelle Verspannung mit HT geeigneten Zugankern und Federelementen vor. Die metallische Endplatte wurde mechanisch überdimensioniert, um eine homogene Anpressung über die gesamte Fläche zu gewährleisten. Für den Übergang zwischen den runden Medienanschlüssen und den geteilten Ports der Bipolarplatte sorgen die geometrisch aufwändigen Medienhülsen, deren Innendurchmesser je nach Stackgröße skaliert werden können. Für den Laborbetrieb mit geringer Zellanzahl wurden entsprechend geringe Querschnitte gewählt.

### 2.4.2 Vorversuche variotherm Spritzgießen

Vor der Umsetzung des Designs in eine Spritzgießform wurde die Chance wahrgenommen Spritzgießversuche mit einem vorhandenen Werkzeug durchzuführen, um Erkenntnisse für die Auslegung der Formeinsätze und der Peripherie zu erhalten. Die Bipolarplatten dieses Spritzgießwerkzeugs (Abbildung 59) verfügen über eine aktive Fläche von 150 cm<sup>2</sup>, einen Kaltkanalanguss auf der Platte und rückseitig mit Stahl geringer Wärmeleitfähigkeit „isolierte“ Formeinsätze.



**Abbildung 59: Bipolarplatten-Spritzgießwerkzeug für dynamisch temperierte Vorversuche**

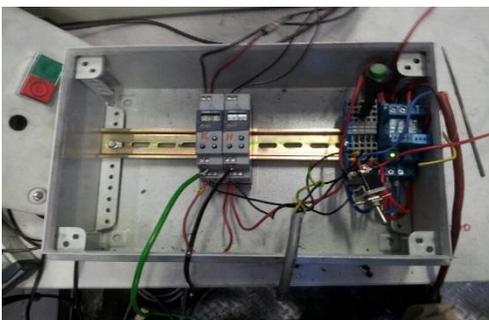
Da die Auslegung dieser Formeinsätze auf NT-PEM-BZ fokussiert war konnten die Formeinsätze nicht über 220 °C hinaus temperiert werden. Trotzdem sollten auch die Versuche mit PP basierendem

NT-Compound wichtige Erkenntnisse für die Auslegung der neuen Formeinsätze liefern. Durch die variotherme Betriebsweise konnten die maximalen Einspritzdrücke bei Absenkung der Massetemperaturen um 50 °C um 300 bar gesenkt werden. Damit war noch kein Standardmaschinenniveau erreicht, aber eine sehr materialschonende Verarbeitung bei reduzierten Einspritzdrücken weist in die richtige Richtung. Wie beim isothermen Prozess konnten jedoch die Risse in der Nähe des Angusses und in Portbereichen nicht verhindert werden (Abbildung 60, links). Als ursächlich wurden einige Unzulänglichkeiten des Werkzeugs angesehen, unter anderem die nicht als ideal anzusehende Temperierung der Formeinsätze (Abbildung 60, rechts), welche aufgrund der Mäandrierung nur geringe Ölmengen durchlässt und wegen des Angussbereichs eine inhomogene Temperaturverteilung aufweist.



**Abbildung 60: Risse im Portbereich der Versuchplatte und Thermografieaufnahme des Werkzeugs**

Für die Steuerung des variothermen Prozesses sind Signale zur und von der Spritzgießmaschine und eine temperaturabhängige Steuerung erforderlich. Aufgrund der nicht aktuellsten Maschinensteuerung MC 4 von KraussMaffei ergeben sich Nachteile für den variothermen Prozess. Insbesondere ist es nicht möglich, erst nach dem Auswerfen und Aufheizen neues Material aufzudosieren, was im Sinne der Materialschonung sehr sinnvoll wäre. Für den Versuchsbetrieb wurde dennoch eine Relaischaltung aufgebaut und im Betrieb erprobt (Abbildung 61).



**Abbildung 61: Relaischaltung für die Steuerung des variothermen Prozesses**

Nachteilig erweist sich in diesem ersten Versuchsaufbau die Abstimmung von Signalzeiten auf den jeweiligen Prozess, sodass bei Änderung eines Prozessparameters auch häufig andere Parameter

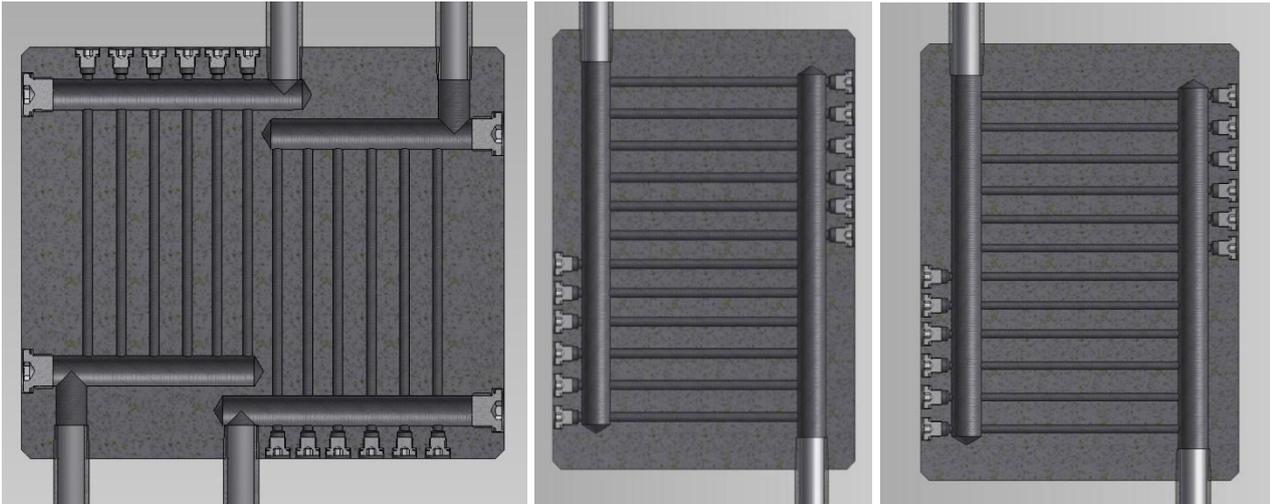
iterativ angepasst werden müssen. Bei nachfolgenden Überarbeitungen für die Arbeiten in AP 5 (siehe Abschnitt 2.5) wurde dies durch zeitunabhängige Relaischaltungen verbessert. Zudem wurden Schwächen bei der Temperaturerfassung festgestellt. Es handelte sich um Thermoelemente mit zu großem Durchmesser, die dadurch zu träge für eine schnelle Temperaturerfassung waren.

Des Weiteren erwies sich das vorhandene Dichtsystem der Formeinsätze als unzuverlässig und teilweise undicht, weswegen bei der Neuauslegung auf die Verwendung von hochtemperaturbeständigen Flanschdichtungen Wert gelegt wurde. Die Zykluszeit wurde vor allem durch sehr lange Aufheizzeiten dominiert. Die Isolierung kann also nicht als optimal angesehen werden. Negative Erfahrungen in anderen druckbelasteten Anwendungen mit keramischem Isolationsmaterial führten dazu, eine alternative Lösung zu suchen. Als bestmögliche Lösung erwies es sich, die Formeinsätze gefedert zu lagern, sodass diese im geöffneten Zustand bzw. geschlossen ohne Schließkraft gegenüber dem restlichen Werkzeug durch einen rückseitigen Luftspalt isoliert sind. Zusätzlich wird ein umlaufender Luftspalt vorgesehen. Bei vollständig geschlossenem Werkzeug kann durch eine niedrige Grundtemperierung die Kühlzeit zusätzlich reduziert werden und der Formeinsatz wird rückseitig durch die massive Formplatte aus Stahl gestützt.

### **2.4.3 Entwicklung Formeinsätze und Spritzgießwerkzeug**

Mit diesem Grundlagenwissen ausgestattet wurden die Konstruktion der Formeinsätze und die Umkonstruktion des Stammwerkzeugs gestartet. Herausfordernd war dabei, die ursprüngliche Funktion des Stammwerkzeugs nicht zu beeinträchtigen und trotzdem eine ideale Kühlstruktur und Auswerferpositionierung bei weitestgehend gegebener Geometrie der Kavität zu realisieren. Dies erforderte, aufgrund zahlreicher Iterationsschleifen, erheblich mehr personelle Kapazitäten und Arbeitszeit als ursprünglich vorgesehen.

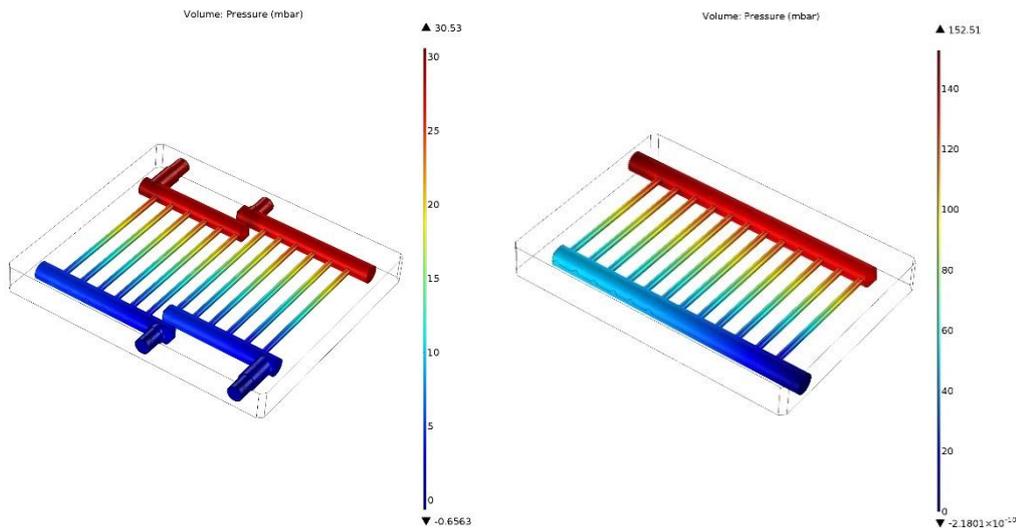
Zudem sollten alle drei Formeinsätze, also der auswerferseitige mit Flowfield und die beiden düsenseitigen mit Flowfield bzw. Kühlstruktur über eine identische Temperierung verfügen, um beidseitig eine homogene Temperaturverteilung zu erreichen. Es wurden drei Kühlstrukturdesigns entworfen (Abbildung 62) und simulatorisch mit der Multiphysics Software Comsol® auf die Temperaturverteilung und Strömungsverhältnisse hin untersucht.



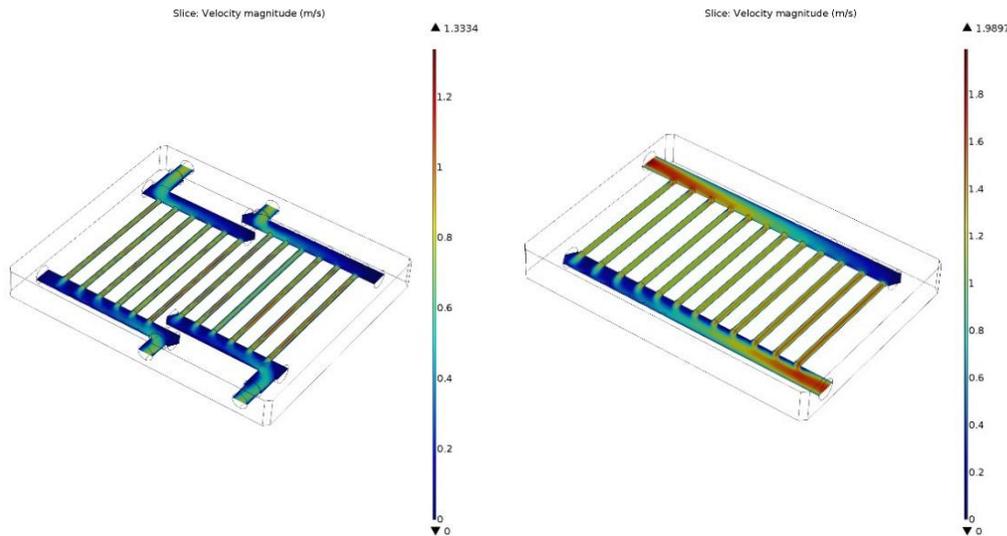
**Abbildung 62: 3 verschiedene Designs der Kühlstruktur der Formeinsätze, Version 1-3**

In die Designs flossen die Erkenntnisse mit dem Versuchswerkzeug ein. Somit wurde großer Wert auf eine möglichst große Durchflussmenge bei guter Gleichverteilung gelegt. Entsprechend sollten die Querschnitte groß sein, der Formeinsatz dabei aber eine möglichst geringe thermische Masse aufweisen. Als Eintrittsquerschnitt wurde der vom Temperierer definierte Querschnitt von 1 Zoll als gegeben angesehen, sodass keine Querschnitt verengende Adaptierung notwendig ist. Es gab eine Variante mit zwei Zuführungen und zwei Varianten mit jeweils einer Zuführung, die sich im Durchmesser der kleinen Kanäle unterschieden.

Bei den Simulationen wurden die Druckverluste und die Geschwindigkeitsverteilungen als maßgeblich für die Strömungsbeurteilung angesehen. Abbildung 63 und Abbildung 64 zeigen die Ergebnisse dieser Untersuchung für Version eins und zwei.

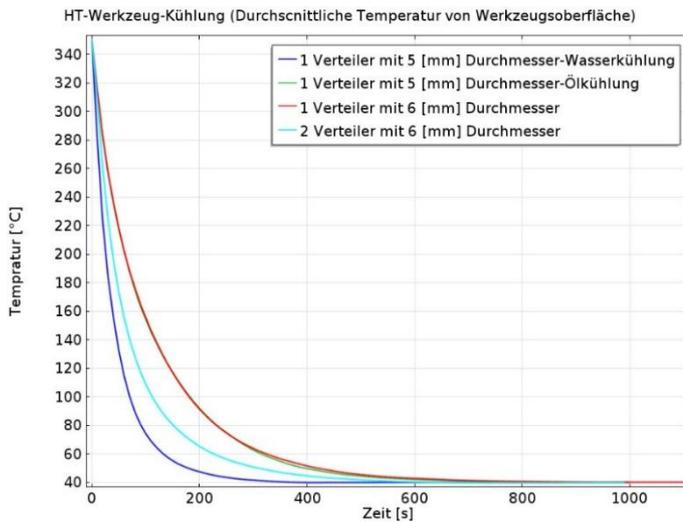


**Abbildung 63: Druckverluste von Version eins und zwei**



**Abbildung 64: Geschwindigkeitsverteilung von Version eins und zwei**

Version eins zeigt dabei eine homogenere Gleichverteilung, aber einen größeren Platzbedarf mit entsprechenden Nachteilen. Des Weiteren wurde die zeitabhängige Temperaturverteilung bei der Annahme der Nutzung von Öl bei Temperaturen von 40 und 350 °C untersucht (Abbildung 65). Dabei weist Version eins die höchste Kühlrate auf. Version 2 und 3 unterscheiden sich nicht signifikant.



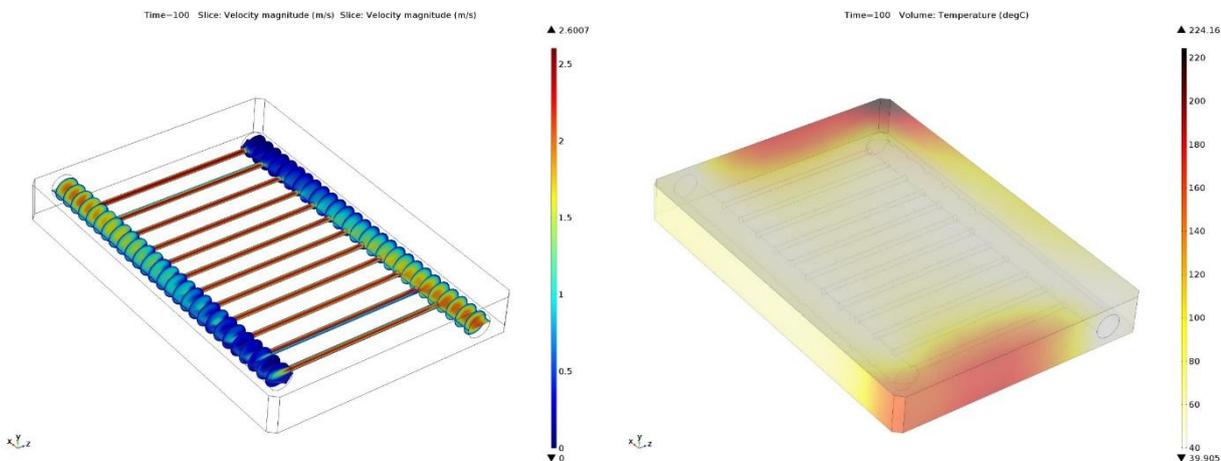
**Abbildung 65: Zeitverlauf der Temperaturen der Kavitätsoberfläche beim Abkühlen von 350 °C**

Tabelle 3 zeigt das Ergebnis des Vergleichs der drei Kühlvarianten untereinander. Variante eins und zwei disqualifizieren sich aufgrund der Nachteile Platzbedarf und umfangreiche Werkzeug-Überholung bzw. mangelnde Gleichverteilung. Der einzige Nachteil von Variante 3 ist der relativ hohe Druckverlust der Kühlstruktur, was in einer geringeren Durchflussmenge resultiert. In der Simulation der Kühlzeit wirkt sich dieser Aspekt jedoch nicht negativ aus, weswegen Variante drei ausgewählt wurde.

**Tabelle 3: Bewertung der drei Kühlstrukturvarianten**

Version	1	2	3
Zuführungen	2	1	1
Kanaldurchmesser [mm]	6	6	5
Vorteile	Gleichverteilung	Platzbedarf	Platzbedarf Gleichverteilung
Nachteile	Platzbedarf WZ-Überholung	Gleichverteilung	Druckverlust

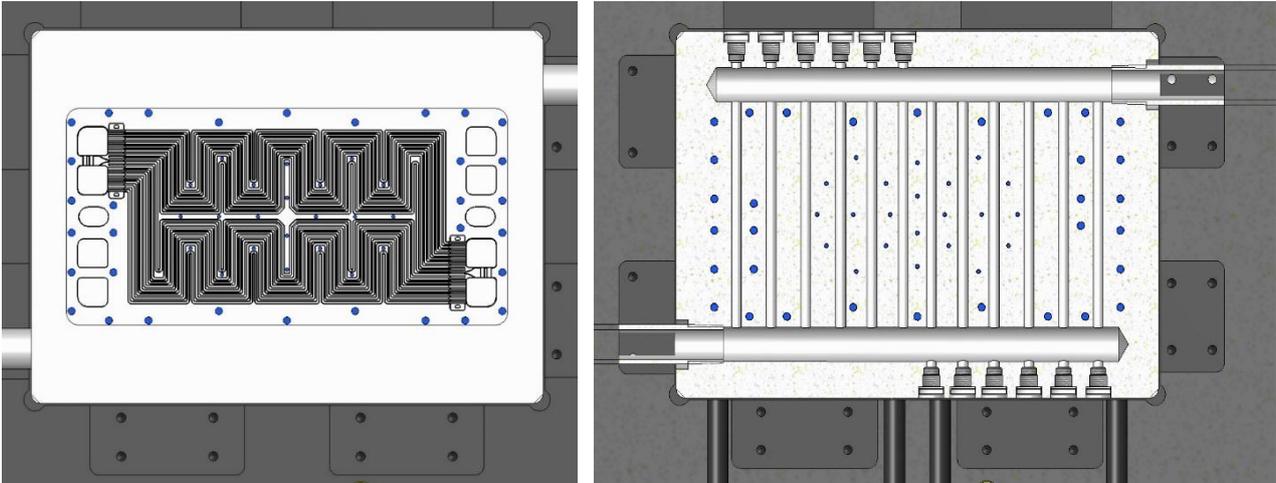
Zur Absicherung der Ergebnisse wurden die Strömungs- und Temperaturverteilung zu unterschiedlichen Zeitpunkten beim Aufheizen und Abkühlen von Variante drei betrachtet. Exemplarisch zeigt Abbildung 66 die Ergebnisse nach einer Kühlzeit von 100 s. Die Strömungsverteilung ist gleichmäßig, da die höchsten Strömungsgeschwindigkeiten gleichmäßig in den kleinen Temperierkanälen erreicht werden. Die Temperaturverteilung ist im zentralen Bereich des Flowfields gleichmäßig, steigt jedoch im Randbereich der kurzen Seiten an. Da sich dies nur im äußersten Randbereich der Kavität auswirken kann und sich die Formeinsatztemperatur zusätzlich beim Abkühlen über das rückseitige Anliegen an dem Stammwerkzeug vergleichmäßig, wird die Auslegung als einsetzbar angesehen.



