

Längenänderung mit Folgen

Der Wärmeausdehnungskoeffizient kann helfen, die Produktqualität zu sichern

Bei der Konstruktion von Teilen und Komponenten aus faserverstärkten Verbundwerkstoffen muss der thermische Ausdehnungskoeffizient berücksichtigt werden. Er bestimmt, wie sich ein Material beim Erwärmen oder Abkühlen in der Länge verändert. Dieses Qualitätskriterium zu vernachlässigen, kann weitreichende Folgen haben.

Faserverstärkte Verbundwerkstoffe, die die Eigenschaften von Fasern und einer Polymermatrix kombinieren, gibt es schon seit Jahrzehnten. Faser-Matrix-Verbundwerkstoffe sind steifer, haben ein hohes Festigkeits-Gewichts-Verhältnis und eine viel geringere Dichte als ihre metallischen Gegenstücke. Dadurch sind sie bis zu 60% leichter als z.B. Stahl; eine sehr begehrte Eigenschaft, wenn es um Komponenten für den Mobilitätssektor und insbesondere die Automobilindustrie geht, wo die Gewichtsreduzierung wichtig ist, um die Kraftstoffeffizienz zu verbessern.

In ähnlicher Weise können auch elektronische Baugruppen als Verbundwerkstoffe betrachtet werden. FR4 (FR = flammhemmend) und seine Derivate (FR2, FR3, FR5) sind die am weitesten verbreiteten Basismaterialien für elektronische Leiterplatten und Baugruppen. Das Trägermaterial des FR4 besteht aus Glasfasern, die zu einem dünnen Gewebe verarbeitet werden. Das Glasgewebe wird dann mit einem flammhemmenden Epoxidharz imprägniert. Der daraus resultierende kostengünstige Verbundwerkstoff ist steif, elektrisch isolierend und funktioniert unter den meisten Umgebungsbedingungen gut. Wenn das Verbundmaterial allerdings während des Produktionsprozesses und auch später im Gebrauch mehrere thermische Zyklen durchläuft, zeigen sich Unterschiede im Materialverhalten zwischen der Epoxidharz-Matrix und dem verstärkenden Glasgewebe. Dies kann zu Produktversagen führen.

Eine wichtige Eigenschaft, die bei der Konstruktion von Teilen und Komponenten aus Verbundwerkstoffen berücksichtigt werden muss, ist daher der thermische Ausdehnungskoeffizient, α , CTE oder WAK (coefficient of thermal expansion, Wärmeausdehnungskoeffizient). Er bestimmt, wie sich ein Material beim Erwärmen oder Abkühlen in der Länge verändert. Der CTE kann auch als Kriterium für die Qualitätskontrolle verwendet werden.

TMA als Werkzeug zur Untersuchung des Ausdehnungsverhaltens

Die thermomechanische Analyse (TMA) ist ein ideales Werkzeug, um das Ausdehnungsverhalten und die Erweichungstemperatur verschiedener Materialien wie Polymere, Elastomere und Verbundwerkstoffe zu untersuchen. Sie liefert grundlegende Informationen über den CTE, die Glasübergangstemperatur sowie über viskoelastische Eigenschaften.

Es handelt sich um eine sehr empfindliche Methode, mit der schwache physikalische Übergänge bestimmt werden können, die mit Änderungen des Moduls, der Aushärtung oder der Delamination verbunden sind und die manchmal mit der Differential Scanning Calorimetry (DSC) nicht erfasst werden können. In drei Fallstudien wird hervorgehoben, wie wichtig die Analyse des CTE und anderer Schlüsseleigenschaften bei der Konstruktion und Herstellung hochwertiger Verbundwerkstoffteile und -komponenten ist.

