

Teilprojekt B 4

Titel

Analyse der thermischen Kopplung von Schmelze, Gefüge und Werkzeug zur präzisen Vorhersage von Schwindung und Verzug im Spritzgießprozess

Projektleitung

Hopmann, Christian, Univ.-Prof. Dr.-Ing.
Lehrstuhl für Kunststoffverarbeitung
Seffenter Weg 201, 52074 Aachen

Projektbearbeitung

Jonathan Alms, M. Sc.
Lehrstuhl für Kunststoffverarbeitung
Seffenter Weg 201, 52074 Aachen

Aufgabenstellung

Das übergeordnete Ziel des Teilprojekts B4 in der zweiten Phase des Sonderforschungsbereichs ist die präzise Berechnung des Verzugs eines Bauteils auf Basis der simulierten Gefüge eines Bauteils durch Kopplung der bestehenden integrativen Multiskalensimulationskette mit Spritzgießsimulationstools. Um dieses Ziel zu erreichen, wird die am IKV entwickelten Gefügesimulationssoftware SphäroSim erweitert und deren Kopplung mit Spritzgießsimulationen implementiert. Dies beinhaltet eine präzise Beschreibung des Wärmetransports während des Spritzgießens, die Berücksichtigung von Prozesseinflüssen wie hohe Abkühlraten und der Einfluss der Kristallisationswärme auf das Gefüge. Eine anschließende Kopplung zu Spritzgießsimulationen soll zu einer präzisen Vorhersage des Verzugs führen.

Die Ermittlung des pVT- und des Kristallisationsverhaltens von teilkristallinen Kunststoffen bei hohen Abkühlraten ist für die präzise Bestimmung der Gefügestruktur enorm wichtig, da die während des Spritzgießens auftretenden Abkühlraten die Gefügestruktur maßgeblich beeinflussen. Für die präzise Vorhersage von Schwindung und Verzug ist es daher von großer Bedeutung, dass das pVT-Verhalten bei spritzgießrelevanten Drücken und Abkühlraten modelliert wird, um daraus eine Vorhersage über die lokale Schwindung berechnen zu können. Damit können über die Gefügestruktursimulationssoftware SphäroSim und die Homogenisierung HOMAT aus TP B7 die thermischen und mechanischen Eigenschaften präziser vorhergesagt werden. Die mechanischen Eigenschaften werden in

einer strukturmechanischen Simulation in die lokale Schwindung und den Verzug umgerechnet. Da sich die thermischen und mechanischen Eigenschaften von amorphem und kristallisiertem Kunststoff stark unterscheiden, ist ebenfalls der Anteil der kristallinen Phase an einer Gefügestruktur entscheidend für die berechneten Eigenschaften. Dazu muss SphäroSim in der Lage sein, lokale Kristallisationsgrade bestimmen zu können, sodass der Kristallisationsgrad in der Homogenisierung berücksichtigt werden kann. Aus diesem Grund wurde in SphäroSim ein Kristallisationskinetikmodell für sowohl geringe als auch hohe Kühlraten implementiert, um die Gefügeentstehung zu beschreiben. Das Kristallisationskinetikmodell liefert lediglich einen relativen Kristallisationsgrad, der für die Unterscheidung zwischen einem flüssigen Bereich und einem festen Bereich verwendet wird, allerdings wird keine Aussage über das Verhältnis von amorpher zu kristalliner Phase zum Zeitpunkt der Erstarrung getroffen. Dazu wird ein Modell entwickelt, das den Kristallisationsgrad abhängig von der Erstarrungstemperatur und der zu einem betrachteten Zeitpunkt vorherrschenden Kühlrate modelliert.

Des Weiteren wird die Verzugsberechnung aus der Gefügestruktur betrachtet. Dabei sollen über die lokalen mechanischen Eigenschaften, welche in der Homogenisierung der Gefügestruktur (TP B7) berechnet werden, und die lokale Schwindung, welche aus der Füllsimulation resultiert, Eigenspannungen im Bauteil bestimmt werden. Durch eine strukturmechanische Simulation kann so der Verzug präzise berechnet werden.

Vorgehensweise

Die Multiskalensimulation wird in Zusammenarbeit mit TP B7 entwickelt und soll die Berechnung der Erstarrung von Polymerschmelzen auf der Makroskala (Füllsimulation), auf der Mikroskala (Gefügestruktursimulation) und Nanoskala durch die Homogenisierung mechanischer und thermischer Eigenschaften ermöglichen.