**Abbildung 66: Strömungs- und Temperaturverteilung von Variante 3 nach einer Kühlzeit von 100 s**

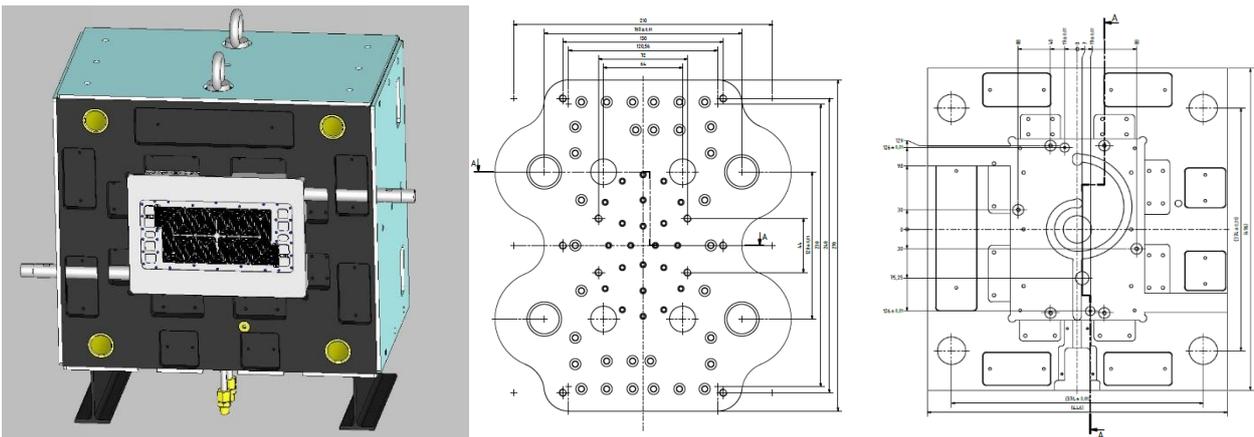
Die Positionierung der Auswerferstifte geschah unter Berücksichtigung der Geometrie der Flowfieldseite und der Kühlstruktur des Formeinsatzes sowie den Gegebenheiten und Anpassungsfähigkeiten des Stammwerkzeugs. Abbildung 67 zeigt die finale Positionierung der Auswerferstifte gegenüber dem Flowfield und der Kühlstruktur des Formeinsatzes. Außerhalb des Flowfields konnten teilweise vorhandene Auswerferpositionen übernommen werden. Alle Auswerfer im Flowfield mussten neu positioniert werden, sodass sich diese exakt auf den dafür vorgesehenen Stegflächen befinden. Bei der Positionierung gegenüber der Kühlstruktur musste insbesondere auf einen ausreichenden Abstand zur Kühlstruktur geachtet werden, weil die

mechanische Belastung des Formeinsatzes aufgrund der häufigen thermischen Zyklen nicht zu vernachlässigen ist.

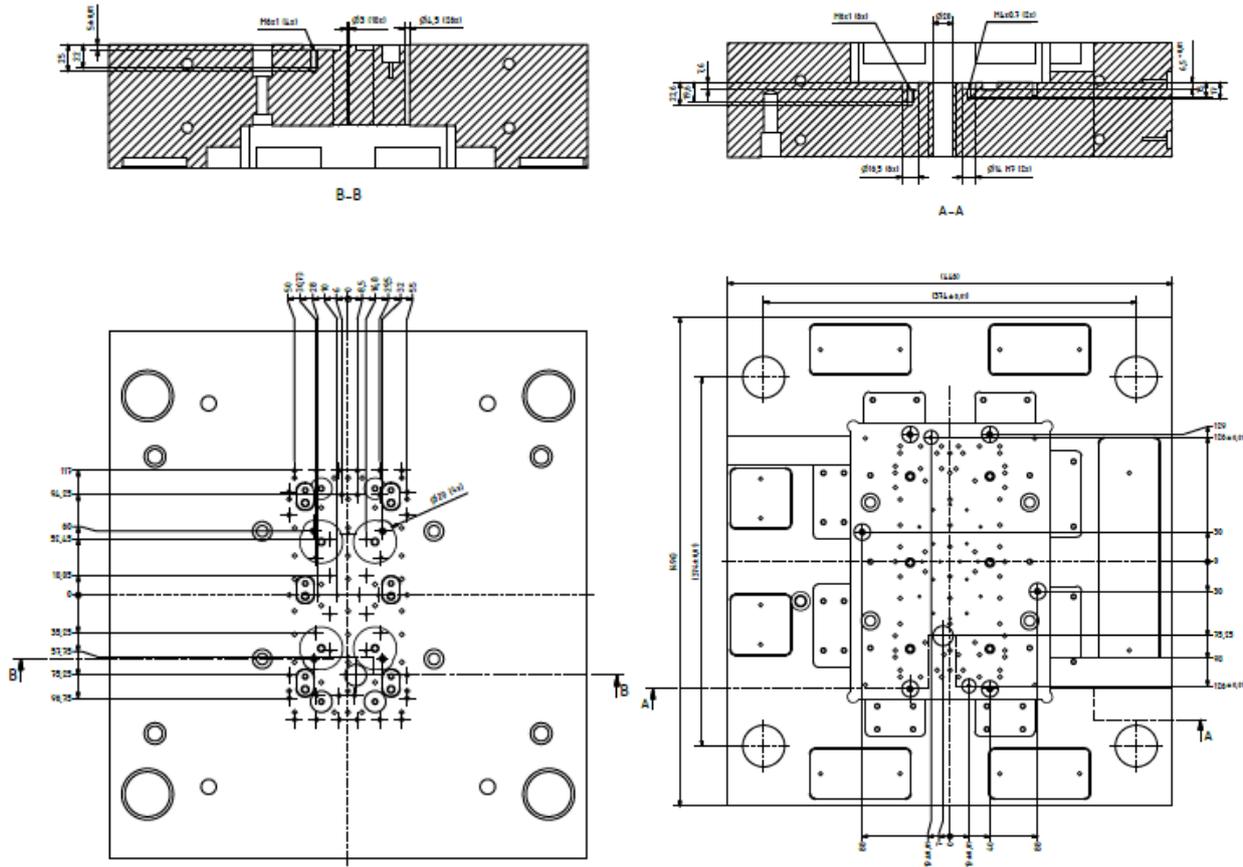


**Abbildung 67: Positionierung der Auswerferstifte gegenüber dem Flowfield und der Kühlstruktur**

Neben den Hauptarbeiten an den Formeinsätzen war auch eine Überarbeitung des Stammwerkzeugs erforderlich, um die gefederten Formeinsätze, die Ölröhre und die geänderten Auswerferstifte aufzunehmen. Aufgrund der vielen neu zu positionierenden Auswerferstifte war es erforderlich, die Auswerferplatte und die Auswerferhalteplatte neu zu entwerfen. Daneben mussten ein Adapter für die Heißkanaldüse, Rohre für den Ölanschluss und ein verlängerter Zentrierflansch entworfen und angefertigt werden. Abbildung 68 zeigt einen sehr weit fortgeschrittenen Designstand der Auswerferseite des Werkzeugs im CAD sowie einen Ausschnitt der Fertigungszeichnung zur Anfertigung der Auswerferhalteplatte und Überarbeitung der düsenseitigen Formplatte.



**Abbildung 68: Fortgeschrittener Designstand der Auswerferseite des Werkzeugs im CAD, Zeichnung der Auswerferhalteplatte und der düsenseitigen Formplatte**

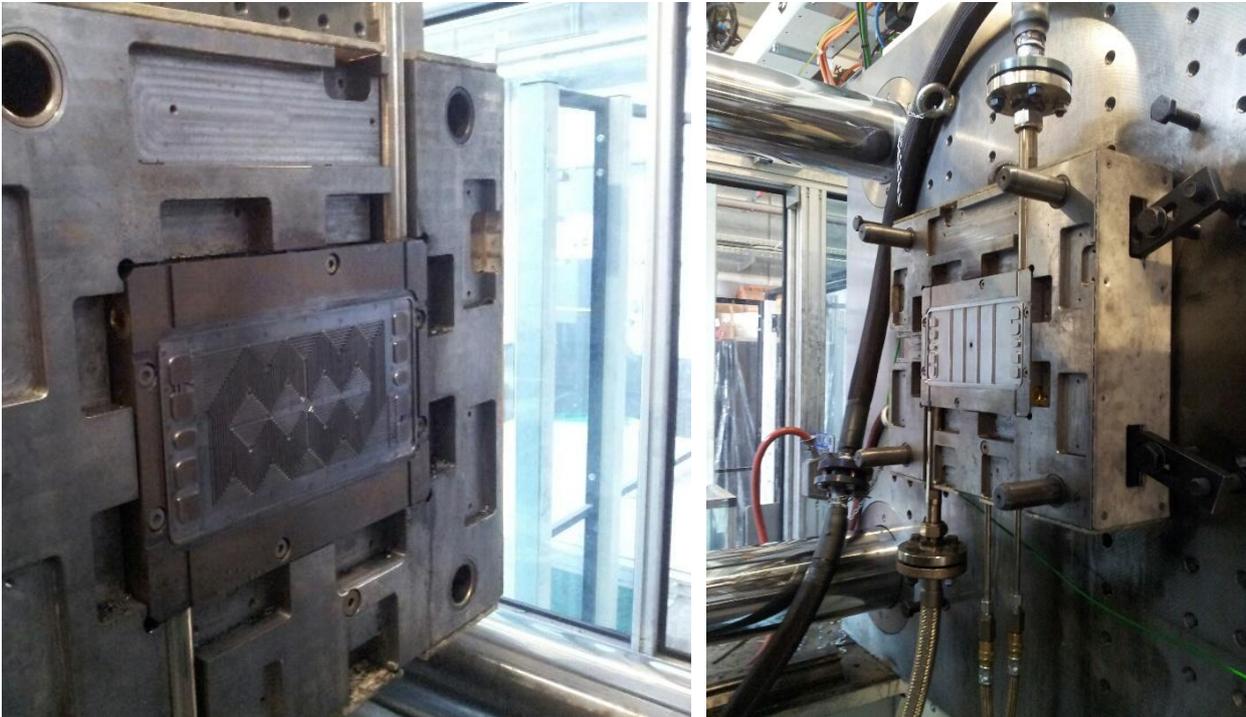


**Abbildung 69: Fertigungszeichnung zur Überarbeitung der auswerferseitigen Formplatte**

Abbildung 69 zeigt einen Ausschnitt der Fertigungszeichnung für die Überarbeitung der vorhandenen Formplatten. Alle bemaßten Elemente mussten angefertigt werden, dazu gehören Elemente zur Aufnahme der Passschrauben samt Federung, zur Aufnahme von Positionierelementen, Bohrungen für Auswerferstifte usw..

Neben kleineren Eigenleistungen wurde mit der Anfertigung der Formeinsätze und Anbauteile sowie mit der Überarbeitung der Formplatten ein Werkzeugbauer beauftragt. Bei der Lieferung der Bauteile wurde festgestellt, dass ein Großteil der Überarbeitungen fehlte oder Anfertigungen teilweise fehlerhaft waren. Es mussten zunächst alle Bauteile umfangreich geprüft werden, bevor diese zu Überarbeitung zurückgesandt werden konnten. Der ohnehin schon vorhandene Projektverzug wurde dadurch noch einmal verschärft. Nach mehreren Wochen Überarbeitung konnten die Bauteile erneut in Empfang genommen, überprüft und nach weiteren Überarbeitungen in der eigenen mechanischen Werkstatt, schlussendlich verbaut werden. Aufgrund der Erfahrungen des IPE und der absehbaren Notwendigkeit Werkzeugtemperaturen über 300 °C zu verwenden, wurde auf den Einsatz von Drucksensoren (nur bis 300 °C zugelassen) verzichtet. Neben dem Aufbau des Werkzeugs mussten auch der Anschluss des Temperiersystems und der Neuaufbau der Steuerung erfolgen. Die Steuerung wurde dabei wie bereits dargestellt wieder aufgebaut und modifiziert. Dabei traten jedoch massive Probleme mit den verwendeten Thermoelementen auf, da diese nicht galvanisch getrennt waren. Diese Probleme konnten durch

die Verwendung anderer Thermoelemente und einer veränderten Verdrahtung gelöst werden. Abbildung 70 zeigt das fertig aufgebaute Spritzgießwerkzeug mit angeschlossenen Temperierschläuchen in der 2. Konfiguration zur Herstellung der temperierbaren BPHP.



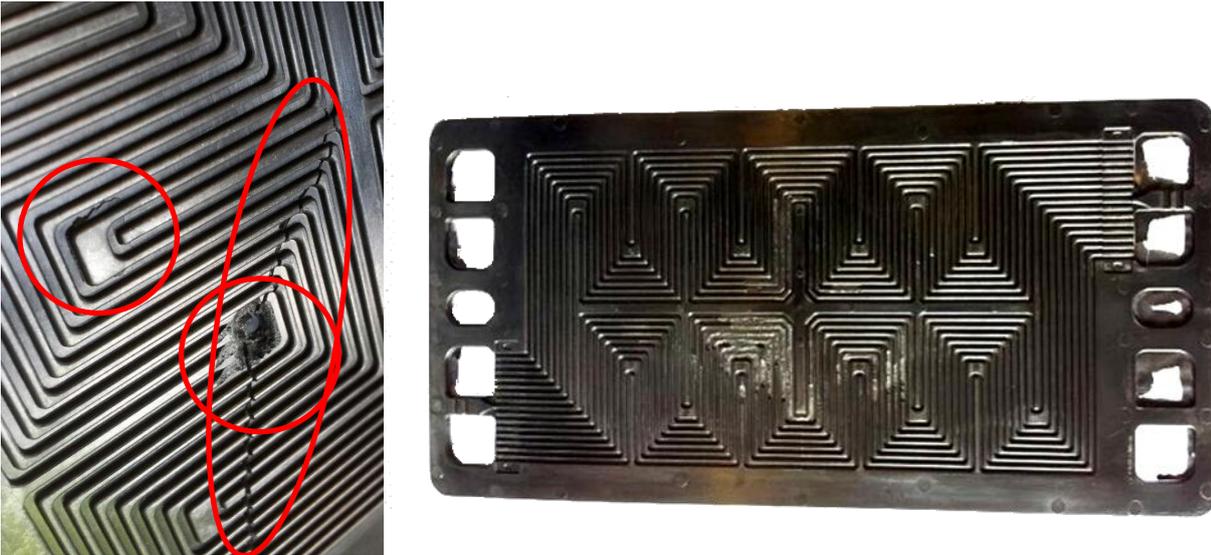
**Abbildung 70: Auswerfer- und Düsen- und Düsenseite des Spritzgießwerkzeugs in Konfiguration zur Herstellung von Temperierplatten**

Auf den Einsatz der Wärmebildkamera zur Untersuchung der Temperaturverteilung wurde verzichtet, da umfangreiche Simulationsergebnisse vorlagen und die knapp bemessene Zeit bis Projektende vorzugsweise für Versuche und nachfolgende AP verwendet werden sollte.

## **2.5 Arbeitspakte 5: Spritzgießversuche mit neuem Bipolarplatten-Werkzeug (ZBT)**

Nach Aufbau des Spritzgießwerkzeugs und dazugehöriger Peripherie in der ersten Konfiguration zur Herstellung von einteiligen BPP mit beidseitigem Flowfield konnte dieses mit NT-Compound (PP basiert) abgemustert werden. Dieses Compound wird verwendet, weil die Erfahrungsbasis damit viel ausgeprägter und das Material gutmütiger zu verarbeiten ist. Die Abmusterungen zeigten eine prinzipielle Verwendbarkeit des Werkzeugs auf. Die Temperierung und der Federungsmechanismus funktionierten, jedoch waren die Flanken des Werkzeugs zu rau, um die BPP sauber entformen zu können. Dies äußerte sich zum einen in Form abgebrochener Stege, welche im Werkzeug haften bleiben, und zum anderen durch das Durchdrücken von Auswerferstiften durch die Platte (

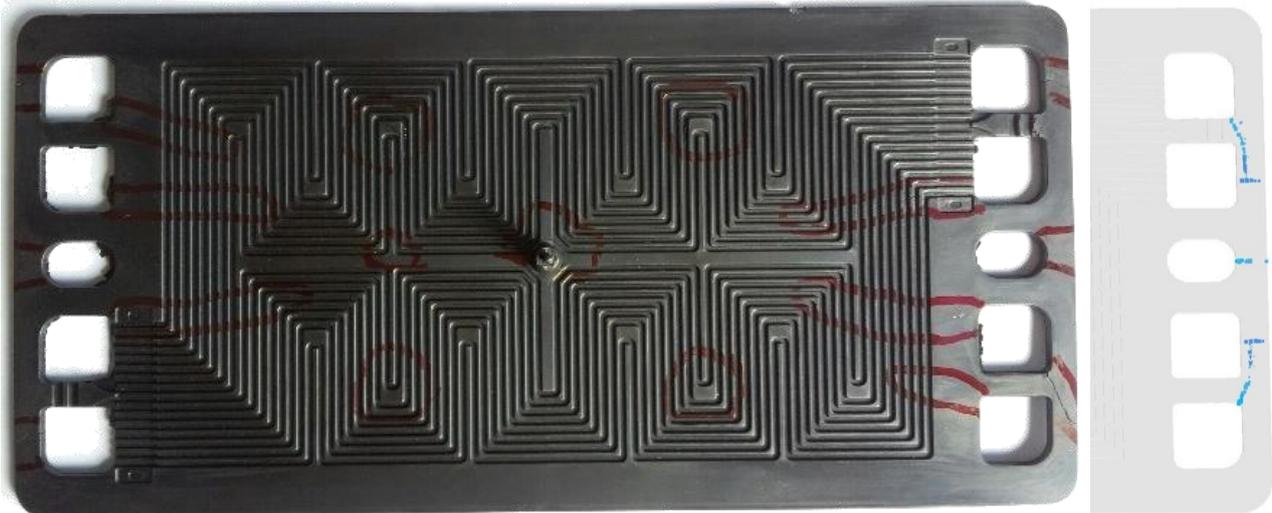
Abbildung 71).



**Abbildung 71: Ausbrüche und Risse aufgrund durchgedrückter Auswerferstifte und fehlende Stege**

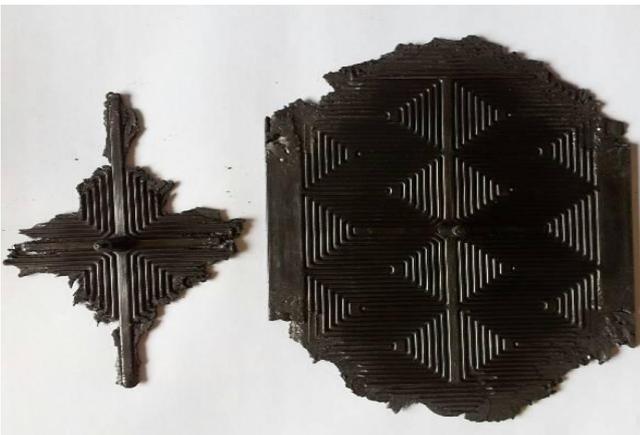
Obwohl die rauen Oberflächen bereits bei der ersten Kontrolle der Formeinsätze gegenüber dem Werkzeugbauer bemängelt wurden, reichte das nachfolgende Polieren offensichtlich nicht aus. Es folgten sehr zeitintensive Polierarbeiten jedes einzelnen Kanals und Stegs der montierten Formeinsätze insbesondere der Flanken.

Anschließende Abmusterungen mit NT-Compound verliefen erfolgreich. Mit maximalen Einspritzdrücken von ca. 3.000 bar konnten unter isothermen Bedingungen rissfreie BPP hergestellt werden. Beim Wechsel auf variotherm mit einer hohen Formeinsatztemperatur von 200 °C konnte der maximale Einspritzdruck auf 2.300 bar (Standardmaschinenniveau!) reduziert werden. Ebenfalls waren sehr niedrige Einspritzgeschwindigkeiten realisierbar. Als niedrigste Einspritzgeschwindigkeit wurden 10 cm<sup>3</sup>/s erfolgreich getestet. Trotz aller Verbesserungen durch den variothermen Prozess war es im Gegensatz zum isothermen Prozess nicht möglich, rissfreie BPP herzustellen. Abbildung 72 zeigt die Risse einer variotherm hergestellten NT-BPP. Auffällig sind Risse im Bereich des Anspritzpunkts, welche durch Variation der Heißkanaltemperaturen beeinflusst werden können. Dosierparameter hatten anders als bei Kaltkanalsystemen keinen Einfluss. Zu erwarten waren Risse entlang der Bindenähte im Portbereich entsprechend der prognostizierten Bindenähte aus den Simulationsrechnungen (Abbildung 72). Diese stimmten auch mehr oder weniger überein, jedoch entstanden weitere Risse ausgehend von den Manifolds in Richtung Anspritzpunkt. Ebenfalls trat nur im variothermen Prozess wieder der Effekt des Durchdrückens der Auswerferstifte auf, weshalb nachfolgend diese Bereiche nochmals poliert wurden. Da das NT-Compound nicht im Fokus dieses Vorhabens stand, wurden die nachfolgenden Versuche mit verschiedenen HT-Compounds durchgeführt.