Es gibt verschiedene Möglichkeiten, die Faser in die thermoplastische Matrix einzuarbeiten:

Thermomechanischer Analysator
TMA 402 F3
Hyperion Polymer
Edition © Netzsch



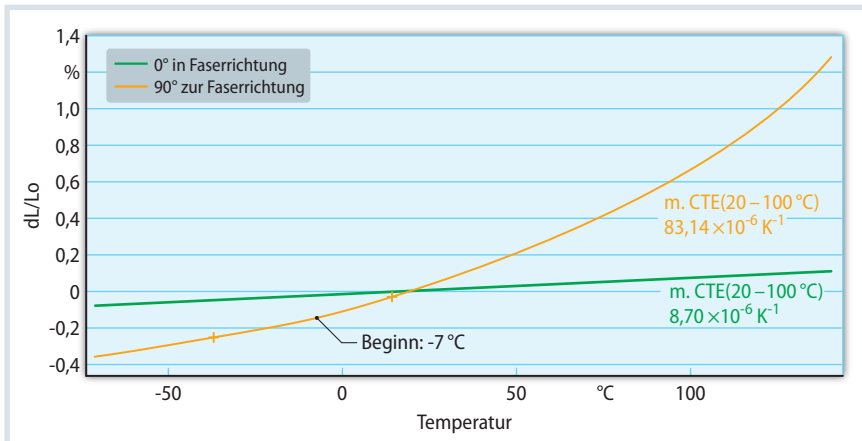


Bild 1. TMA-Messung an einem PP-GF-UD-Verbundmaterial. Probengröße 25 mm, Aufheizgeschwindigkeit 5 K/min von -70°C bis 140°C, N₂-Atmosphäre, Expansionsprobenhalter aus Quarzglas Quelle: Netzsch; Grafik: © Hanser

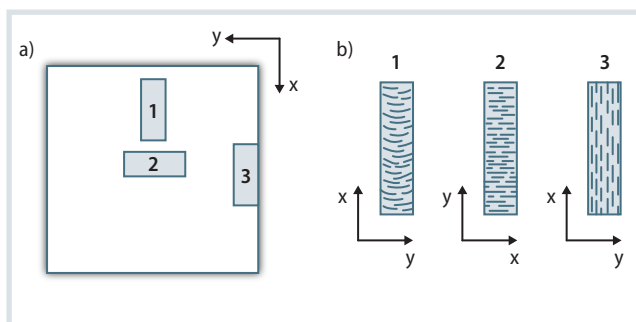


Bild 2. a) Ort der Probenentnahme, b) dominante Faserorientierung Quelle: Netzsch; Grafik: © Hanser

- zufällig orientierte Fasern, auch Wirrfasern genannt,
- unidirektionale Endlosfasern oder
- multidirektionale Gewebe.

Während Wirrfasern die Festigkeit und Steifigkeit im Vergleich zum reinen Polymer bis zu einem gewissen Grad erhöhen, erhöht der Zusatz orientierter Fasern in einer bevorzugten Richtung die Leistung in dieser Teilerichtung erheblich. Die Vorzugsrichtung verleiht dem Verbundwerkstoff anisotrope Eigenschaften, d.h. die Eigenschaften in der Faserrichtung werden durch die Fasereigenschaften dominiert, und senkrecht dazu sind die Matriceigenschaften ausgeprägter.

Die Kenntnis dieses anisotropen Verhaltens ist für das Design und die Herstellung von Verbundwerkstoffkomponenten

wichtig. Obwohl immer zuerst an die Anisotropie der mechanischen Eigenschaften gedacht wird, unterscheidet sich das Ausdehnungsverhalten des Materials auch in Abhängigkeit von der Faserrichtung. Wenn die Anisotropie eines Materials übersehen wird oder nicht bekannt ist, kann dies zu großen Problemen im Endprodukt führen. Beispielsweise können sich ebene Oberflächen wölben oder, noch schlimmer, Risse bilden oder ganze Bauteile brechen.

Entscheidend ist Verständnis der Anisotropie bei Hochleistungsverbunden

Für diese Studie wurden bei der Neue Materialien Bayreuth GmbH (NMB) Proben vorbereitet. Drei Lagen eines »

Thermomechanische Analyse

Die thermomechanische Analyse (TMA) ist eine Methode zur Bestimmung von Dimensionsänderungen in Festkörpern, Flüssigkeiten oder pastösen Materialien in Abhängigkeit von der Temperatur und/oder Zeit unter einer definierten mechanischen Belastung (DIN 51005, ASTM E831, ASTM D696, ASTM D3386, ISO 11359 – Teil 1 bis 3). Die lineare thermische Ausdehnung ist eine wichtige Größe, um das Dimensionsverhalten eines Werkstoffs als Antwort auf eine Temperaturänderung zu beurteilen. Sie zeigt, wie stark ein Material während der Verarbeitung schrumpft oder sich ausdehnt, ob ungleiche Materialien kombiniert werden können oder bei welcher Temperatur sich der Phasenwechsel und der CTE ändern.