Um Abkühlraten bis zu 10.000 K/s im Labor zu ermöglichen, wurde eine Flash-DSC 2+, Mettler-Toledo, Columbus, USA beschafft. Hiermit können DSC-Untersuchungen an kleinsten Proben (~25 ng) mit hohen Abkühlraten realisiert werden. Diese Daten werden dazu verwendet das kontinuierliche zwei-Domänen pvT-Modell (KZD) für hohe Kühlraten für das PP505P Sabic, Saudi-Arabien zu kalibrieren. Das KZD wurde in Zusammenarbeit mit Herrn Prof. J. Wang und den Teilprojekten B1 und B3 entwickelt. Durch die Ergänzung der Messungen mit Kühlraten bis 100 K/s konnte ein Bestimmtheitsmaß des KZD von 0,993 auf die Vorhersage der

Übergangstemperatur erreicht werden. Allerdings ist eine Bestimmung der Übergangstemperatur durch die zunehmende Unterdrückung der α -Kristallisationsphase schwierig (siehe Abbildung 1), da die freigesetzte Kristallisationsenthalpie der α -Phase bei Kühlraten ≥ 50 K/s stark abnimmt, was durch eine Abflachung der Kurve in Abbildung 1 dargestellt wird. Zusätzlich entsteht bei Kühlraten ≥ 50 K/s eine zweite Kristallisationsphase (meso-Phase). Da das KZD allerdings nur die α -Kristallisationsphase berücksichtigt, wird der zweite Kristallisationsprozess nicht modelliert. Daher ist eine Kalibrierung des KZD über die Übergangstemperatur für Polypropylen bei Kühlraten ≥ 50 K/s nicht möglich. Das bedeutet, dass das KZD vorerst nur bis 50 K/s einsetzbar ist.

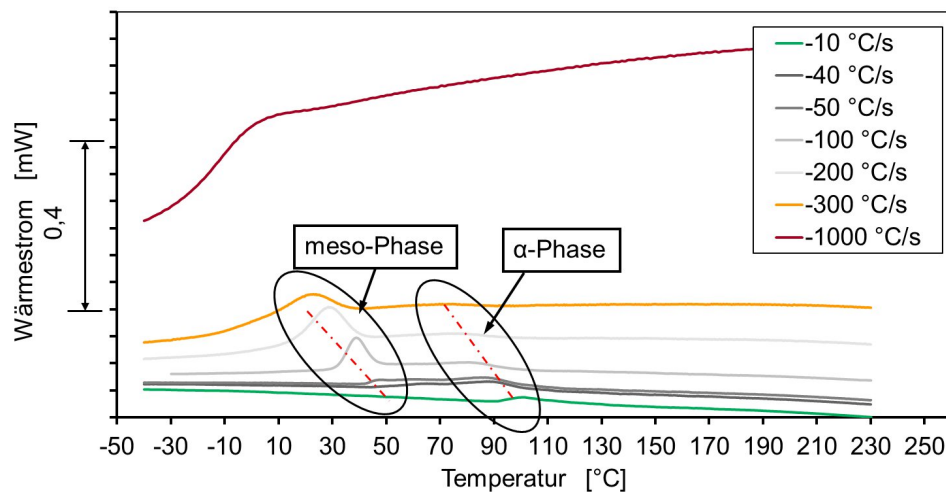


Abbildung 1: Flash-DSC Messungen des Polypropylen PP505P bei verschiedenen Kühlraten. Die Bereiche der Kristallisation in die α - und meso-Phase sind jeweils mit einem schwarzen Oval gekennzeichnet, wobei die rot-gestrichelte Linie die Peakkristallisationstemperatur hervorhebt.

Kühlraten ab 1000 K/s zeigen keinen signifikanten Kristallisationsprozess, und das Polypropylen erstarrt vollständig amorph. Das heißt, dass das KZD von teilkristallin auf die Beschreibung von amorphen Thermoplasten übergehen muss. Das KZD ist für die Beschreibung des pVT-Verhaltens amorpher Kunststoffe ebenfalls geeignet, wenn Kalibrationsdaten erhoben sind. Allerdings ist es derzeit nicht möglich mit einer pVT-Messzelle den Abkühlvorgang von amorphem PP505P zu bestimmen, da hierfür Kühlraten ≥ 1000 K/s benötigt werden.