**Abbildung 72: Risse variotherm hergestellter BPP aus NT-Compound (PP), zum Vergleich Bindenähte aus Simulation**

Für die Versuche mit HT-Compound standen die drei in AP 1 vorgestellten Materialien zur Verfügung: HT1 Ref., HT1 mod. und HT2 ter. Als viertes Material stand optional noch das heißpress-geeignete PPS Material zur Verfügung, welches aber nur zum Einsatz kommen sollte, wenn sich alle anderen Materialien sehr einfach verarbeiten lassen. Erste Versuche wurden mit dem Referenzmaterial HT1 Ref. durchgeführt (Abbildung 73). Zu sehen ist, dass isotherm bei 180 °C Formtemperatur nur ein Bruchteil der Form gefüllt werden kann und bei moderaten variothermen Bedingungen von 280 °C Einspritzen und 180 °C Entformung nur etwa 2/3 der Form gefüllt werden.



**Abbildung 73: 1. Versuch mit HT1 Ref. isotherm bei 180 °C und variotherm bei 280 °C**

Es wurden weitere Versuche mit dem neuentwickelten Material HT2 ter. durchgeführt (Abbildung 74). Dabei zeigte sich, dass isotherm wie auch variotherm nicht die anvisierten BPP realisierbar waren. Isotherm waren 2/3 Formfüllung möglich, variotherm bei noch moderaten 290 °C beim Einspritzen wurde eine vollständige Formfüllung erreicht, dafür jedoch 3.900 bar Einspritzdruck benötigt. Zudem zeigten sich wiederum Risse und Ausbrüche im Flowfield.



**Abbildung 74: 1. Versuch mit HT2 ter. isotherm bei 180 °C und variotherm bei 290 °C**

Allein die mangelnde Füllbarkeit insbesondere isotherm und die hohen benötigten Drücke variotherm bewogen dazu, die Heißkanaldüse zu demontieren und aufzufräsen. Bei der Demontage der Kappe wurde ein Riss im Düsenkörper festgestellt, welcher mit höchste Wahrscheinlichkeit auf die hohen Drücke zurückzuführen ist.

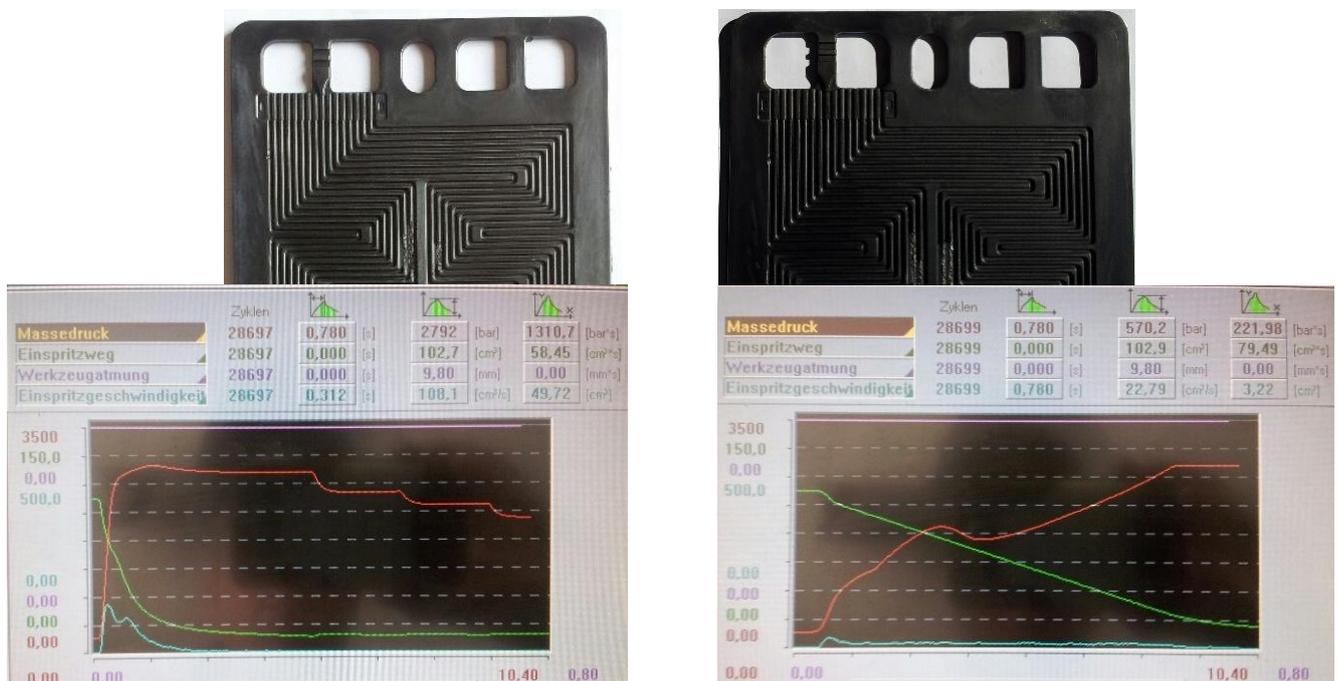


**Abbildung 75: Heißkanaldüse nach Demontage der Kappe infolge von HT-Spritzgießversuchen**

Mangels Zeit für eine Neubestellung wurde der Düsenkörper gemeinsam mit der schützenden Kappe von ca. 1,5 mm Durchmesser auf 4 mm Durchmesser aufgebohrt und damit der Querschnitt etwa versiebenfacht. Die Düse konnte trotz des Risses weiterverwendet werden, weil die aufgeschraubte Kappe den Düsenkörper schützt und ein weiteres Einreißen weitestgehend verhindert.

Nachfolgende Versuchsreihen mit dem Compound HT2 ter. zeigen unter Variation der Einspritzgeschwindigkeit, des Nachdrucks und der Wandtemperaturen eine deutliche Reduktion der benötigten Einspritzdrücke bei vollständiger Formfüllung. Jedoch waren weder die Risse noch

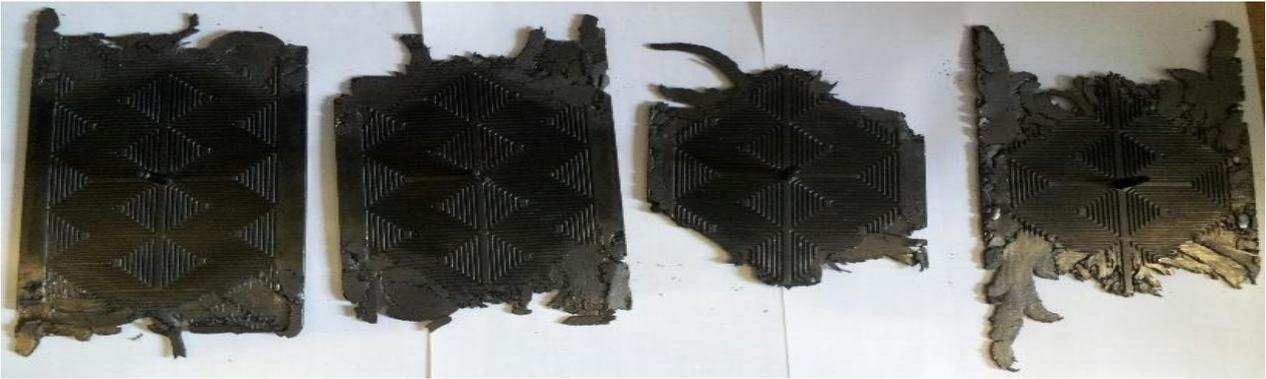
die Ausbrüche im Flowfield zu verhindern. Abbildung 76 zeigt exemplarisch die BPP und Prozessdiagramme bei einer Wandtemperatur von 310 °C und Einspritzgeschwindigkeiten von 100 bzw. 10 cm<sup>3</sup>/s. Die resultierenden Drücke lagen bei 2.921 bzw. 2.821 bar und somit deutlich reduziert aber noch nicht auf dem Niveau von Standardmaschinen. Die Prozessverläufe zeigen deutlich, dass bei einer moderaten Einspritzgeschwindigkeit von 100 cm<sup>3</sup>/s das Druckniveau sehr schnell einen Maximalwert erreicht, um anschließend in den Nachdruck überzugehen. Bei dieser Einspritzgeschwindigkeit wird aufgrund der Drucklimitierung kein konstantes Plateau erreicht. Bei 10 cm<sup>3</sup>/s kann die Einspritzgeschwindigkeit über den gesamten Füllprozess konstant gehalten werden, der Einspritzdruck steigt mit zunehmender Formfüllung an und erreicht erst gegen Ende des Einspritzvorgangs sein Maximum.



**Abbildung 76: BPP und Prozessdiagramm von HT2 ter. bei 310 °C und 100 bzw. 10 cm<sup>3</sup>/s**

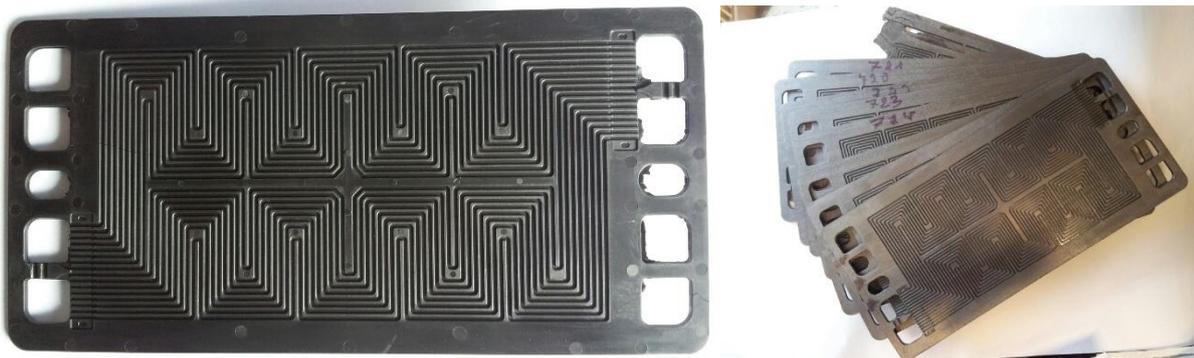
Da die Ausbrüche im Flowfield mit diesem Compound nicht zu vermeiden waren, wurden die Versuche an dieser Stelle eingestellt.

Versuche mit dem Referenzmaterial HT1 Ref. verliefen aufgrund der höheren Viskosität erwartungsgemäß schlechter. So konnte trotz sehr hoher Formeinsetztemperaturen von 330 °C und Einspritzdrücken von 3.800 bar keine vollständige Formfüllung erreicht werden (Abbildung 77). Die hohen Zykluszeiten von bis zu 10 Minuten erübrigen eine Wirtschaftlichkeitsbetrachtung und verhindern aufgrund der langen Verweilzeiten eine höhere Massetemperatur als 350 °C zu verwenden. Aufgrund dieser Versuche scheidet auch die spritzgießtechnische Verwendung des Heißpress-Compounds mit noch höherer Viskosität aus.



**Abbildung 77: Spritzgießversuche mit HT1 Ref. bei 330 °C**

Mit dem in diesem Vorhaben modifizierten HT1 Ref. Material HT1 mod. hingegen konnten die bis dato besten BPP hergestellt werden (Abbildung 78). Die benötigten Drücke lagen bei den systematischen Versuchsreihen unter Variation von Einspritzgeschwindigkeiten, Nachdruck, Temperaturen und isothermen / variothermen Prozess zwar zwischen 3.000 und 3.900 bar aber es gelang zumeist eine vollständige Formfüllung ohne Ausbrüche. Die Risse an Positionen der Bindenähte konnten jedoch in keinem Fall verhindert werden.



**Abbildung 78: Bipolarplatten hergestellt aus HT1 mod. Material**

Da es mit allen drei Materialien nicht möglich war rissfreie oder ausbruchlose BPP herzustellen, wird auf die Wirtschaftlichkeitsbetrachtung und die dafür erforderlichen Energiemessungen verzichtet. Denn eine Wirtschaftlichkeitsbetrachtung ist nur bei qualitativ guten BPP sinnvoll. Dennoch werden die bis dato hergestellten BPP verwendet, um sie in AP 6 (siehe Abschnitt 2.6) hinsichtlich ihrer Qualität zu untersuchen und somit wichtige Informationen hinsichtlich der qualitätsbildenden Parameter zu erfahren.

Da die Spritzgießversuche erst gegen Projektende durchgeführt werden konnten, war es nicht möglich zusätzliche geometrische Modifikationen an dem Werkzeug durchzuführen, um damit das Auftreten und die Lage von Rissen zu verändern. Hierin wird eine Chance auf Rissvermeidung und somit einsetzbare BPP gesehen. Zur weiteren Reduktion des benötigten Massedrucks und zur Steigerung der Qualität eignet sich potentiell die Verwendung des Spritzprägens in Kombination mit der hier erforschten variothermen Betriebsweise. Gemeinsame Versuche bei der Firma Arburg (vAW) unter isothermen Bedingungen mit unstrukturierten Kavitäten zeigen bereits eine positive Tendenz hinsichtlich der benötigten Einspritzdrücke und der Plattenqualität.

Es folgte der Umbau auf die 2. Konfiguration zur Herstellung der temperierbaren BPHP. Dafür musste ausschließlich die ausgebaute Düsenseite von dem Formeinsatz mit Flowfield auf den Formeinsatz mit Temperierstruktur umgebaut werden.

Erste Versuche erfolgten mit dem zuvor besten Material HT1 mod. Wiederum wurden umfangreiche variotherme Versuche unter Variation der Einspritzgeschwindigkeit, des Nachdrucks und der Werkzeugwandtemperatur durchgeführt. Dabei konnten die benötigten Einspritzdrücke bei vollständiger Formfüllung bis auf 2.130 bar reduziert werden, somit wäre dieser Prozess auch auf handelsübliche Spritzgießmaschinen übertragbar. Geschuldet ist dieser positive Effekt der einfachen Struktur der Düsenseite und der verhältnismäßig hohen Plattenstärke von 5 mm. Trotz aller Vorzüge des variothermen Prozesses und umfangreicher Parametervariation war es wiederum nicht möglich rissfreie BPHP herzustellen (Abbildung 79). Die Risse im Bereich des Angusses konnten parameterabhängig eingedämmt werden. Risse im Bereich der Ports traten immer auf, sind dabei jedoch häufig atypisch quer zur Fließrichtung ausgebildet.



**Abbildung 79: Temperierbare BPHP mit Rissen im Anguss- und Portbereich**

Bei den Versuchsreihen kam bei unvollständiger Formfüllung ein weiterer Effekt zum Tragen, welcher sich darin äußerte, dass die Form, aufgrund der für die Kühlstrukturen vorgesehenen Kanäle, ungleichmäßig gefüllt wird (Abbildung 80). Während der rechte Teil der Platte nahezu vollständig gefüllt ist, fehlt von dem linken Teil noch etwa die Hälfte. Insbesondere für Simulationsrechnungen sind derlei Effekte kaum zu kalkulieren.



**Abbildung 80: Asymmetrisch gefüllte Form der temperierbaren BPHP**

Da die variotherm hergestellten BPHP nicht qualitativ einwandfrei hergestellt werden konnten, wurden weitere isotherme Versuche durchgeführt. Dabei stellte sich heraus, dass qualitativ hochwertige, rissfreie BPHP bei Einspritzdrücken von 3.250 bar herstellbar sind (Abbildung 81). Die Zykluszeit betrug dabei nicht optimierte 32 Sekunden mit großem Potential zur weiteren Reduktion.



**Abbildung 81: Isotherm hergestellte BPHP guter Qualität**

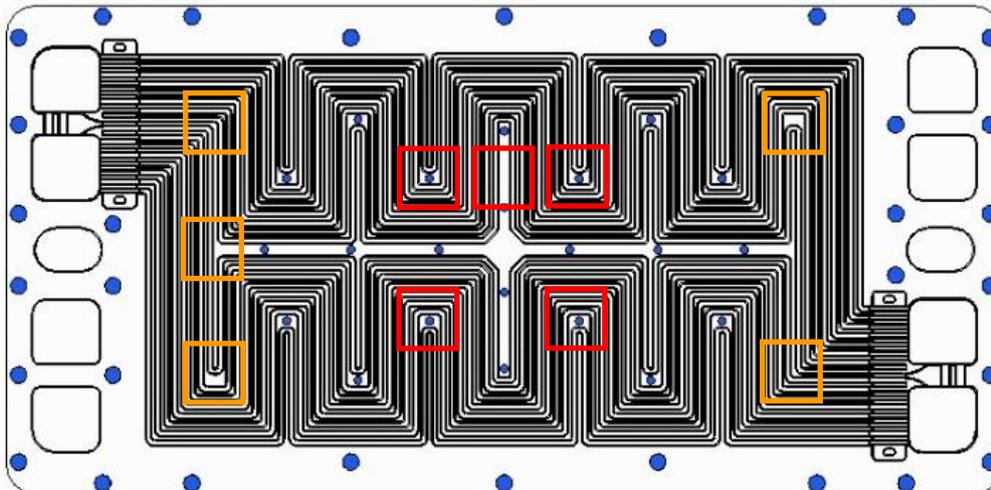
Da dies die einzige Möglichkeit war funktionstüchtige BPHP herzustellen, wurde eine zweistellige Kleinproduktion durchgeführt, um die Platten anschließend exsitu und insitu im Zellbetrieb zu charakterisieren.

Weitere Versuche mit den verbleibenden Compounds HT1 Ref. und HT2 ter. blieben erfolglos, weil entweder die Viskosität zu hoch war, um eine vollständige Formfüllung zu erreichen, oder weil das Material trotz Nutzung von Formtrennmittel in der Kavität kleben blieb.

## 2.6 Arbeitspaket 6: Korrelation Plattenqualität mit Prozessdaten (ZBT)

Dieses AP sieht die Korrelation der Plattenqualität der BPP und BPHP mit den Prozessdaten vor. Da bei keiner Konfiguration funktionstüchtige Platten in einem variothermen Prozess hergestellt werden konnten, wurden die gesammelten einteiligen BPP mit beidseitigen Flowfield aus den drei unterschiedlichen Compounds charakterisiert. Bei den BPHP mit Temperierstruktur werden die funktionstüchtigen Platten aus dem isothermen Prozess charakterisiert.

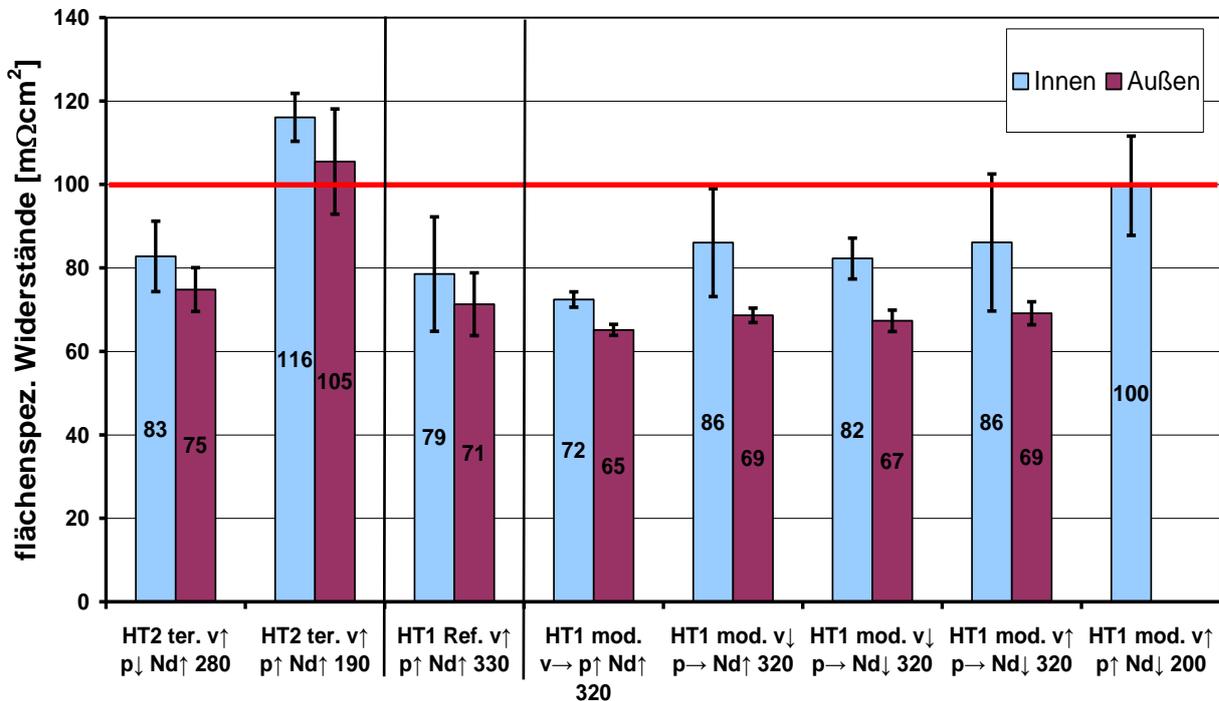
Da für die Herstellung der einteiligen BPP temperaturbedingt keine Forminnendruckensensoren verwendet werden durften, wurden Messstellen angussnah und angussfern definiert (Abbildung 82). Die Messungen erfolgten im unbearbeiteten und im Zustand mit gefrästen Oberflächen. Bei den unbearbeiteten BPP werden neben den insbesondere BZ-relevanten flächenspezifischen Durchgangswiderständen auch deren Einzelbestandteile, die Kontakt- und die Bulkwiderstände betrachtet, um Rückschlüsse auf die jeweilige Beeinflussung durch Prozessparameter zu erhalten.