Die Autorin

Dr. Natalie Rudolph ist Business Field Managerin Polymer bei der Netzsch-Gerätebau GmbH, Selb; natalie.rudolph@netzsch.com

Service

Digitalversion

» Ein PDF des Artikels finden Sie unter www.kunststoffe.de/onlinearchiv

English Version

» Read the English version of the article in our magazine **Kunststoffe international** or at www.kunststoffe-international.com

Kunststoffe

www.kunststoffe.de/umfrage

Sagen Sie uns Ihre Meinung!



Unter allen Teilnehmern verlosen wir 10 E-Books



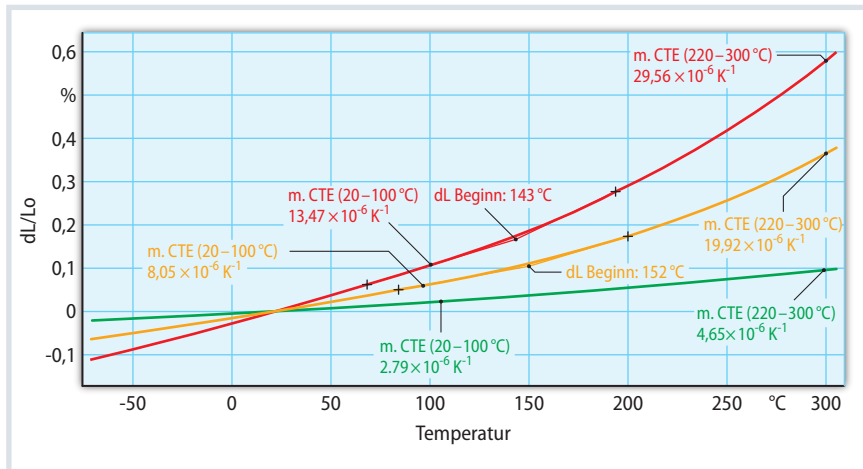


Bild 3. TMA-Messergebnisse von PEEK mit kurzen Kohlenstofffasern von verschiedenen Bauteilpositionen; Probe 1 = orange; Probe 2 = rot; Probe 3 = grün Quelle: Netzsch; Grafik: © Hanser

UD-Tapes (PP-GF) wurden übereinander gestapelt und in einer Doppelbandpresse in drei Heizzonen von 180 bis 190°C vorverfestigt. Anschließend wurde das Blank in einem Umluftofen für 10 min vorgewärmt und in eine Heißpresse mit einer Werkzeugtemperatur von 80°C transferiert. Dort wurde während der Erstarrung 5 min lang ein Druck von 10 bar angelegt. Die resultierende Dicke beträgt 1 mm. Während das Tape einen durchschnittlichen Faservolumengehalt von 45 Vol.-% hat, wurden die lokalen Variationen in der Platte zwischen 40 und 50 Vol.-% GF gemessen.

Ausdehnungskoeffizienten in unterschiedlicher Richtung

Für die Messungen mit einem thermo-mechanischen Analysator (Typ: TMA 402 F3 Hyperion Polymer Edition; Hersteller: Netzsch-Gerätebau GmbH) wurden Proben von 25 x 5 mm in zwei verschiedenen Richtungen aus der Platte geschnitten: 0° in Faserrichtung und 90° zur Faserrichtung. Nach einem ersten Abkhlschritt wurde die Temperatur von -70 bis 140°C bei einer Heizrate von 5 K/min in einer N₂-Atmosphäre (Gasdurchflussrate 50 ml/min) erhöht. Es wurde ein Expansionsprobenhalter aus SiO₂ verwendet und die Probe mit 50 mN belastet. Der thermische Ausdehnungskoeffizient wurde mithilfe der Mittelwert-CTE-Analyse (m. CTE) ermittelt, bei der die Steigung zwischen zwei Datenpunkten berechnet wird.