Die Flash-DSC-Messungen bieten zusätzlich die Möglichkeit den Erstarrungsprozess bei hohen Abkühlraten unter nicht-isothermen Bedingungen zu messen. Durch den Verlauf der Kristallisation können die Modelle von Avrami und Hoffman-Lauritzen kalibriert werden, welche zusammen das Kristallisationskinetikmodell ergeben. Um die nicht-isotherme

Kristallisationskinetik zu beschreiben, wurde eine Variante von Hoffman-Lauritzen in Form des erweiterten Hammami-Modells verwendet, da sich dies in der Vergangenheit als besonders geeignet dargestellt hat. Dieses Modell wird in SphäroSim implementiert, um die Kristallisation bei hohen Kühlraten und unter nicht-isothermen Bedingungen präzise beschreiben zu können.

Ergebnisse:

Zur Beschreibung der Kristallisation für die Gefügestruktursimulation SphäroSim wurde das nicht-isotherme Kristallisationskinetikmodell von Hammami adaptiert. Dieses Modell wurde mittels der Flash-DSC für Kühlraten bis 100 K/s kalibriert. Dabei stellte sich heraus, dass das Modell eine unzureichende Beschreibung der Kristallisationskinetik oberhalb von 10 K/s zeigt. Bei Kühlraten oberhalb von 50 K/s zeigen die Ergebnisse der Flash-DSC eine zweite Kristallisationsphase (meso-Phase), die derzeit nicht im Hammami-Modell berücksichtigt wird.

Neben der Kristallisationskinetik wurde ebenfalls in dieser Förderperiode der Kristallisationsgrad bei spritzgießrelevanten Kühlraten mittels der Flash-DSC ermittelt, da dieser entscheidend für die lokal freigesetzte Kristallisationswärme der selbstkonsistenten Mehrskalensimulation ist. Eine obere Grenze für die erreichbare Kühlrate wurde über die Füllsimulation bei 700 K/s ermittelt. Dabei wurde der Kühlratenverlauf in einem Abstand von 100 μm von der Kavitätswand betrachtet. SphäroSim muss ebenfalls in der Lage sein, Kühlraten bis 700 K/s zu beschreiben, da der Kristallisationsgrad für die lokalen mechanischen und thermischen Eigenschaften von entscheidender Bedeutung ist.

Ein kombinierter Kristallisationsgrad aus α - und meso-Phase wurde aus den Flash-DSC-Messungen bei den geforderten Kühlraten ermittelt. Um daraus auf die mechanischen und thermischen Eigenschaften zu schließen, wurde in Zusammenarbeit mit TP B7 eine teilkristalline Einheitszelle zur Homogenisierung entwickelt, die durch die Anpassung der Geometrie einen angepassten Kristallisationsgrad abbildet. Damit wurden die mechanischen Eigenschaften einer Stufenplatte homogenisiert mit der Annahme, dass der simulierte Kristallisationsgrad vollständig in der α -Phase vorliegt. Dennoch konnte gezeigt werden, dass die mechanischen Eigenschaften wie erwartet zum Rand des Bauteils abnehmen, da ebenfalls der Kristallisationsgrad zum Rand hin abnimmt (Abbildung 2).