**Abbildung 82: Widerstandsmessstellen innen rot: angussnah, außen orange: angussfern**

Die nachfolgend vorgestellten Messergebnisse stellen einen repräsentativen Auszug aus einer umfangreicheren Messreihe dar. Abbildung 83 zeigt die Durchgangswiderstände der unbearbeiteten einteiligen BPP bei einem Probenanpressdruck von 20 bar.

### Durchgangswiderstand an 5 Proben bei 20bar



**Abbildung 83: Durchgangswiderstände der unbearbeiteten einteiligen BPP aus 3 Compounds**

Die Beschriftung zeigt an, welches Material verwendet wurde (HT2 ter., HT1 Ref. oder HT1 mod.) und die Piktogramme (hoch, mittel, gering) welche Parameter wie eingestellt wurden (Einspritzgeschwindigkeit v, Nachdruck Nd) oder sich ergaben (maximaler Einspritzdruck p). Zusätzlich ist die Temperatur der Formeinsätze beim Einspritzen dargestellt. Eine dreistellige Ziffer von 280-330 bedeutet variotherm bei entsprechender Temperatur in °C. Gleiches gilt für isotherme Prozesse bei Temperaturen von 190 - 200 °C. Zusätzlich ist ein aus dem NT-Bereich gängiger Grenzwert (rote Linie) von 100 mΩcm<sup>2</sup> eingezeichnet, welcher weitestgehend eingehalten wird. D.h. mit alleinigem Blick auf die Widerstände könnten diese BPP unbearbeitet in BZ eingesetzt werden. Auffällig ist, dass außen tendenziell geringere Widerstände mit geringeren Standardabweichungen gemessen werden als innen. Die Unterschiede innerhalb der variothermen Parametervariation mit dem Compound HT1 mod. liegen innerhalb der Standardabweichungen und sind somit nicht signifikant. Entscheidend für die Einordnung der variothermen Prozesse ist jedoch, dass variotherm hergestellte BPP immer geringere Widerstände aufweisen als die isotherm hergestellten.

Abbildung 84 zeigt die Kontaktwiderstände der o.a. Messreihe, welche zweimal im dargestellten Durchgangswiderstand enthalten sind. Innen zeigt sich nach wie vor eine höhere Schwankungsbreite als außen. Unterschiede in der Höhe der Kontaktwiderstände können nicht signifikant ausgemacht werden. Einzig bei Compound HT2 ter. zeigen sich geringere Kontaktwiderstände beim variothermen Prozess.

### einseitiger Kontaktwiderstand an 5 Proben bei 20bar

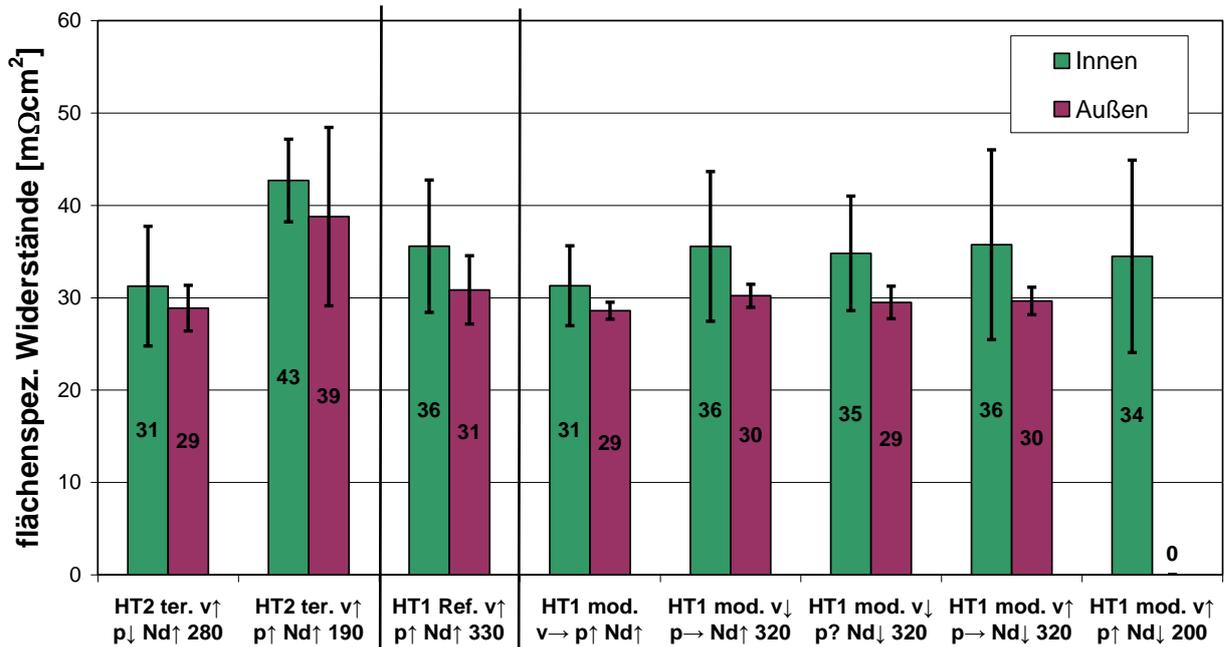


Abbildung 84: Kontaktwiderstände der unbearbeiteten einteiligen BPP aus drei Compounds

Somit spiegeln sich die in Abbildung 83 gezeigten Unterschiede in den Bulkwiderständen wider (Abbildung 85). Außen sind die Widerstände und Standardabweichungen weitestgehend geringer als innen. Außerdem sind die einzelnen Compounds gut voneinander abzugrenzen. HT1 Ref. liefert die geringsten Widerstände, gefolgt von HT1 mod. und HT2 ter..

### Bulkwiderstand an 5 Proben bei 20bar

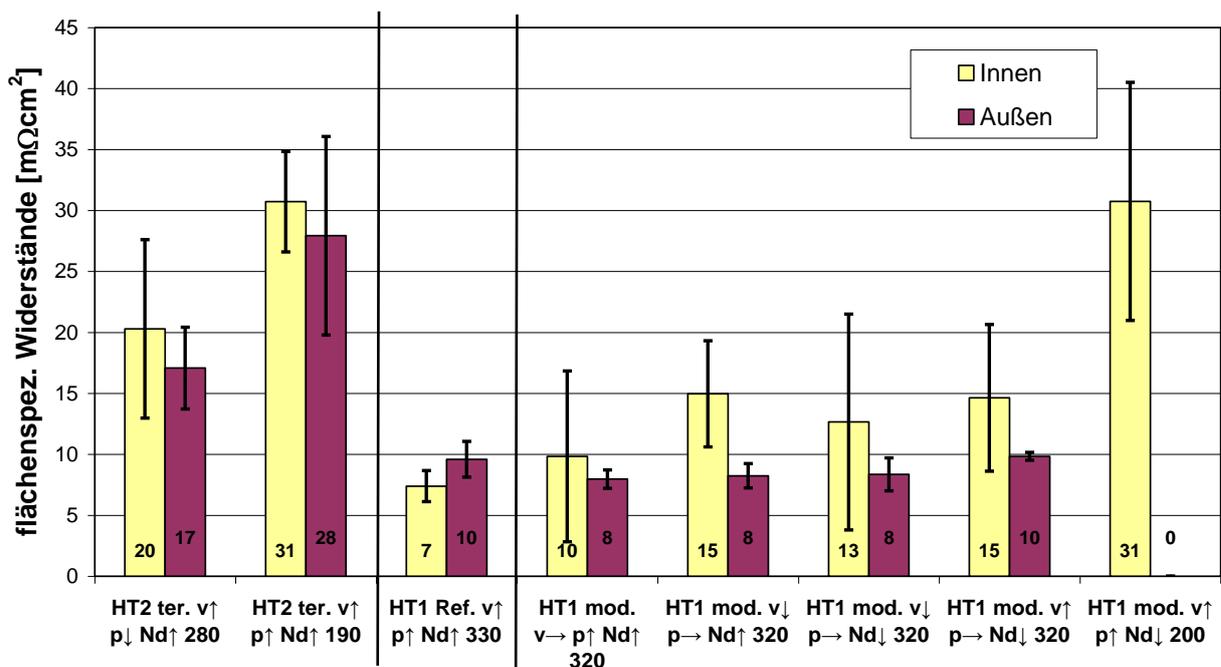
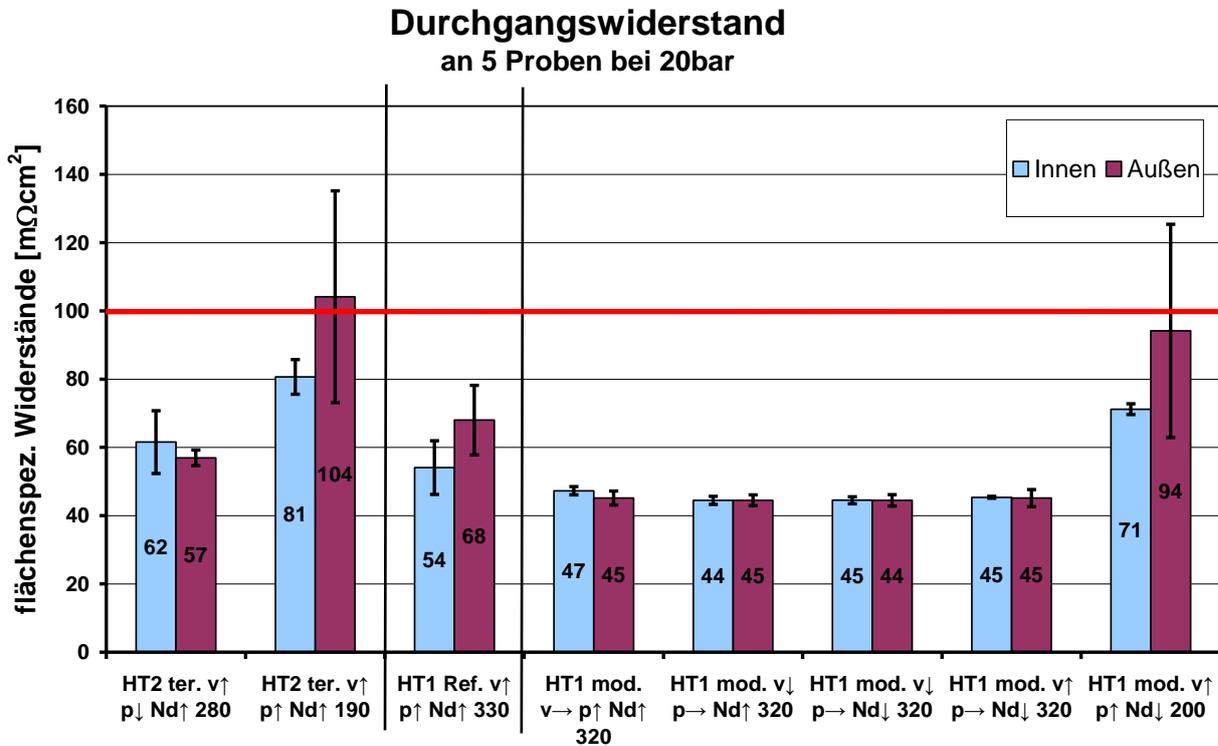


Abbildung 85: Bulkwiderstände der unbearbeiteten einteiligen BPP aus 3 Compounds

Da die BPP aufgrund der Abdrücke der Auswerferstifte dichtungstechnisch nicht unbearbeitet eingesetzt werden könnten, wurden sie gefräst und wiederholt elektrisch charakterisiert (Abbildung 86). Hierbei zeigt sich, dass die Unterschiede zwischen innen und außen bei variothermen Prozessen verschwinden. Eine hohe Schwankungsbreite zeigen nur noch die isotherm hergestellten BPP.



**Abbildung 86: Durchgangswiderstände der gefrästen einteiligen BPP aus 3 Compounds**

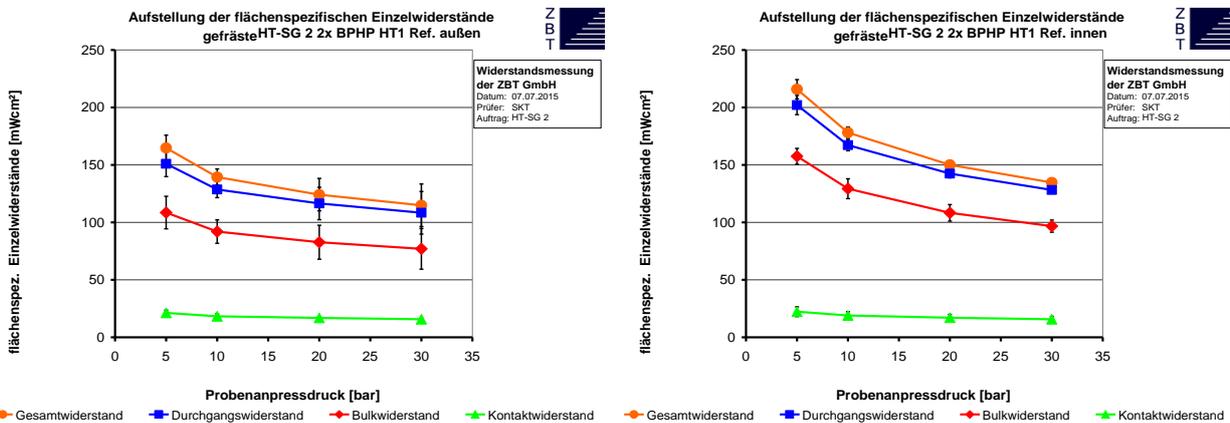
In den meisten Fällen wird der NT-Grenzwert eingehalten bzw. deutlich unterschritten. Insofern spricht hinsichtlich der Widerstände nichts gegen den Einsatz der BPP. Im Gegenteil, so könnte bei dem Material HT1 mod. eine Verdopplung der Widerstände und somit eine bessere Prozessfähigkeit ohne weiteres in Kauf genommen werden. Die geringsten und gleichmäßigsten Ergebnisse liefern die BPP mit den groben Prozessvariationen aus HT1 mod.. Unabhängig davon ob schnell oder langsam eingespritzt wird, ob ein hoher oder kein Nachdruck angelegt wird, ergeben sich sehr geringe und nahezu identische Werte. D.h. die Prozessparameter haben keinen messbaren Einfluss auf die Widerstände. Einzig die Tatsache, ob variotherm produziert wird oder nicht, beeinflusst die Widerstände signifikant.

Zum Aufbau eines BZ-Stacks wurden zehn der in AP 5 (siehe Abschnitt 2.5) isotherm hergestellten BPHP entlang der Oberflächen gefräst (Abbildung 87) und vor dem Einsatz charakterisiert.



**Abbildung 87: Nachbearbeitete Bipolar-Halbplatten mit einseitiger Temperierstruktur**

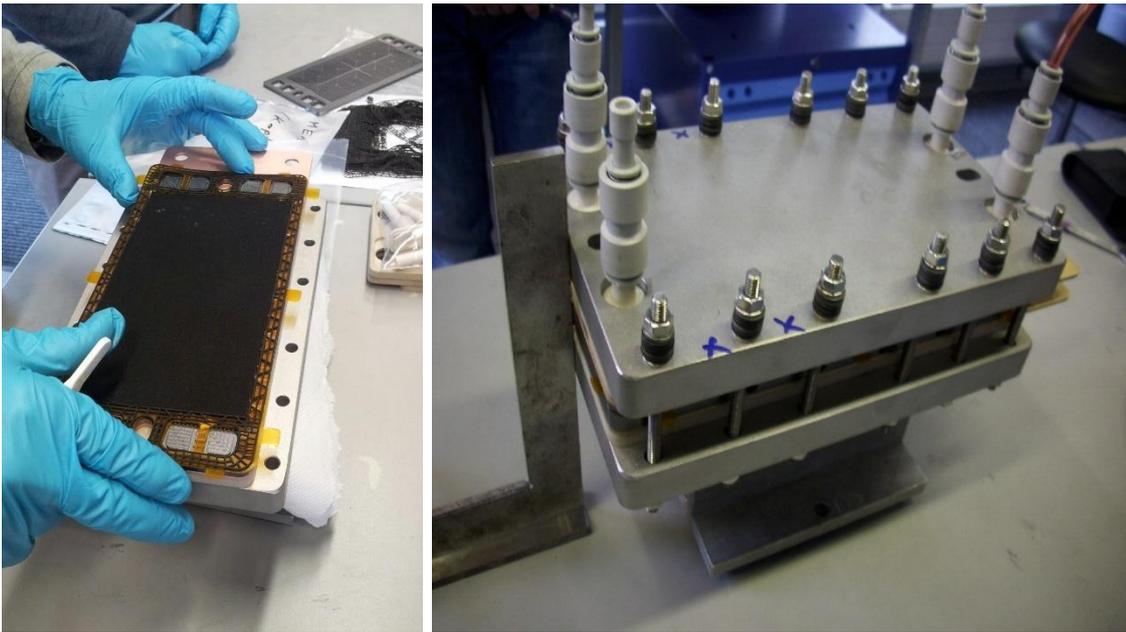
Abbildung 88 zeigt die druckabhängigen Widerstände der assemblierten BPP aus BPHP aufgeteilt in die unterschiedlichen Widerstandskomponenten für die bekannten inneren und äußeren Positionen. Ähnlich wie bei den isotherm hergestellten einteiligen BPP sind auch hier die äußeren Bulk- und Durchgangswiderstände geringer als die inneren. Im Gegensatz dazu sind allerdings die Standardabweichungen außen höher als innen.



**Abbildung 88: Druckabhängige Einzelwiderstände der nachbearbeiteten BPHP außen und innen**

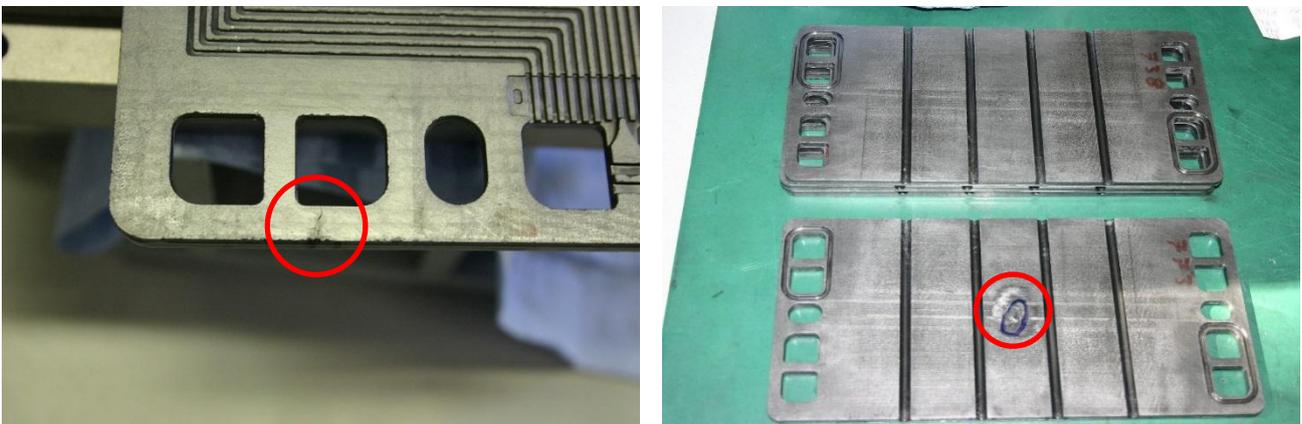
Der NT-übliche Grenzwert wird in allen Fällen überschritten, weil gegenüber den BPP der zusätzliche zwischen den BPHP hinzukommt, jedoch entsprechen die Widerstände denen aus dem Vorgängervorhaben, in welchem BPHP erfolgreich in BZ eingesetzt werden konnten. Somit können auch diese BPHP hinsichtlich ihrer Widerstände für den Einsatz in BZ verwendet werden.

Nachfolgend wurden die BPHP Dichtheitstests in Stack ähnlichen Aufbauten unterzogen, d.h. mit MEA und Dichtungen, allerdings mit modifizierten Randplatten, um den Aufbau zu vereinfachen (Abbildung 89). Dabei bestanden acht von zehn Platten die Tests mit Differenzdrücken von 500 mbar auf jedem der Ports und dem Flowfield.



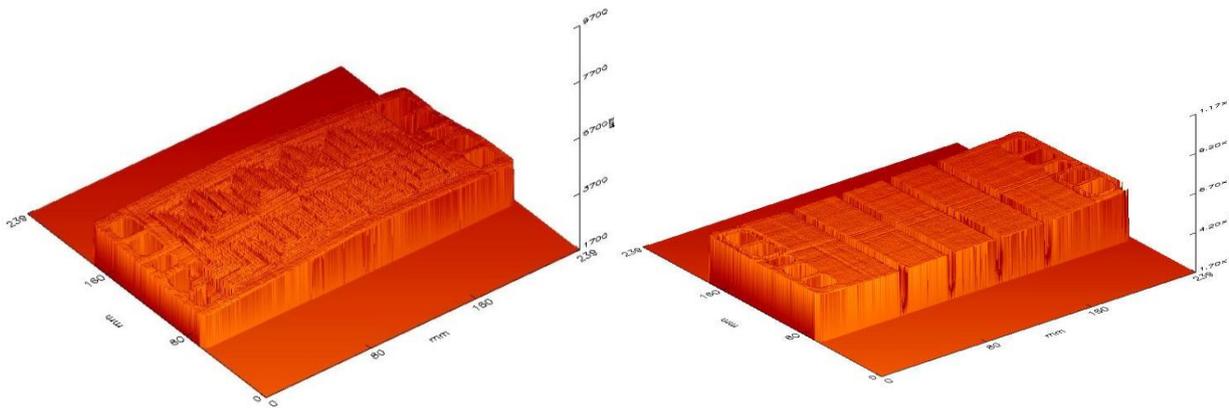
**Abbildung 89: Stack ähnlicher Aufbau für Dichtheits-tests und anschließende Dichtheitsprüfung**

Die nachfolgende optische Kontrolle der BPHP offenbarte an den BPHP zwei unterschiedliche aber typische Risse (Abbildung 90), welche bei der Erstkontrolle nicht auffällig waren. Zum einen angussnah mit Durchgang in das Flowfield und zum anderen ausgehend von einem Gasport nach außen.



**Abbildung 90: Festgestellte Defekte bei nachfolgender optischer Analyse**

Neben den vorgesehenen Widerstandsmessungen und den erforderlichen Dichtheitsprüfungen wurden auch geometrische Messungen der Platten mit einer optischen Koordinatenmessmaschine durchgeführt (Abbildung 91). Die Messungen zeigen, dass die bereits ohne Messgerät erkennbare Durchbiegung der Platten im tolerierbaren Bereich weniger Zehntel liegt. Da es sich nur um einen einachsigen Verzug handelt, kann dieser problemlos durch die Stackspannkräfte ausgeglichen werden.



**Abbildung 91: Überhöhte Topografie einer gefrästen BPP und einer gefrästen BPHP**

Des Weiteren konnten durch diese Messungen allseitig Nuttiefen und Wandstärken bestimmt werden. Die Werte liegen dabei innerhalb der während der Auslegung festgelegten Toleranzen. Der Aufbau eines Stacks mit den durchgeprüften BPHP kann somit erfolgen.

## 2.7 Arbeitspaket 7: Zelltest (ZBT)

In dem letzten AP sollen serienfertigungstauglich hergestellte HT-BPP zellüblich nachbearbeitet und in eine HT-PEM-Brennstoffzelle integriert, diese in Betrieb genommen und durch Strom-Spannungskurven zur Ermittlung des jeweiligen Stackwirkungsgrads charakterisiert werden. Da es während der Projektlaufzeit zahlreiche unbeeinflussbare Verzögerungen gab, musste die ursprüngliche Planung abgeändert werden. Aus dem AP 5 (siehe Abschnitt 2.5) ist bekannt, dass mit der vorliegenden Form keine funktionstauglichen BPP oder BPHP in einem variothermen Prozess herstellbar sind. Somit können diese auch nicht wie im Projektplan vorgesehen getestet werden. Einzig die BPHP mit Temperierstruktur ließen sich in einem isothermen Prozess allerdings nur mit einem einzigen Compound herstellen. Somit kann ein Stack mit spritzgegossenen BPHP aufgebaut und im Zellbetrieb charakterisiert werden.

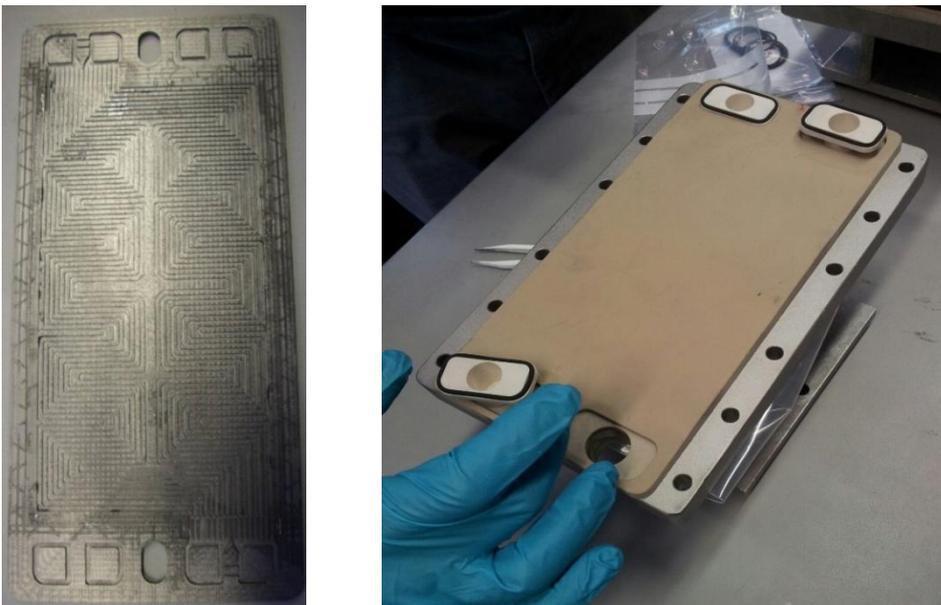
Da bereits vor den Spritzgießversuchen bekannt war, dass potentielle BPHP und BPP erst gegen Projektende zur Verfügung stehen können, es dann aber noch zu bis dato unbekannten Problemen mit dem komplett neu konstruierten Zelldesign kommen kann, muss dieses vorab umfangreich bzgl. der Manufakturfähigkeit und im Betrieb getestet werden. Dafür bot sich die frästechnische Herstellung von BPHP, BPP und Sonderrandplatten an, welche auch später für die in AP 6 (siehe Abschnitt 2.6) beschriebenen Dichtheitstests Verwendung fanden. Zudem konnten damit alle Einzelkomponenten wie MEA, Dichtungen, Medienhülsen usw. vorab einzeln und im Zusammenspiel getestet werden.

Um direkt weitere Ergebnisse für das vorliegende Vorhaben und AP zu erhalten, wurde für die Herstellung der gefrästen Platten auf heißgepresste Halbzeuge der Firma Eisenhuth aus PPS-Compound des ZBT zurückgegriffen. Bei dem Compound handelt es sich um Material, welches am ZBT primär zum Heißpressen entwickelt wurde. Nichtsdestotrotz wurde dies als potentielles

Spritzgießmaterial und somit als ein zu testender Kandidat angesehen, unter der Voraussetzung, dass die variotherme Prozessführung die Spritzgießbarkeit außerordentlich verbessert. Obwohl dies nicht der Fall war, stand mit diesen Platten zumindest eine Referenz zur Verfügung, an welcher sich nachfolgende Aufbauten hinsichtlich elektrischer und mechanischer Eigenschaften messen lassen.

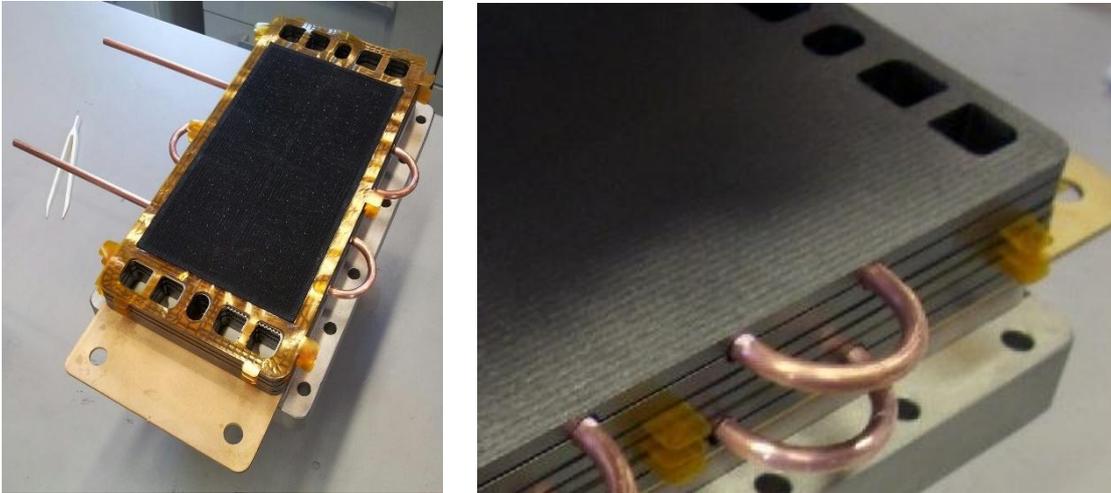
Im Antrag war die Verwendung von Celtec MEA Material der Firma BASF vorgesehen. Auf eine erhältliche Standardgröße wurde somit auch das Zelldesign ausgelegt. Da BASF das Geschäft mit HT-MEAs in der Zwischenzeit eingestellt hat, musste eine alternative Zulieferquelle identifiziert werden. Die MEAs konnten letztendlich von der Firma Fischer eco solutions bezogen werden.

Zunächst war es erforderlich, Halbzeuge und Fertigteile zu beziehen sowie die benötigten Bauteile für die Stackaufbauten anzufertigen. Dazu gehören Stahlendplatten und Gewindestangen, Isolationsplatten und Medienhülsen aus HT-Polymer, vergoldete Kupferstromabnehmer, gelaserte FKM Flachdichtungen, Kupfer-Rohrwendel und die Compound BPHP und BPP mit dazugehörigen Einlegern aus identischem Material. Zu den Fertigteilen gehören O-Ringe, HT geeignete Verbindungselemente, Federelemente sowie Schläuche und Rohre zum Anschluss der Stacks. Die fertigen Bauteile konnten für erste Handlingversuche, Dichtheitstests und Zellaufbauten verwendet werden. Dabei erwies sich das Handling der einzelnen Bauteile und Baugruppen als manufakturgeeignet. Dennoch waren Modifikationen erforderlich, da es bei einigen Testaufbauten zu Brüchen von BPHP an den dünnsten Stellen kam. Im Anschluss an erforderliche Nachfertigungen von BPHP konnten alle Komponenten erfolgreich auf ihre Eignung geprüft werden. Abbildung 92 zeigt dazu eine gefräste BPP-Randplatte als Sonderbauteil nach einem Test mit Wasserrückständen und Abdrücken der Dichtung sowie die Montage einer Endplattenbaugruppe in Vorbereitung eines Tests.



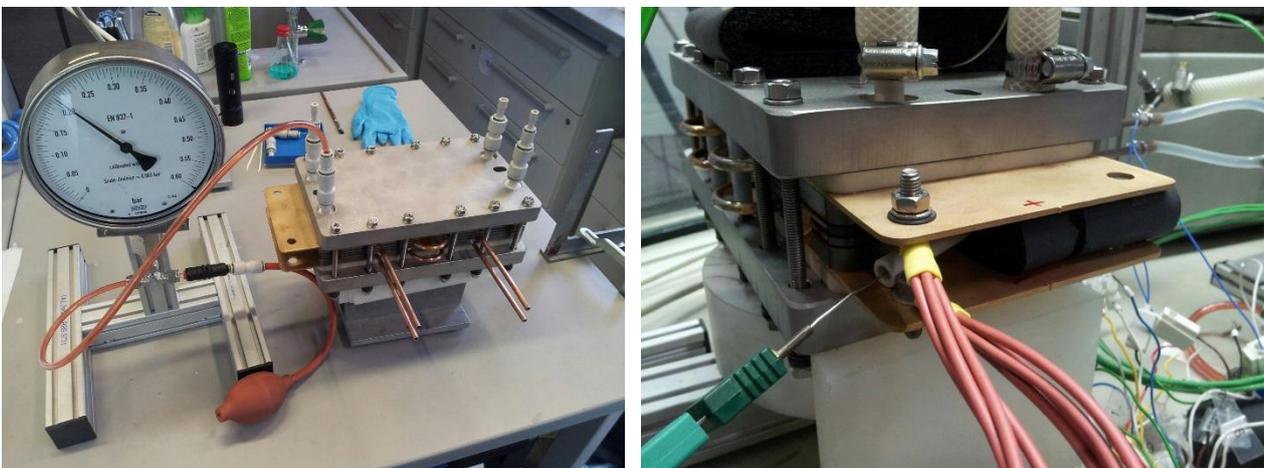
**Abbildung 92: Gefräste BPP-Randplatte aus PPS Compound nach einem Test, Montage einer Endplattenbaugruppe für Testaufbauten**

Aufgrund von Vorgaben des vorhandenen Teststands und der teuren frästechnischen Anfertigung von BPP wurde der erste Stack als Dreizeller aufgebaut (Abbildung 93). Dieser erhielt zwei temperierbare Bipolar-Randplatten mit Kupferwendel und zwei einteilige Bipolarplatten in der Mitte des Stacks, sodass alle möglichen Plattenvarianten in dem Stack vorkamen.



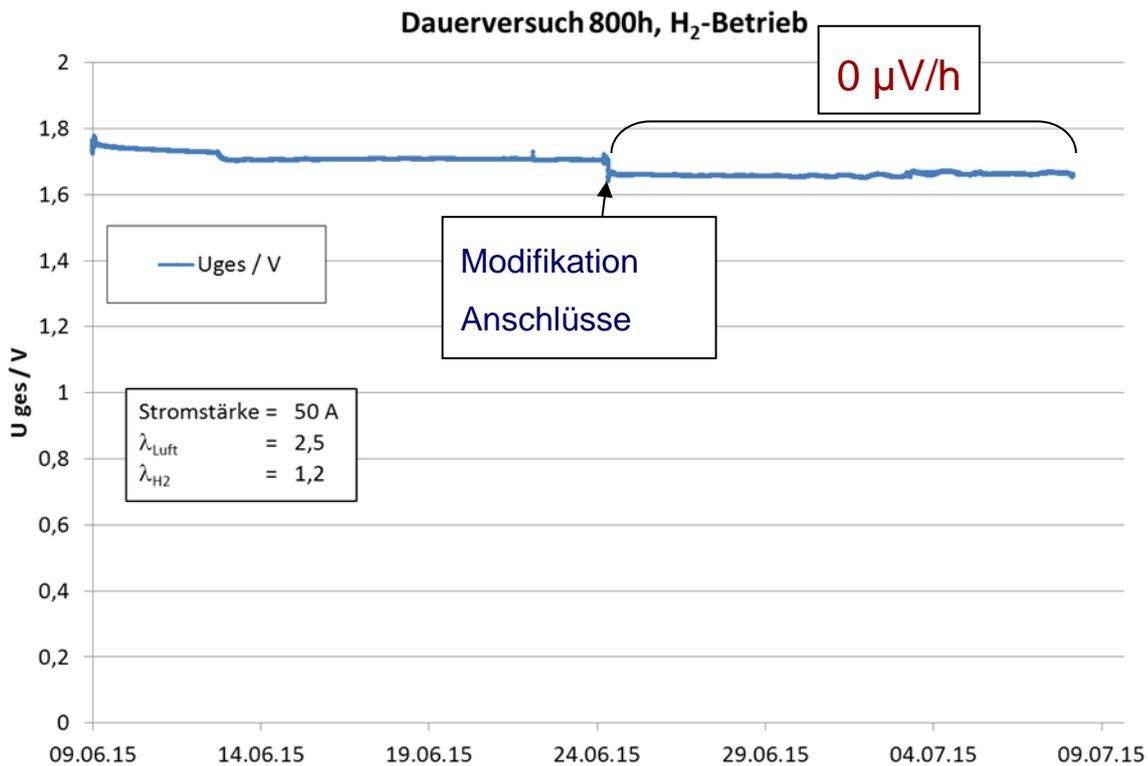
**Abbildung 93: Aufbau 3-zelliger HT-Stack**

Nach erfolgreichem Dichtetest wurde der Stack mit Sensorik versehen und in den Teststand eingebaut (Abbildung 94). Nach ersten Tests und einigen Stunden Betriebszeit wurde zusätzlich eine äußere Isolierung an den Stack angebracht, um für eine homogene Temperaturverteilung zu sorgen.



**Abbildung 94: Dichtungsprüfung von Stack Nr.1 und Stack im Teststand**

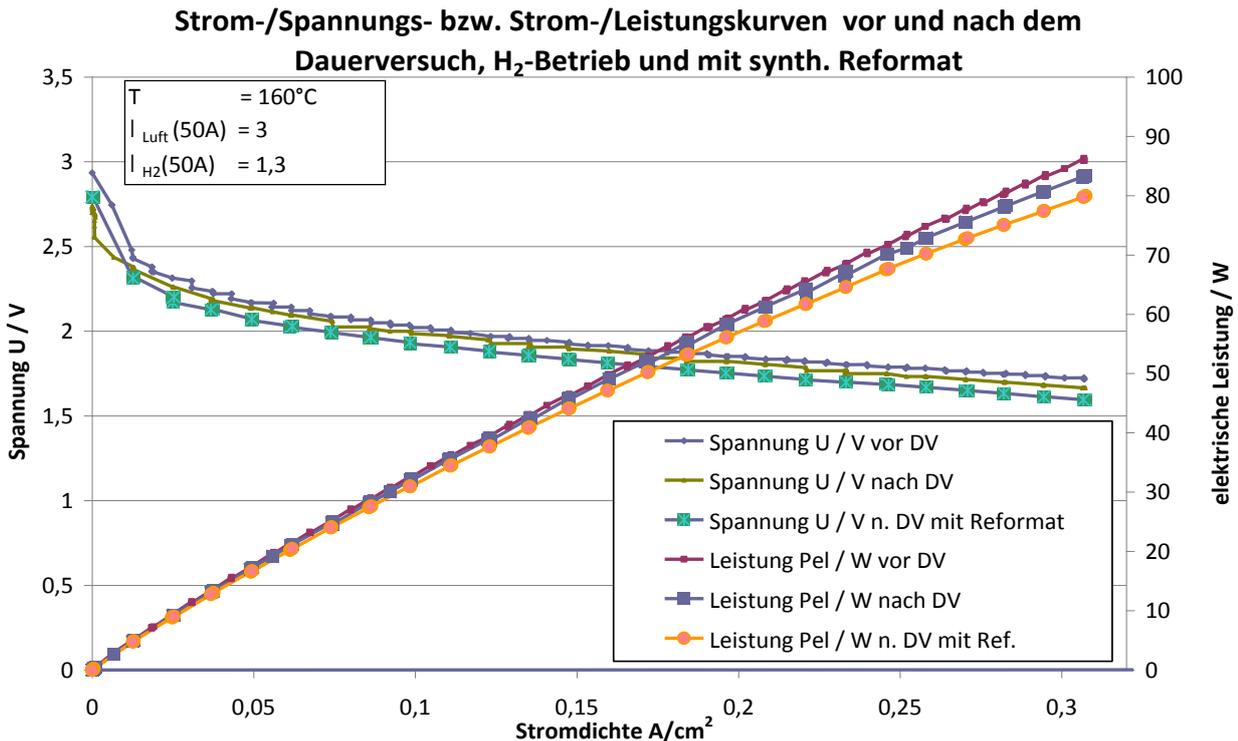
Nach ca. 100 Betriebsstunden Einfahren mit diversen An- und Abfahrvorgängen wurde ein Dauerversuch gestartet, sodass in Summe eine Gesamtbetriebszeit von 800 Stunden realisiert werden konnte, was die einwandfreie Funktionsfähigkeit des Stacks belegt. Der Betriebspunkt während des Dauerversuchs lag bei 50 A, also  $0,31 \text{ A/cm}^2$  und einer Temperatur von  $160 \text{ }^\circ\text{C}$ .