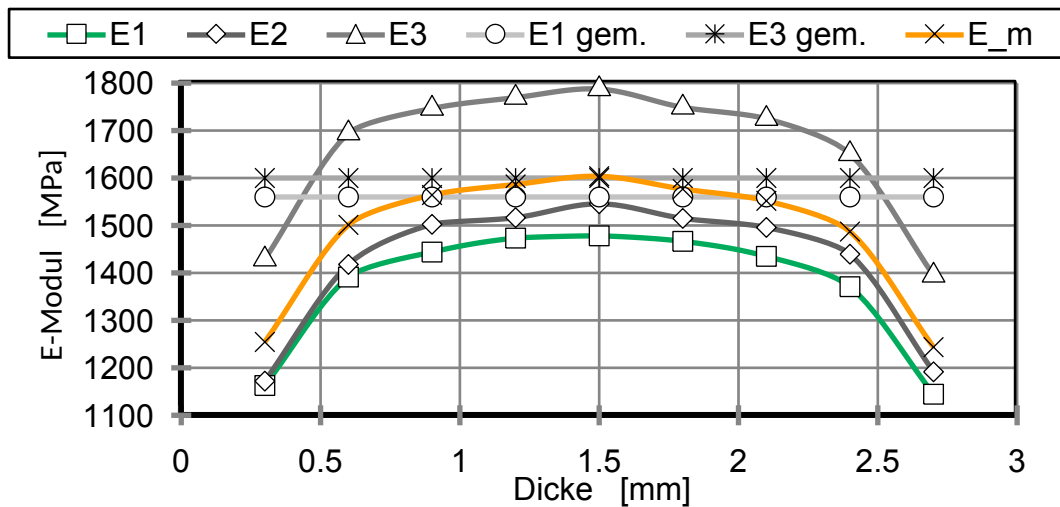


Abbildung 2: Das homogenisierte E-Modul einer Stufenplatte mit einer Dicke von 3 mm bei der Verwendung der Einheitszelle mit anpassbarem Kristallisationsgrad. E1-E3 zeigen das E-Modul in drei Raumrichtungen. E1 gem. und E3 gem. sind Validierungsmessungen an einem Zugstab. E_m ist das gemittelte homogenisierte E-Modul.

Zusammenfassung und Ausblick

Zusammenfassend konnte im Berichtszeitraum gezeigt werden, dass sich das KZD für die Beschreibung des p v T -Verhaltens der α -Phase bei hohen Kühlraten eignet. Allerdings entsteht bei Kühlraten oberhalb von 50 K/s eine zweite Kristallisationsphase, die derzeit im KZD nicht berücksichtigt wird. Ebenfalls wird die zweite Kristallisationsphase nicht in dem Kristallisationskinetikmodell berücksichtigt, welches verwendet wird, um die Erstarrung in der Gefügestruktursimulation SphäroSim zu modellieren. Zusätzlich wurde eine Bestimmung des Kristallisationsgrades abhängig von der Kühlrate während der Erstarrung modelliert. Diese ist in der Bestimmung der lokal freigesetzten Kristallisationswärme entscheidend und fließt in die thermische Simulation auf der Mikroebene ein, die in die selbstkonsistente Mehrskalensimulation eingebettet ist. Zur Berücksichtigung des lokalen Kristallisationsgrades in der Berechnung der lokalen mechanischen und thermischen Eigenschaften wurde in Zusammenarbeit mit B7 eine flexible Einheitszelle entwickelt, die über die Anpassung der Geometrie einen beliebigen Kristallisationsgrad abbilden kann.

Um die Gefügestruktursimulation und die daraus resultierende Verzugsberechnung zu validieren, soll die Plattengeometrie von TP B3 verwendet werden. Der Verzug kann durch eine einfache Abweichung aus der planen Ebene gemessen werden. Darüber hinaus bietet das Werkzeug von TP B3 die besondere Eigenschaft, durch die eingebetteten Heiz- und

Kühlvorrichtungen die Randbedingungen flexibel ändern zu können. Dadurch kann die die Verzugsberechnung aus der Gefügestruktur bei definierten Randbedingungen im realen Prozess validiert werden.

Veröffentlichungen

WANG J.; HOPMANN CH.; RÖBIG M.; HOHLWECK T.; KAHVE C.; ALMS J.: *Continuous Two-Domain Equations of State for the Description of the Pressure-Specific Volume- Temperature Behavior of Polymers*. *Polymers*, 2020, 12. Jg., Nr. 2, S. 409.

HOPMANN, CH.; KECH, A.; HOHLWECK, T.; GERADS, J.; ALMS, J.: Increasing precision in injection moulding by controlled solidification. In Hopmann, Ch. (Hrsg.): *30th International Colloquium Plastics Technology*. Düren: Shaker Verlag, 2020

WANG, J.; HOPMANN, CH.; KAHVE, C.; HOHLWECK, T.; ALMS, J.: *Measurement of specific volume of polymers under simulated injection molding processes by using a testing device*. *Materials & Design*, 2020, 196. Jg., S. 109136.

ALMS, J.; HOPMANN, CH.; WANG, J.; HOHLWECK, T.: *Non-isothermal crystallisation kinetics of polypropylene at high cooling rates and comparison to the continuous two-domain pvT-model*. *Polymers*, 2020, 12. Jg., Nr. 7, S. 1515.

WANG, J.; HOPMANN, CH.; RÖBIG, M.; HOHLWECK, T.; ALMS, J.: *Modeling of pressure-specific volume-temperature behavior of polymers considering the dependence of cooling and heating processes*. *Materials & Design*, 2020, 196. Jg., S. 109110