**Abbildung 95: Zeitlicher Verlauf der Spannung über der Zeit im Dauerversuch mit Stack Nr. 1**

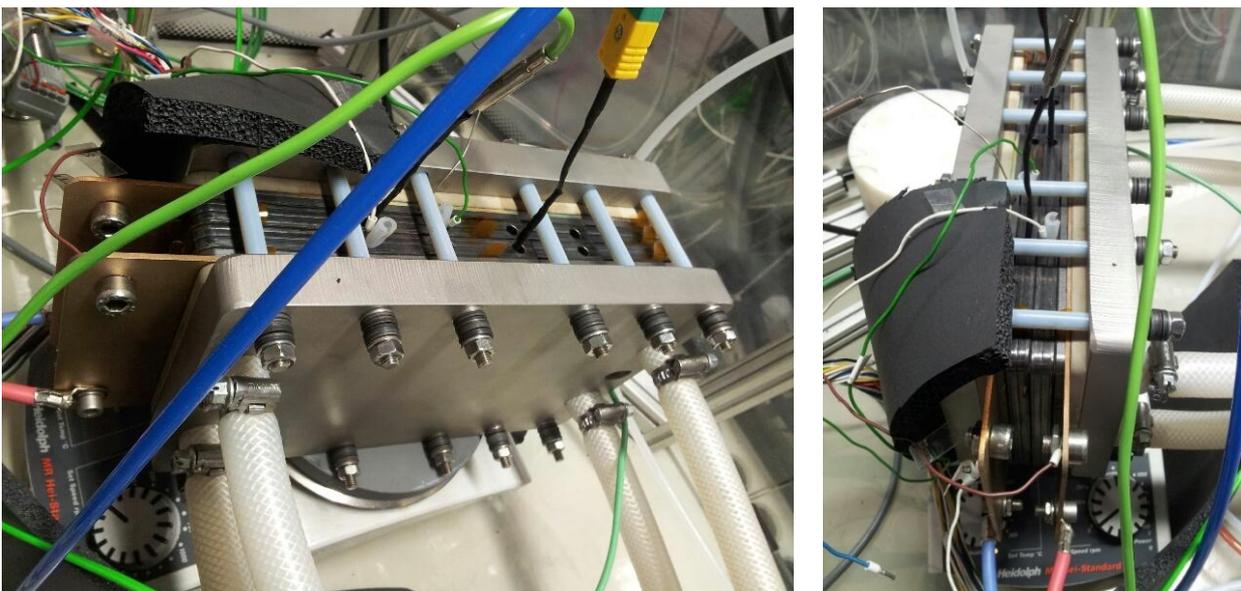
Insgesamt ergibt sich eine Degradationsrate von 127  $\mu\text{V}/\text{h}$ . Dies ist aber vor allem auf kleinere geplante Laborabschaltungen und dem Verwenden eines fehlerhaften Schlauches zurückzuführen, welcher nach ca. 360 Stunden ausgetauscht wurde. Da der fehlerhafte Schlauch für einen kontinuierlichen Druckanstieg gesorgt hat, verlor der Stack nach dem Austausch schlagartig an Leistung. Der darauf folgende maßgebliche Betrieb weist jedoch keine Degradationsrate mehr auf.

Neben dem Einfahrbetrieb und dem Dauerversuch wurden zu Beginn und zum Ende des Dauerversuchs charakterisierende UI-Kennlinien aufgenommen (Abbildung 96). Es zeigt sich ein typischer Verlauf für eine HT-PEM-BZ. Die geringe Degradation ist an der geringeren Spannung der Kurve nach dem Dauerversuch erkennbar. Zusätzlich wurde, wie im Antrag vorgesehen, die Reformattauglichkeit durch die Nutzung synthetischen Reformats überprüft. Als Reformat wird ein aus der Methan-Reformierung stammendes Gasmisch mit  $\text{H}_2\text{CO}_2$  und CO bezeichnet. Der sich dadurch einstellende Spannungsverlust von 3,1 % im höchsten Betriebspunkt ist erfahrungsgemäß als vergleichsweise gering anzusehen. Somit hat sich das Design der Brennstoffzelle und der strömungsmechanischen Auslegung der BPP als sehr gut für Reformat tauglich erwiesen.



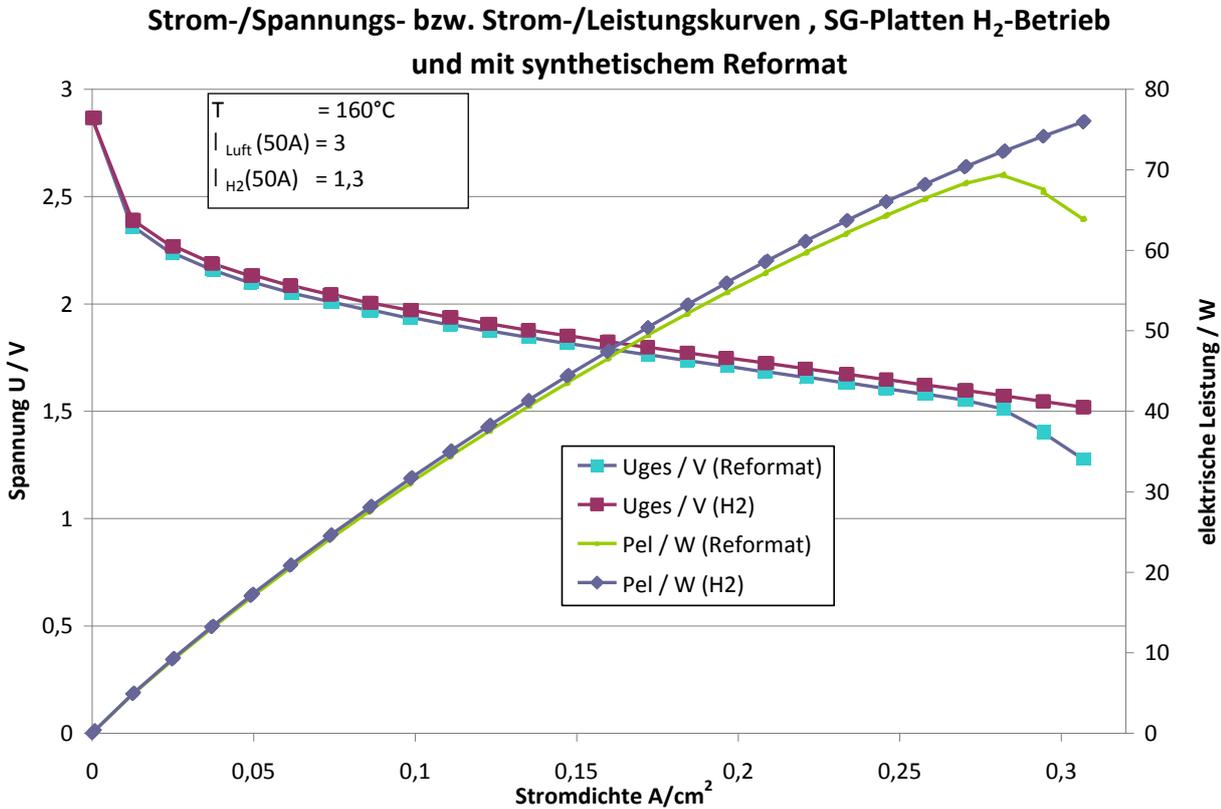
**Abbildung 96:  $U_i$  und  $P_i$ -Kennlinien vor und nach dem Dauerversuch und bei Reformatbetrieb**

Parallel zu dem Dauerbetrieb wurde der zweite Stack mit den spritzgegossenen BPHP aus AP 5 (siehe Abschnitt 2.5) hergestellt. Da sich bei dem Dauerbetrieb des ersten Stacks herausstellte, dass eine zusätzliche Temperierung bei dieser Zellanzahl nicht erforderlich ist, wurde in Hinblick auf die Mechanik auf den Einbau der Kupferrohre verzichtet und stattdessen eine externe Initialbeheizung vorgesehen (Abbildung 97). Auch wenn eine größere Zellanzahl möglich gewesen wäre, wurde aus Gründen der Vergleichbarkeit mit dem ersten Stack ein 3-zelliger Stack aufgebaut und im Dauerversuch mit Wasserstoff anstatt synthetischem Reformat betrieben.



**Abbildung 97: HT-PEM-Brennstoffzelle mit spritzgegossenen Bipolar-Halbplatten im Teststand**

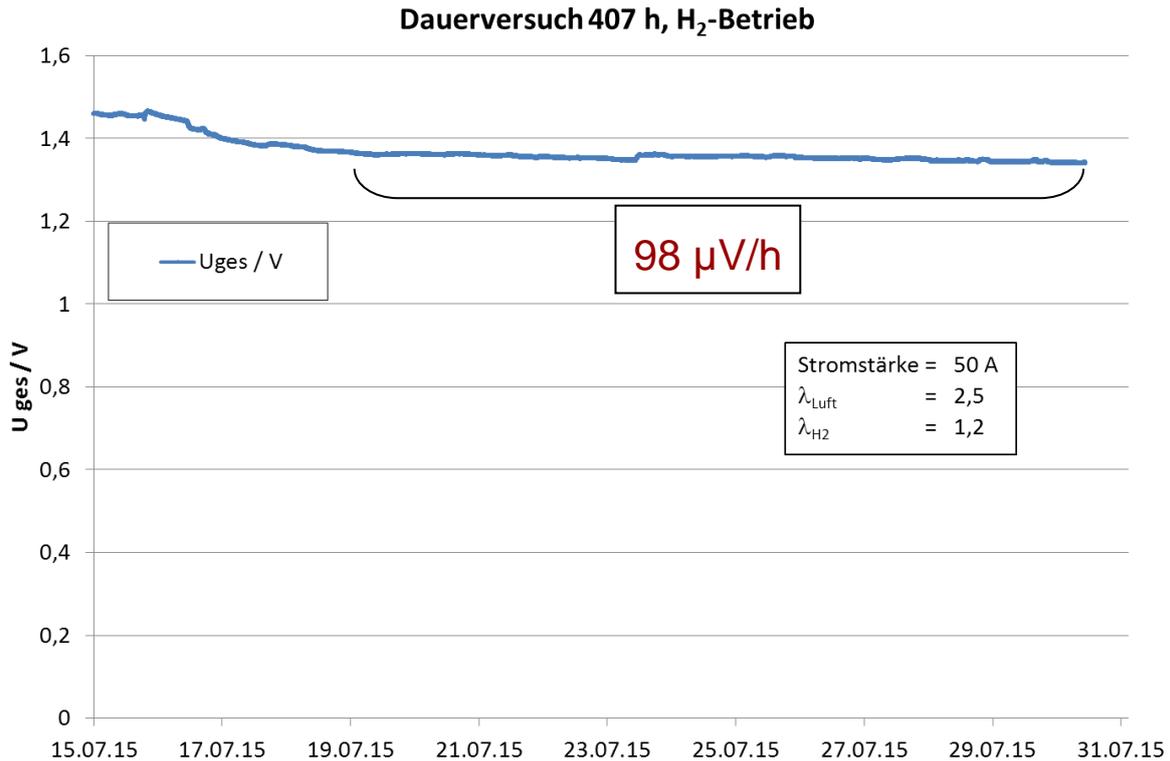
Nach anfänglicher Messung von UI-Kennlinien im Wasserstoff und Reformatbetrieb (Abbildung 98) wurde der Dauerversuch mit Stack Nr. 2 gestartet. Aufgrund der höheren Widerstände des Spritzgießmaterials, der zusätzlichen Kontaktstelle und der höheren Materialstärke aufgrund der ausschließlichen Verwendung von Halbplatten, muss sich ein geringeres Spannungsniveau ergeben. Dies fällt mit 12,5 % im Wasserstoffbetrieb noch verhältnismäßig moderat aus.



**Abbildung 98: U<sub>i</sub> und P<sub>i</sub>-Kennlinie vor dem Dauerversuch mit H<sub>2</sub> und Reformat von Stack Nr. 2**

Im Reformatbetrieb wurde bei höheren Stromdichten jedoch ein Einbrechen der Spannung festgestellt. Ursächlich kann die frästechnische Nachbearbeitung der BPHP sein, bei der bewusst etwas mehr abgefräst wurde, um die Einleger mit gegebener Stärke noch sauber einpassen zu können und somit die Dichtheit zu gewährleisten. Im moderateren Stromdichtebereich von 0,25 A/cm<sup>2</sup> ergibt sich allerdings eine nur um 2,5 % geringere Leistung als im Wasserstoffbetrieb.

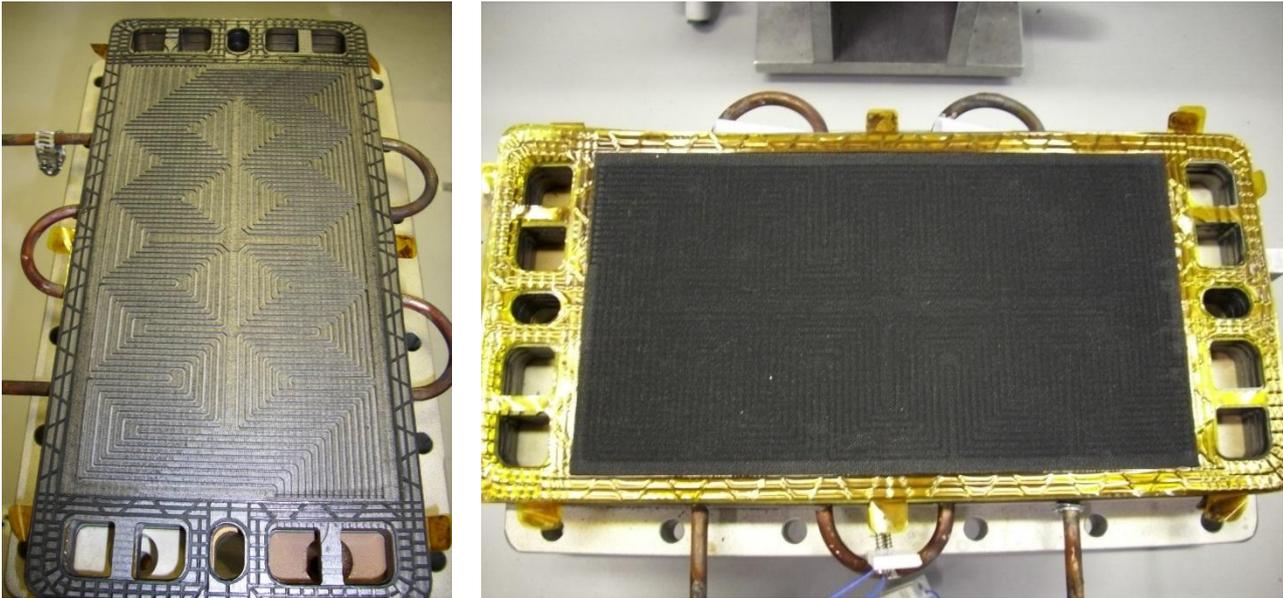
Abbildung 99 zeigt die Ergebnisse des Dauerbetriebs. Der Stack konnte über 407 Stunden bei identischen Bedingungen wie Stack Nr. 1 betrieben werden und wird weiterhin betrieben. Aus dem gesamten Verlauf geht eine Degradationsrate von 321 µV/h hervor. Bei Betrachtung der letzten 12 Tage, unter Ausschluss von Einfahrverlusten, ergibt sich eine geringere Degradationsrate von 98 µV/h. Im Vergleich zu Stack Nr.1 und zu anderen Stacks ist die Degradationsrate trotzdem noch relativ hoch. Ursächlich können Schwierigkeiten bei der homogenen Temperierung dieses Stacks sein, weil auf den Einsatz der Kupfer-Rohrwendel verzichtet wurde. Eine weitere Ursache kann der Einsatz eines bisher im BZ-Bereich ungetesteten PPS-Polymers sein. Dies gilt es, in folgenden Forschungsvorhaben weiter zu ergründen.



**Abbildung 99: Zeitlicher Verlauf der Spannung über der Zeit im Dauerversuch mit Stack Nr. 2**

Da es nicht möglich war BPP im variothermen Prozess herzustellen, musste auf den Bau und Betrieb eines Demonstrators mit 2 kW Leistung verzichtet werden. Mit den isotherm hergestellten BPHP wäre ein derartiger Aufbau möglich gewesen, aufgrund der hohen Stärke der BPHP und der somit unrealistischen Bauhöhe wurde aber darauf verzichtet. Aus den Teststandsdaten der vorliegenden Versuche kann abgelesen werden, dass für den Reformatbetrieb ein 86-zelliger Stack und für den Wasserstoffbetrieb ein 79-zelliger Stack hätte gebaut werden müssen, um jeweils die anvisierten 2 kW Leistung zu erreichen. Das Zellkonzept und die Manifolds sind ausreichend dimensioniert, um einen solchen Stack zu versorgen.

Da Stack Nr.2 über das Projektende hinaus weiterbetrieben wird, erfolgt die optische Analyse der Bauteile nach dem Betrieb nur bei Stack Nr.1 (Abbildung 100). An den BPP sind keine Veränderungen feststellbar, welche auf den Brennstoffzellenbetrieb zurückzuführen sind oder diesen negativ beeinflussen könnten. Gleiches gilt für die übrigen Bauteile des Stacks (MEA, Medienhülsen usw.), welche mit den Prozessmedien beaufschlagt wurden. Abbildung 100 rechts zeigt zudem einen sehr gleichmäßigen Abdruck des Flowfields auf der MEA, was für eine homogene Verpressung der MEA spricht.



**Abbildung 100: Bipolarplatte mit Dichtung und MEA nach dem Betrieb**

### **3. Erreichte Ergebnisse und Gegenüberstellung zu den avisierten Zielen**

Das Projekt konnte, auch durch die Verschiebung von personellen Ressourcen zwischen einzelnen Arbeitspaketen und die Verlängerung der Projektlaufzeit um sechs Monate, wichtige Ergebnisse und Anknüpfungspunkte für eine industrielle Verwertung liefern.

Im Bereich der Materialentwicklung von hochgefüllten und gleichzeitig gut fließfähigen Compounds für HT-Bipolarplatten konnten, wenn auch mit deutlich zeit- und personalintensiveren Untersuchungen als im Antrag vorgesehen, neue vielversprechende Materialformulierungen gefunden werden, die im Laufe des Projekts auch zu Bipolarplatten weiterverarbeitet und in Brennstoffzellen-Stacks getestet werden konnten.

Des Weiteren wurden zwei geometrisch sehr unterschiedliche Bipolarplatten in einteiliger und zweiteiliger Ausführung entwickelt und dabei antragsgemäß wenig Rücksicht auf bekannte Einschränkungen durch isotherme Spritzgießprozesse genommen. Zudem war es erforderlich eine komplette Entwicklung eines neuen Brennstoffzellenstacks durchzuführen. Parallel zur Entwicklung der Bipolarplatten erfolgten iterativ die Entwicklung der dazugehörigen Formeinsätze und die Umkonstruktion des zur Verfügung gestellten Spritzgießwerkzeugs. Als Fazit hat sich dieser eng miteinander verknüpfte Aufgabenkomplex als sehr herausfordernd und zeitaufwendig dargestellt. Zudem erfolgte die externe Anfertigung der Bauteile samt Nacharbeiten nicht zur vollsten Zufriedenheit, was sich teilweise in den Versuchsergebnissen niederschlug und unaufholbare zeitliche Rückstände ergab, sodass notwendige Überarbeitungen der Formeinsätze nicht mehr erfolgen konnten.

Jedoch konnten sehr wichtige Erkenntnisse aus den variothermen Spritzgießprozessen mit drei Compounds, insbesondere für die Entwicklung von großflächigen Bipolarplatten, gewonnen werden. Als äußerst wichtiges Erkenntnis erweist sich der positive Einfluss der entwickelten variothermen Prozesse auf die elektrischen Widerstände und deren Homogenisierung über die komplette aktive Fläche. Die Erkenntnis, dass Portbereiche auch bei variothermen Spritzgießprozessen sehr sensible Bereiche sind und entsprechend designed werden müssen, ist ebenfalls neu. Da notwendige Anpassungen der Portbereiche im Rahmen der Projektlaufzeit nicht mehr erfolgen konnten, war es nicht möglich, voll funktionsfähige Bipolarplatten aus einem variothermen Prozess zu erzeugen.

Dennoch konnten zwei Brennstoffzellenstacks mit spritzgegossenen und gefrästen Bipolarplatten mit 163 cm<sup>2</sup> aktiver Fläche aus zwei verschiedenen PPS Compounds aufgebaut und ausgiebig charakterisiert werden. Zudem konnten beide Stacks über mehrere hundert Stunden im Dauerbetrieb ihre Funktionsfähigkeit unter Beweis stellen und wichtige Erkenntnisse für die Material- und Brennstoffzellenentwicklung generieren.

Die Forschungsziele wurden somit weitestgehend erreicht.

### 3.1 Verwendung der Zuwendung

Das Forschungsvorhaben wurde von zwei Forschungsstellen, mit projektspezifischen Kompetenzfeldern auf dem Gebiet der Materialentwicklung, der Simulation und der Verarbeitung sowie der Brennstoffzellentechnik durchgeführt.

#### FST 1: Zentrum für Brennstoffzellen Technik (ZBT)

- Materialentwicklung und Charakterisierung
- Brennstoffzelle
- Bipolarplatte
- Spritzguss

Für die Durchführung der Arbeiten wurde folgendes wissenschaftlich technisches Personal eingesetzt:

- 9,75 MM wissenschaftliche Mitarbeiter
- 7,25 MM wissenschaftlich-technische Mitarbeiter
- 6,5 MM technische Mitarbeiter

Im Rahmen des Vorhabens wurden folgende Geräte beschafft und eingesetzt:

- 2-Kreis Öltemperiergerät (Einsatz an beiden Forschungsstellen im Rahmen des Vorhabens zur Werkzeugtemperierung)
- Formeinsätze für das Spritzgießwerkzeug (Einsatz für die Herstellung der Bipolarplatten zu Projektende)

Leistungen Dritter wurden nicht in Anspruch genommen.

FST 2: Universität Duisburg-Essen, Institut für Produkt Engineering (IPE),

Lehrstuhl für Konstruktion und Kunststoffmaschinen

- Spritzgießen
- Materialcharakterisierung für die Spritzgießsimulation
- Spritzgießsimulation

Für die Durchführung der Arbeiten wurde folgendes wissenschaftliches Personal eingesetzt:

- 23 MM wissenschaftliche Mitarbeiter

Im Rahmen des Vorhabens wurden folgende Geräte beschafft und eingesetzt:

- 2 Stück Formeinsätze für Probekörper (Einsatz für die Herstellung von Probekörpern im Projekt)

Leistungen Dritter wurden nicht in Anspruch genommen.

### **3.2 Notwendigkeit der Arbeiten**

Die geleisteten Arbeiten der beteiligten Forschungsstellen entsprachen mindestens dem begutachteten und bewilligten Forschungsantrag, hierfür waren jedoch ein verschobener Personaleinsatz und eine kostenneutrale Projektverlängerung erforderlich. Die geleisteten Arbeiten waren für die Durchführung des Vorhabens notwendig und angemessen. Die beschafften Komponenten und Werkzeuge wurden im Projekt verwendet, ohne diese war eine Durchführung des Vorhabens nicht möglich.

Alle Arbeiten wurden durch qualifizierte wissenschaftliche und technische Mitarbeiter durchgeführt, die teilweise durch studentische Mitarbeiter unterstützt wurden.

## **4. Nutzen und wirtschaftliche Bedeutung für KMU**

Die im Projekt ermittelten Ergebnisse zur Auslegung, Konstruktion und dem Betrieb eines Spritzgießwerkzeugs zur Herstellung von HT-Bipolarplatten in einem variothermen Spritzgießprozess liefern wichtige Aussagen für die Herstellung und den Einsatz spritzgießfähiger HT-Compounds in zukünftigen HT-PEM-Brennstoffzellensystemen. Die grundsätzlich sehr anspruchsvolle Verarbeitung von hochgefüllten Compounds kann durch das in dem Projekt erarbeitete materialeitige Know-how zum Zusammenhang von Materialformulierung, Verarbeitbarkeit und Materialeigenschaften dahingehend vereinfacht werden, dass es potentiellen Herstellern (Compoundeure) ermöglicht wird, sich in diesem Bereich weiterzuentwickeln und zu etablieren. Das erarbeitete Wissen ist gerade für die Hersteller von gefüllten Polymerwerkstoffen interessant und nicht nur auf den speziellen Bereich der höchstgefüllten kohlenstoffhaltigen Compounds für Brennstoffzellen-Anwendungen beschränkt. Neben Anwendungen in der

Batterietechnik ist gerade auch die hohe Wärmeleitfähigkeit in Verbindung mit den hohen möglichen Einsatztemperaturen der Einsatz dieser Materialien für Anwendungen im Bereich Wärmeableitung (Heat-sink) oder Wärmetauschern höchst interessant.

Die dargestellten Ergebnisse zur Auslegung und Konstruktion von Spritzgießwerkzeugen in Verbindung mit dem Abgleich von im realen Spritzgießprozess generierten Prozess- und Bauteildaten ermöglichen mittelständischen Simulationsdienstleistern und Werkzeugbauern konkrete Werkzeugauslegungen vorzunehmen und auf diesem Wissen aufzubauen. Die zur Spritzgießsimulation entwickelten Materialmodelle, insbesondere für die Viskositäts-, pvT- und kalorimetrischen Compouneigenschaften legen den Grundstein zur optimalen Auslegung von Spritzgusswerkzeugen. Anbieter von Spritzgießsimulationssoftware als auch mittelständische Simulationsdienstleister können auf diese Materialdatenbasis zurückgreifen. Damit kann die Spritzgießsimulationssoftware im Hinblick auf den für hochgefüllte Thermoplast-Compounds charakteristischen Formfüllvorgang und die Vorhersage von Bauteileigenschaften weiterentwickelt werden.

Das umfangreich erarbeitete Know-how zum Betrieb der variothermen Werkzeugtemperierung an zwei verschiedenen Spritzgießmaschinen ermöglicht es auch mittelständischen Unternehmen dieses Know-how zu nutzen und höchstgefüllte elektrisch und thermisch leitfähige Polymer-Compounds spritzgießtechnisch zu verschiedensten Produkten zu verarbeiten.

Umfangreiche aus dem Projekt resultierende Industriekontakte bestätigen das starke Interesse an den in dem Projekt entwickelten Technologien. Darüber hinaus haben die Forschungsstellen von sich aus Unternehmen aus dem Kreis potenzieller Interessenten aktiv auf eine Weiterführung der begonnenen Entwicklung angesprochen, sodass gerade bei den Sitzungen des projektbegleitenden Ausschusses auch immer wieder neue Kontakte geknüpft und ein Networking zwischen verschiedensten Firmen stattgefunden hat.

Die Entwicklung eines variothermen Spritzgießprozesses zur Herstellung von HT-BPP mit deutlich größeren Abmessungen bietet HT-BZ-Herstellern die Möglichkeit, gänzlich neue Stackgeometrien umzusetzen. Spritzgießsimulationen stellen hierbei ein wichtiges, unterstützendes und kostensparendes Werkzeug zur Auslegung dieser Geometrien und der Spritzgießwerkzeuge sowie der Absicherung der Prozessfähigkeit dar. Durch diese Weiterentwicklung der bisherigen Verfahrenskette und der Entwicklung kostengünstiger, ähnlich leistungsfähiger HT-Compounds können die Produktionskosten von Bipolarplatten weiter gesenkt werden. Diese Kostensenkung und die erzielte Steigerung der Wettbewerbsfähigkeit bei der Herstellung eines Wiederholelements in großer Stückzahl stellen eine notwendige Bedingung zur breiten Markteinführung von BZ-Systemen dar.

Es ergeben sich für potentielle Anwender, aber auch für die weitere Forschung neue Aspekte hinsichtlich des Verfahrens und des Materials. Die genutzten Kontakte zur Industrie, wie auch die

Kooperationen mit Mitgliedern des projektbegleitenden Ausschusses haben gezeigt, dass ein hohes Interesse an den Forschungsergebnissen besteht. Dies wird auch durch die sehr aktive Teilnahme der Unternehmen und die außergewöhnlich umfangreiche Unterstützung des Projektes durch Vorhabenbezogene Aufwendungen der Wirtschaft (VAW) dokumentiert, wofür die Forschungsstellen sich hier explizit bedanken. Daher wird auch die Umsetzbarkeit der Forschungsergebnisse in der Wirtschaft als positiv bewertet, hierzu wurden auch bereits zahlreiche Aktivitäten der Projektpartner wie folgend erläutert durchgeführt.

## 5. Ergebnistransfer und Veröffentlichungen

Im Folgenden werden die Maßnahmen zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft sowie alle Veröffentlichungen, die die Ergebnisse der erzielten Forschungsergebnisse betreffen, dargestellt.

Die Übernahme der Forschungsergebnisse in die akademische Lehre wird darüber hinaus über den „Lehrstuhl für Konstruktion und Kunststoffmaschinen“, Prof. Dr. Johannes Wortberg der Universität Duisburg-Essen erfolgen bzw. ist bereits zum Teil erfolgt.

Die Übernahme der Forschungsergebnisse in die akademische Lehre wird zusätzlich über den Lehrstuhl „Institut für Energie- und Umweltverfahrenstechnik, Energietechnik“ von Prof. Dr. A. Heinzl der Universität Duisburg-Essen erfolgen bzw. ist bereits zum Teil erfolgt.

Alle durchgeführten Transfermaßnahmen sind der folgenden Tabelle zu entnehmen, zusätzlich wurden zahlreiche Publikationen im Projekt durchgeführt die folgend gelistet sind.

**Tabelle 4: Übersicht der durchgeführten Transfermaßnahmen**

Datum/ Zeitraum	Art	Erläuterung
13.02.2013	Erster projektbegleitender Ausschuss in Duisburg (ZBT) (16 Teilnehmer)	Vorstellung des Projektes und Diskussion der ersten Ergebnisse
08.- 12.04.2013	Hannover-Messe 2013	Exponate zum Projekt auf dem Messestand des ZBT
16.01.2014	Zweiter projektbegleitender Ausschuss in Duisburg (ZBT) (33 Teilnehmer)	Vorstellung der aktuellen Projektergebnisse und Diskussion
07.- 11.04.2014	Hannover-Messe 2014	Exponate zum Projekt auf dem Messestand des ZBT
23.10.2014	Dritter projektbegleitender Ausschuss in Duisburg (ZBT) (11 Teilnehmer)	Vorstellung der aktuellen Projektergebnisse und Diskussion
01.- 02.12.2014	6. NRW nano-Konferenz	Exponate zum Projekt auf dem Messestand des ZBT
08.- 10.12.2014	Metz Expo „Euro India Technology Sourcing“ (Frankreich)	Vortrag und Exponate zum Projekt auf dem Messestand des ZBT
12.- 16.04.2015	Hannover-Messe 2015	Exponate zum Projekt auf dem Messestand des ZBT
Kontinuierlich	Abschlussarbeiten zur Problematik des Forschungsvorhabens	Kennen lernen und vermitteln von wissenschaftlichen Erkenntnissen und Methoden. Heranführen von Studierenden an selbstständiges wissenschaftliches Arbeiten.

**Tabelle 5: Übersicht der Transfermaßnahmen nach Projektende**

Datum/ Zeitraum	Art	Erläuterung
08.07.2015	Vierter Projektbegleitender Ausschuss in Duisburg (ZBT)	Vorstellung der erzielten Ergebnisse und Abschlussdiskussion
Oktober 2015	World of Energy Solutions (F-Cell)	Exponate zum Projekt auf dem Messestand des ZBT
Kontinuierlich	Abschlussarbeiten zur Problematik des Forschungsvorhabens, Einsatz von Studentischen Hilfskräften & Praktikanten	Kennen lernen und vermitteln von wissenschaftlichen Erkenntnissen und Methoden. Heranführen von Studierenden an selbstständiges wissenschaftliches Arbeiten.
7.- 11.06.2015	Beitrag im Tagungsband und Vortrag bei Proceedings of Polymer Processing Society 31 <sup>th</sup> (PPS-31) in Jeju Island, Korea: Titel des Beitrags: "Processing highly filled polyphenylene sulfide on injection molding machines for standard applications"	Im Rahmen der Proceedings of Polymer Processing Society werden die Forschungsergebnisse (Forschungsstelle 2) in Jeju Island, Korea einem internationalen Publikum vorgestellt. Der Beitrag wurde eingereicht.
21.- 25.09.2015	Beitrag im Tagungsband und Vortrag bei Polymer Processing Society Conference 2015 in Graz, Österreich: Thema des Beitrags: "Characteristics of injection molding simulation with variothermal mold temperature control"	Im Rahmen der Polymer Processing Society Conference werden die Forschungsergebnisse (Forschungsstelle 2) in Graz, Österreich einem internationalen Publikum vorgestellt.
Nach Projektende	Veröffentlichung in Fachzeitschriften (national und international)	Bspw. Kunststoffe, Zeitschrift Kunststofftechnik/Journal of Plastics Technology (WAK)
Nach Projektende	Technologietransfer in die Wirtschaft	Wie schon bereits im Projekt HT-1 erfolgreich durchgeführt, ist es geplant, das im Rahmen des Projektes entwickelte Verfahren an die Wirtschaft zu lizenzieren.

Alle in diesem Forschungsvorhaben entstandenen Publikationen sind der folgenden, chronologisch sortierten Liste zu entnehmen:

**Vorträge:**

Derieth, T.: *Herausforderungen bei der Herstellung hoch leitfähiger Kunststoffcompounds*. Workshop des VDMA Arbeitskreis Brennstoffzelle, 14.02.2013, Duisburg

Gillmann, M.: *Elektrisch und thermisch hochleitfähige Kunststoffe für Brennstoffzellen und andere Anwendungen*. POLYTRONICS 2013 VDI WISSENSFORUM, 19./20.02. 2013, Frankfurt

Birkholz, A.; Wortberg, J.: *Material data of high-performance, highly-filled thermoplastic compounds for injection molding simulation with variothermal mold temperature control*. Proceedings of Polymer Processing Society 29<sup>th</sup> (PPS-29), 15.-19.07.2013, Nuremberg, Germany

Derieth, T.: *Challenges in processing and marketing high temperature compounds for bipolar plates – opportunities in applying it*. f-cell 2013, 30.09.2013, Stuttgart

Derieth, T.: *Besondere Aspekte bei der Verarbeitung extrem hoch gefüllter Compounds für Brennstoffzellen, Batterien und Wärmeübertrager*. 11. Duisburger Extrusionstagung, 02./03.04.2014, Duisburg

Grundler, M.: *Polymer-Compounds with high thermal conductivity*. Euro Hybrid - Materials and Structures Int. Conference, 10./11.04.2014, Stade

Birkholz, A.; Tschiersky, M.; Wortberg, J.; *Injection molding simulation with variothermal mold temperature control of highly filled polyphenylene sulfide*. Proceedings of Polymer Processing Society 30<sup>th</sup> (PPS-30), 08.-12.06.2014, Cleveland, USA

Brokamp, S.: *Elektrisch und thermisch leitfähige Kunststoffe in der Brennstoffzelle: Herausforderungen bei der Verarbeitung und im Einsatz*. 16. Fachtagung Fortschritte in der Kunststofftechnik - Theorie und Praxis -, 26.06.2014, Osnabrück

Derieth, T.: *Characterization methods for bipolar plate materials – Identifying low cost solutions for industrial use*. f-cell 2014, 06.-08.10.2014, Stuttgart

Gillmann, M.: *Cost effective, highly conductive and corrosion resistant thermoplastic materials for fuel cells, large scale batteries and as a metal substitution product in heat exchangers*. Euro India Technology Sourcing, 08.-10.12.2014, Metz, France

Derieth, T.: *Brennstoffzellen im Automobilbau*. 18. Kunststoff- Motorbauteile Forum, 26.27.01.2015, Spitzingsee, Österreich

Birkholz, A.: *Spritzgießen von Bipolarplatten aus elektrisch leitfähigen, hochgefüllten Thermoplast-Compounds*. VDI-Jahrestagung Spritzgießen 2015, 10./11.02.2015, Baden-Baden

Grundler, M.: *Hochwärmeleitfähige Polymer-Compounds als Metalleersatz?* 1. Niedersächsisches Symposium Materialtechnik, 12./13.02.2015, Clausthal-Zellerfeld

Birkholz, A.: *Processing highly filled polyphenylene sulfide on injection molding machines for standard applications*. Proceedings of Polymer Processing Society 31<sup>th</sup> (PPS-31), 07.-11.06.2015, Jeju Island, Korea

Gillmann, M.: *Formulation and processing of highly-filled conductive plastic compounds for fuel cell applications*. Conductive Plastics 2015, 30.06.-01.07.2015, Düsseldorf

Birkholz, A.: *Characteristics of injection molding simulation with variothermal mold temperature control*. Polymer Processing Society Conference 2015, 21.-25.09.2015, Graz, Österreich

Grundler, M.: *Polymer Compounds with high thermal conductivity*. Polymer Processing Society Conference 2015, 21.-25.09.2015, Graz, Österreich

**Paper:**

Birkholz, A.; Wortberg, J.: *Material data of high-performance, highly-filled thermoplastic compounds for injection molding simulation with variothermal mold temperature control.* Proceedings of Polymer Processing Society 29<sup>th</sup> (PPS-29), 15.-19.07.2013, Nuremberg, Germany

Grundler, M.: *Entwicklung von hochwärmeleitfähigen Polymer-Compounds.* Polymermischungen - Polymerblends & Nanocomposites, 05./06.03.2014, Halle (Saale)

Derieth, T.; Grundler, M.: *Spritzgießen als Ausweg aus der Zwickmühle - Langzeitstabile und kostengünstige Bipolarplatten für die HT-PEM.* Zeitschrift H2 Ausg.04/2014

Birkholz, A.; Tschiersky, M.; Wortberg, J.: *Injection molding simulation with variothermal mold temperature control of highly filled polyphenylene sulfide.* Proceedings of Polymer Processing Society 30<sup>th</sup> (PPS-30), 08.-12.06.2014, Cleveland, USA

Derieth, T.; Gillmann, M.: *Füllstoffgrenzen bewusst überschreiten.* Kunststoffe Ausg.12/2014

Birkholz, A.; Mielicki, C.; Wortberg, J.: *Spritzgießen von Bipolarplatten aus elektrisch leitfähigen, hochgefüllten Thermoplast-Compounds.* VDI-Jahrestagung Spritzgießen 2015, 10./11.02.2015, Baden-Baden

Birkholz, A.; Zhao, C.-L.; Wortberg, J.: *Processing highly filled polyphenylene sulfide on injection molding machines for standard applications.* Proceedings of Polymer Processing Society 31<sup>th</sup> (PPS-31), 07.-11.06.2015, Jeju Island, Korea

Birkholz, A.; Wortberg, J.: *Characteristics of injection molding simulation with variothermal mold temperature control.* Polymer Processing Society Conference 2015, 21.-25.09.2015, Graz, Österreich

Grundler, M.: *Polymer Compounds with high thermal conductivity.* Polymer Processing Society Conference 2015, 21.-25.09.2015, Graz, Österreich

**Poster:**

Günther, D.; Swoboda, A.: *Verfahrensentwicklung eines variothermen Spritzgießprozesses zur Herstellung großdimensionierter Bipolarplatten für den Einsatz in Hochtemperatur PEM-Brennstoffzellen.* 6. Workshop AiF-Brennstoffzellenallianz, 23./24.04.2013, Duisburg

Grundler, M.: *Entwicklung von hochwärmeleitfähigen Polymer-Compounds.* Polymermischungen - Polymerblends & Nanocomposites, 05./06.03.2014, Halle (Saale)

Günther, D.; Birkholz, A.: *Verfahrensentwicklung eines variothermen Spritzgießprozesses zur Herstellung großdimensionierter Bipolarplatten für den Einsatz in Hochtemperatur PEM-Brennstoffzellen.* 7. Workshop AiF-Brennstoffzellenallianz, 06./07.05.2014, Duisburg

Birkholz, A.; Mielicki, C.; Wortberg, J.: *Spritzgießen von Bipolarplatten aus elektrisch leitfähigen, hochgefüllten Thermoplast-Compounds.* VDI-Jahrestagung Spritzgießen 2015, 10./11.02.2015, Baden-Baden

Grundler, M.; Birkholz, A.: *Verfahrensentwicklung eines variothermen Spritzgießprozesses zur Herstellung großdimensionierter Bipolarplatten für den Einsatz in Hochtemperatur PEM-Brennstoffzellen.* 8. Workshop AiF-Brennstoffzellenallianz, 19./20.05.2015, Duisburg

## 6. Literaturverzeichnis

- [AI00] Al-Haj Mustafa, M.: *Modellbasierte Ansätze zur Qualitätsregelung bei Kunststoffspritzgießen*. Dissertation Universität Duisburg-Essen, 2000
- [BS+11] Bandlamudi, G.; Siegel, C.; Hesske, C.; Heinzel, A.: *Fluid Flow and current density distribution in large area HT-PEMFCs*. Proceedings of European COMSOL Conference 2011-Stuttgart
- [BS+13] Bandlamudi, G.; Souzani, S.; Hesske, C.; Beckhaus, P.; Heinzel, A.: *HT PEMFC System Containing Large Area Cells* European Fuel Cell Forum 2013, Luzern, Schweiz, 02.-05.07.2013
- [BW12] Beckhaus, P.; Wortberg, J.: *Material- und Verfahrensentwicklung für eine kostengünstige Herstellung von Hochtemperatur-Bipolarplatten zum Einsatz in PEM-Brennstoffzellen (Abschlussbericht)*, 2012
- [CM58] Cox, W. P.; Merz, E. H.: *Correlation of dynamic and steady flow viscosities*. Journal of Polymer Science 28; 118 (1958) S. 619–622
- [CC+08] Chen, S. C.; Cheng, C. K.; Shih, M. Y.: *Effects of Molding Process Parameters on the Conductivity Enhancement of Injection Molded Bipolar Plate used for Fuel Cell*. In: 66<sup>th</sup> Annual Technical Conference of the Society of Plastics Engineers (ANTEC 2008), S. 1532–1535
- [CS+06] Chen, S. C.; Shih, M. Y.; Lee, P. H.: *Effects of Molding Conditions on the Conductivity Properties of Injection Molded Bipolar Plate used for Fuel Cell*. In: 64<sup>th</sup> Annual Technical Conference of the Society of Plastics Engineers (ANTEC 2006), S. 1168–1171
- [DG+11] Drummer, D.; Gruber, K.; Meister, S.: *Wechseltemperierung steuert Bauteileigenschaften*. In: Kunststoffe, Carl-Hanser-Verlag, Jg. 101, H. 4, S. 46–49, 2011
- [Dö12] Dörner, J.: *Spritzgießen elektrisch leitfähiger Thermoplaste – Prozesstechnik und Modellbildung*. Dissertation Universität Duisburg-Essen, 2012
- [Gö12] Göttfert Werkstoff-Prüfmaschinen GmbH, *Die Thermische Leitfähigkeitsmessung für Hochdruck-Kapillarrheometer 012.x und 013.x*, Originalbetriebsanleitung, Buchen, 2012
- [GP14] Gries, H.; Peters, G.: *Anwendung und Grenzen dynamischer Temperierverfahren*. In: Spritzgießen 2014, VDI-Verlag, S. 221–236, 2014
- [GP+08] Gießauf, J.; Pillwein, G.; Steinbichler, G.: *Die variotherme Temperierung wird produktionstauglich*. In: Kunststoffe, Carl-Hanser-Verlag, Jg. 98, H. 8, S. 87–92, 2008
- [JM04] Johannaber, F.; Michaeli, W.: *Handbuch Spritzgießen*. 2. Aufl. München: Carl Hanser Verlag, 2004
- [Ka08] Kaiser, R.: *Bipolarplatten für Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzellen aus thermisch und elektrisch hochleitfähigen thermoplastischen Kunststoffen*, Logos Verlag Berlin GmbH, Berlin, (2008), 978-3-8325-2033-5
- [Kr08] Kreuz, C.: *PEM-Brennstoffzellen mit spritzgegossenen Bipolarplatten aus hochgefülltem Graphit-Compound*. Dissertation Universität Duisburg-Essen, 2008

- [KI11] Kleppmann, W.: *Versuchsplanung - Produkte und Prozesse optimieren*. München: Carl Hanser Verlag, 2011
- [La04] Lang, J.: *Hausenergiesysteme mit Brennstoffzellen*. BINE projektinfo .06/2004 S.1–4
- [NN11] N.N.: *Charakterisierung hochgefüllter Graphit-Compounds zur Auslegung und Optimierung des Spritzgießprozesses für Bipolarplatten in Brennstoffzellen-Anwendungen (Abschlussbericht)*, 2011
- [PZ11] Preißner, L.; Zimmermann, T.: *Variotherme Prozessgestaltung mittels Induktionstemperierung zur spritzgusstechnischen Verarbeitung hochgefüllter Thermoplaste in Brennstoffzellenanwendungen*. AiF-Forschungsvorhaben (IGF-Vorhaben 15955 N). 2011
- [Sc09] Schiffers, R.: *Verbesserung der Prozessfähigkeit beim Spritzgießen durch Nutzung von Prozessdaten und eine neuartige Schneckenhubführung*. Dissertation Universität Duisburg-Essen, 2009
- [Sc13] Schötz, A.: *Abmusterung von Spritzgießwerkzeugen - Strukturierte und analytische Vorgehensweise*. München: Carl Hanser Verlag, 2013
- [VDI06] Verein Deutscher Ingenieure e.V. (Hrsg.): *VDI-Wärmeatlas*, 10. Aufl., Düsseldorf, VDI-Verlag, 2006
- [Wa03] Walther, T.: *Geräte- und Verfahrenstechnik zur induktiven Werkzeugtemperierung beim Mikrospritzgießen*. Dissertation Universität Stuttgart, 2003
- [Wo96] Wortberg, J.: *Qualitätssicherung in der Kunststoffverarbeitung*, München, Wien: Carl Hanser Verlag, 1996
- [ZP11] Zimmermann, T.; Preißner, L.: *Variotherme Prozessgestaltung mittels Induktionstemperierung zur spritzgusstechnischen Verarbeitung hochgefüllter Thermoplaste in Brennstoffzellenanwendungen (Abschlussbericht)*, 2011

## 7. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Unter Großserienbedingungen produzierte HT-Bipolarplatten (ca. 3.300 bar maximaler Einspritzdruck bei Zylindertemperaturen über den zulässigen Verarbeitungstemperaturbereich des PPS (410 °C) und isothermer Werkzeugtemperierung) ..... 6
Abbildung 2:	Formfüllung mit konventioneller (links) und variotherme Werkzeugtemperierung (rechts) mit Werkzeugtemperatur $\vartheta_W$ und Schmelzetemperatur $\vartheta_S$ [Wa03; PZ11, S. 12] ..... 7
Abbildung 3:	(a) Formfüllung mit konventioneller und (b) variothermer Werkzeugtemperierung, (c) Rissbildung bei variothermer Werkzeugtemperierung ..... 7
Abbildung 4:	Durch die Erhöhung der Werkzeugtemperatur bis zur Massetemperatur und anschließender Kühlung bis auf Entformungstemperatur verlängert sich die Zykluszeit bei variothermer im Vergleich zu herkömmlicher stationärer Temperaturführung nach [JM04, S. 630] ..... 8
Abbildung 5:	Rheologiemessdüse im Schnitt und an der Maschine montiert ..... 10
Abbildung 6:	Labormesskneteter, Kolbenspritzgießmaschine, Probekörper $\varnothing = 30$ mm und $38 \times 25 \times 2$ mm <sup>3</sup> ..... 13
Abbildung 7:	Prüfaufbau zur Messung der elektrischen Leitfähigkeit (ZBT) ..... 14
Abbildung 8:	Prüfaufbau 3-Punkt-Biegeversuch ..... 14
Abbildung 9:	Compoundierparameter Kneteter ..... 15
Abbildung 10:	Widerstände Probekörper ..... 15
Abbildung 11:	Compoundierparameter DSE ..... 16
Abbildung 12:	Widerstände Probekörper ..... 16
Abbildung 13:	Mechanische Kennwerte ..... 16
Abbildung 14:	Compoundierparameter RE3 ..... 17
Abbildung 15:	Mechanische Kennwerte ..... 17
Abbildung 16:	Maximaler Einspritzdruck über Spritzgieß-Zyklus ..... 18
Abbildung 17:	Widerstände Bipolarplatten ..... 18
Abbildung 18:	Drehmoment und spezifischer Energieientrag DSE ..... 19
Abbildung 19:	Einspritzdruck bei Probekörper-Herstellung und Materialwiderstände ..... 19
Abbildung 20:	Wärmeleitfähigkeit ..... 20
Abbildung 21:	Schmelzeviskosität ..... 20
Abbildung 22:	Rohstoffkosten der Compounds ..... 20

Abbildung 23:	(a) Frequenzsweep: Wiederholungen der Messdurchläufe (Durchlauf 1-6) mit jeweils einem Pressling PPS 1 bzw. PPS 2 bei verschiedenen, aufsteigenden Winkelgeschwindigkeiten (b) Timesweep: Vergleich der Viskositätsänderung der PPS-Matrices über der Zeit in Abhängigkeit von der Temperatur ..... 23
Abbildung 24:	Vergleich der scheinbaren Viskosität der verschiedenen Matrixmaterialien und Compounds in Abhängigkeit von der Temperatur, Schergeschwindigkeit und Messverfahren (HKR: 20/1 Scherdüse, Extrusionsrheometrie: Schlitzdüse) ..... 24
Abbildung 25:	Die Dauerversuche am HKR zeigen nicht das thermo-rheologisch komplexe Verhalten wie unter Oszillation und spiegeln die optisch, feststellbare Materialveränderung nicht wider..... 26
Abbildung 26:	(a) Der Vergleich zwischen dem Material aus dem Vorgänger Projekt und PPS 1, ternär (= HT 2, ternär) zeigt eine um 60 % geringere Viskosität und eine geringe Hysterese. (b) Mit dem Power Law Modell lassen sich die Messdaten gut annähern und für die Simulation aufbereiten. .... 26
Abbildung 27:	Entwurf 1, Rheologiemessdüse mit Keileinschub..... 27
Abbildung 28:	Entwurf 2, Rheologiemessdüse mit Vierkanteinschub in einer Trennebene ..... 28
Abbildung 29:	Einfluss der Kühlrate auf den Kristallisationspeak der verschiedenen Materialien ..... 30
Abbildung 30:	Ermittlung notwendiger Werkzeugwandtemp-eraturen für das variotherme Spritz-gießen mit der DSC-Analyse ..... 31
Abbildung 31:	Schematischer Versuchsaufbau für pvT-Messungen an der Spritzgießmaschine..... 33
Abbildung 32:	Die pvT-Messung an der Spritzgießmaschine zeigt den großen Druckverlust zwischen Schneckenchaft und Verschlussdüsenspitze (Abbildung oben links) und eine eintretende Druckverfestigung unter hohen Drücken. .... 35
Abbildung 33:	Korrespondenz zwischen der DSC-Messung und der extrapolierten und hinsichtlich höherer Abkühlgeschwindigkeiten an den charakteristischen Punkten verschobenen 1 bar Isobaren (Tait Fit) ermöglicht die Verschiebung der Messdaten. Die roten Linien verdeutlichen, dass eine Druckkristallisation (isotherme Druckerhöhung) eintreten kann. .... 37
Abbildung 34:	Abbildung der Wärmeleitfähigkeit über die Temperatur ..... 39
Abbildung 35:	Abbildung der Wärmeleitfähigkeit über den Druck ..... 40
Abbildung 36:	(a) Bauteildimensionen der längsstrukturierten, unteren Werkzeugkavität (Angaben in mm) und Lage der Werkzeuginnendrucksensoren (Kreis, bis 300 °C) zur Prozessüberwachung und Abgleich mit Simulationsergebnissen. (b) CAD-Modell des Probekörpers ..... 42
Abbildung 37:	(a) Die wärmeisolierte Auswerferseite zeigt die Lamellenstruktur. In (b) wird die Position des Thermoelements (Temp3AS) anhand des CAD-Modells deutlich. (c) Die Düsenseite

	mit den gefügten Schlauchanschlüssen und die Durchflussrichtung des Thermalöls zeigt Abbildung (c). Abbildung (d) gibt die Position des Thermoelements (Temp1DS) wider. .	43
Abbildung 38:	Versuchsaufbau zur Realisierung der variothermen Prozessführung .....	44
Abbildung 39:	Ablauf des variothermen Spritzgießprozesses .....	45
Abbildung 40:	Die Thermografieaufnahme der düsenseitigen Werkzeughälfte beim Aufheizen lässt die U-förmigen Verläufe der Temperierkanäle und die Oberflächentemperatur bei einer Ölvorlaufemperatur von 300 °C erkennen. ....	46
Abbildung 41	Temperaturverläufe der Thermoelemente während einer alternierenden Umschaltung zwischen den Vorlaufemperaturen des Heißkreises (320 °C) und Kaltkreises (80 °C) durch die Ventilstation.....	47
Abbildung 42:	Vergleich der Druckprofile beim Ausspritzen der verwendeten Materialien bei einem eingestellten Einspritzvolumenstrom von 450 cm <sup>3</sup> /s .....	47
Abbildung 43:	Konstruktive Gegebenheiten bei der Optimierung des Düsensystems und die daraus resultierenden Druckprofile der Leerspritz-Versuche .....	48
Abbildung 44:	Schematische Darstellung einer volumetrischen Formteilkfüllung von 35 % mit einer Messfläche von (20 x 20) mm <sup>2</sup> am Flowfield des Formteils .....	49
Abbildung 45:	Veränderung des Einspritzdruckverlaufs bei unterschiedlicher Umschaltung und Nachdruckführung.....	51
Abbildung 46:	Der Vergleich von unterschiedlich eingestellten oberen Werkzeugtemperaturgrenzwerten zwischen 250 °C und 300 °C zeigt die Abhängigkeit der Zykluszeit von der Werkzeugtemperatur .....	51
Abbildung 47:	Abkühl- und Aufheizzeiten des 3 <sup>2</sup> +2-Versuchsplans .....	51
Abbildung 48:	Einfluss der Werkzeugtemperatur auf die Prozessdaten während der Einspritzphase und dem Beginn der Nachdruckphase bei einem eingestellten Einspritzvolumenstrom von 300 cm <sup>3</sup> /s .....	52
Abbildung 49:	Einfluss der Einspritzgeschwindigkeit auf die Einspritzdruck- und Einspritzgeschwindigkeitsverläufe bei dem oberen Werkzeugtemperaturgrenzwert von 280 °C .....	54
Abbildung 50:	(a) Dreidimensionale bzw. (b) zweidimensionale Darstellung der volumetrischen Formteilkfüllungen der Prüfkörper in Abhängigkeit des eingestellten Einspritzvolumenstroms und des oberen Werkzeugtemperaturgrenzwerts zeigen die lineare Abhängigkeit von der Werkzeugtemperatur .....	55
Abbildung 51:	(a) Dreidimensionale bzw. (b) zweidimensionale Darstellung der flächenspezifischen Durchgangswiderstände von behandelten (geschliffenen) und assemblierten Messproben in Abhängigkeit des eingestellten Einspritzvolumenstroms und des oberen Werkzeugtemperaturgrenzwerts.....	57

Abbildung 52:	Schematischer Ablauf zur Erarbeitung eines Prozess kalibrierbaren Materialmodells [nach Dö12]. Aufbauend auf den Stoffdaten (grau), die aus einer Annäherung an prozessrealistischen Messungen stammen, ergänzt durch Messdaten aus dem Prozess (grau/oranger Verlauf) wird im ersten Schritt das Materialmodell erstellt. Um die Ergebnisse der Spritzgießsimulation der gemessenen Zielgröße <i>angussnaher Werkzeuginnendruck</i> anzupassen, werden die Parameter Viskosität und Wärmeübergangskoeffizient im Materialmodell innerhalb definierter Grenzen variiert. Der Abgleich zwischen Simulations- und Versuchsergebnissen (blau bzw. orange) erfolgt anhand des Werkzeuginnendruckverlaufes.....	61
Abbildung 53:	(a) Der Aufheizprozess der Düsen- und Auswerferseite kann durch die Simulation vorhergesagt werden. Die Düsen- und Auswerferseite erreicht den oberen Werkzeugtemperaturgrenzwert aufgrund einer geringeren Stahlmasse etwas schneller. (b) Nach acht Zyklen (jeweils heizen mit 320 °C heißem Öl für 600 s) zeigt die errechnete Temperaturverteilung, dass die Werkzeughälften im Bereich der unteren Kavität gleichmäßig aufgeheizt werden. ....	62
Abbildung 54:	(a) Der Vergleich der simulierten Drücke am Anguss (Inlet) und in der Kavität (Cavity) mit den gemessenen Einspritz- und Werkzeuginnendrücken zeigt den Unterschied zwischen Simulation und Messung. (b) Die simulierte Werkzeugfüllung nach 0,119 s entspricht 65 %. Der Prüfkörper ist allerdings zu 70 % nach der Einspritz- und Nachdruckphase ausgebildet. Weiterhin kann der große Druckunterschied abgelesen werden. ....	63
Abbildung 55:	1. und 2. Entwurf der Flowfieldseiten beider Bipolarplatten .....	64
Abbildung 56:	Finales Design der Flowfieldseite der beiden Bipolarplatten .....	65
Abbildung 57:	Spritzgießsimulationen zur Ermittlung der Lage von Bindenähten variiert Portbereiche .....	66
Abbildung 58:	Temperierte Bipolar-Halbplatte, BPP mit Dichtung und Stackdesign mit Endplattenensemble im CAD.....	66
Abbildung 59:	Bipolarplatten-Spritzgießwerkzeug für dynamisch temperierte Vorversuche.....	67
Abbildung 60:	Risse im Portbereich der Versuchsplatte und Thermografieaufnahme des Werkzeugs..	68
Abbildung 61:	Relaischaltung für die Steuerung des variothermen Prozesses .....	68
Abbildung 62:	3 verschiedene Designs der Kühlstruktur der Formeinsätze, Version 1-3 .....	70
Abbildung 63:	Druckverluste von Version eins und zwei .....	70
Abbildung 64:	Geschwindigkeitsverteilung von Version eins und zwei .....	71
Abbildung 65:	Zeitverlauf der Temperaturen der Kavitätsoberfläche beim Abkühlen von 350 °C .....	71
Abbildung 66:	Strömungs- und Temperaturverteilung von Variante 3 nach einer Kühlzeit von 100 s ....	72
Abbildung 67:	Positionierung der Auswerferstifte gegenüber dem Flowfield und der Kühlstruktur .....	73

Abbildung 68:	Fortgeschrittener Designstand der Auswerferseite des Werkzeugs im CAD, Zeichnung der Auswerferhalteplatte und der düsenseitigen Formplatte .....	73
Abbildung 69:	Fertigungszeichnung zur Überarbeitung der auswerferseitigen Formplatte.....	74
Abbildung 70:	Auswerfer- und Düsenseite des Spritzgießwerkzeugs in Konfiguration zur Herstellung von Temperierplatten .....	75
Abbildung 71:	Ausbrüche und Risse aufgrund durchgedrückter Auswerferstifte und fehlende Stege ....	76
Abbildung 72:	Risse variotherm hergestellter BPP aus NT-Compound (PP), zum Vergleich Bindenähte aus Simulation .....	77
Abbildung 73:	1. Versuch mit HT1 Ref. isotherm bei 180 °C und variotherm bei 280 °C.....	77
Abbildung 74:	1. Versuch mit HT2 ter. isotherm bei 180 °C und variotherm bei 290 °C .....	78
Abbildung 75:	Heißkanaldüse nach Demontage der Kappe infolge von HT-Spritzgießversuchen .....	78
Abbildung 76:	BPP und Prozessdiagramm von HT2 ter. bei 310 °C und 100 bzw. 10 cm <sup>3</sup> /s .....	79
Abbildung 77:	Spritzgießversuche mit HT1 Ref. bei 330 °C.....	80
Abbildung 78:	Bipolarplatten hergestellt aus HT1 mod. Material.....	80
Abbildung 79:	Temperierbare BPHP mit Rissen im Anguss- und Portbereich .....	81
Abbildung 80:	Asymmetrisch gefüllte Form der temperierbaren BPHP.....	82
Abbildung 81:	Isotherm hergestellte BPHP guter Qualität.....	82
Abbildung 82:	Widerstandsmessstellen innen rot: angussnah, außen orange: angussfern.....	83
Abbildung 83:	Durchgangswiderstände der unbearbeiteten einteiligen BPP aus 3 Compounds.....	84
Abbildung 84:	Kontaktwiderstände der unbearbeiteten einteiligen BPP aus 3 Compounds .....	85
Abbildung 85:	Bulkwiderstände der unbearbeiteten einteiligen BPP aus 3 Compounds .....	85
Abbildung 86:	Durchgangswiderstände der gefrästen einteiligen BPP aus 3 Compounds .....	86
Abbildung 87:	Nachbearbeitete Bipolar-Halbplatten mit einseitiger Temperierstruktur .....	87
Abbildung 88:	Druckabhängige Einzelwiderstände der nachbearbeiteten BPHP außen und innen .....	87
Abbildung 89:	Stack ähnlicher Aufbau für Dichtheitstests und anschließende Dichtheitsprüfung .....	88
Abbildung 90:	Festgestellte Defekte bei nachfolgender optischer Analyse .....	88
Abbildung 91:	Überhöhte Topografie einer gefrästen BPP und einer gefrästen BPHP .....	89
Abbildung 92:	Gefräste BPP-Randplatte aus PPS Compound nach einem Test, Montage einer Endplattenbaugruppe für Testaufbauten .....	90
Abbildung 93:	Aufbau 3-zelliger HT-Stack.....	91
Abbildung 94:	Dichtheitsprüfung von Stack Nr.1 und Stack im Teststand .....	91
Abbildung 95:	Zeitlicher Verlauf der Spannung über der Zeit im Dauerversuch mit Stack Nr. 1 .....	92

---

Abbildung 96:	Ui und Pi-Kennlinien vor und nach dem Dauerversuch und bei Reformatbetrieb .....	93
Abbildung 97:	HT-PEM-Brennstoffzelle mit spritzgegossenen Bipolar-Halbplatten im Teststand .....	93
Abbildung 98:	Ui und Pi-Kennlinie vor dem Dauerversuch mit H <sub>2</sub> und Reformat von Stack Nr. 2 .....	94
Abbildung 99:	Zeitlicher Verlauf der Spannung über der Zeit im Dauerversuch mit Stack Nr. 2 .....	95
Abbildung 100:	Bipolarplatte mit Dichtung und MEA nach dem Betrieb.....	96

## 8. Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Übersicht der Aufteilung der Arbeitsinhalte/Tätigkeiten in Arbeitspakete und Teilarbeitspakete.....	12
Tabelle 2:	3 <sup>2</sup> +2-Versuchsplan.....	50
Tabelle 3:	Bewertung der drei Kühlstrukturvarianten .....	72
Tabelle 4:	Übersicht der durchgeführten Transfermaßnahmen .....	100
Tabelle 5:	Übersicht der Transfermaßnahmen nach Projektende.....	101