Das Material weist, je nach Messrichtung, unterschiedliche CTE auf (**Bild 1**). Die grüne Kurve stellt die Messung in der

Faserrichtung 0° dar. Der niedrige CTE-Wert liegt im Bereich des CTE von Glas und zeigt, dass diese Messrichtung durch die geringe thermische Ausdehnung der Glasfasern dominiert wird. Das gleiche Material, 90° zur Faserrichtung gemessen (orange Kurve), wird von der PP-Matrix dominiert. Es zeigt einen viel höheren CTE und weist den bekannten Glasübergang (T_g) von Polypropylen bei -7°C auf, der in der grünen Kurve nicht zu beobachten ist.

In der Matrix folgt die dominierende Richtung des CTE eines Verbundwerkstoffs der Mischungsregel:

$$\alpha_c = v_f \cdot \alpha_f + (1 - v_f) \cdot \alpha_m$$

wobei α der lineare Wärmeausdehnungskoeffizient (CTE), v der Volumenanteil und die Indizes f und m die Fasern bzw. die Matrix bezeichnen. Unter der Annahme, dass der gemessene CTE in 0°-Faserrichtung derselbe ist wie α_f und der CTE der PP-Matrix, $\alpha_m = 1,6 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ (hier nicht gemessen), wird der Glasfaser-Volumenanteil im gemessenen Verbundwerkstoff berechnet als

$$v_f = \frac{\alpha_c - \alpha_m}{\alpha_f - \alpha_m} = \frac{83,14 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1} - 1,6 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}}{8,7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1} - 1,6 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}} \cdot 100\% = 50,8\%$$

Der CTE stellt eine Messgröße für die Orientierung des Füllstoffs im Formteil dar. Bei Kurzfasern, die z. B. im Spritzgießprozess verarbeitet werden, hängt die Fllstofforientierung im Material stark vom

Fließfeld während der Materialverarbeitung ab. Das Fließfeld beschreibt, wie das Material die Form fällt. Daher sind im Formteil unterschiedliche Werte für den CTE zu erwarten. Für diese Studie wurden ebenfalls Probekörper bei der NMB hergestellt. In diesem Fall wurde ein niedrigviskoses PEEK-Harz mit 40 Vol.-% kurzen Kohlenstofffasern in einem Plattenwerkzeug von 80 x 80 mm und 2 mm Dicke spritzgegossen. Um eine gleichmäßigere Fließfront zu erhalten und den Faserbruch, der durch einen dünneren Anschnitt auftreten könnte, zu reduzieren, wurde ein Filmanguss verwendet.

Wie korreliert die thermische Ausdehnung mit dem Fließfeld?

Aufgrund des Geschwindigkeitsgradienten über den Bauteilquerschnitt wirken unterschiedliche Kräfte und Momente auf die Fasern und führen zu einer charakteristischen Faserorientierung im Bauteil. In der Mitte des Teils sind die Fasern aufgrund der Dehn- und Querströmung senkrecht zur Strömungsrichtung ausgerichtet. Aufgrund der hohen Schergeschwindigkeiten an der Wand bzw. der erstarrten Randschicht werden die Fasern parallel zur Strömung ausgerichtet.

Für die TMA-Messungen bei Netzsch, Geschäftsbereich Analysieren & Prüfen, wurden Proben aus den Platten entnommen, um den Einfluss der Faserorientierung auf den thermischen Ausdehnungskoeffizienten zu untersuchen. Die erwartete dominante Faserorientierung in den Proben ist ebenfalls dargestellt (**Bild 2**).

Die Proben wurden wiederum mit dem neuen Gerät TMA 402 F3 Hyperion Polymer Edition gemessen. Nach einem ersten Abkhlschritt wurde die Temperatur von -70 auf 300°C bei einer Heizrate von 5 K/min erhöht. Der Wärmeausdehnungskoeffizient wurde wiederum mithilfe der m. CTE berechnet, bei der die Steigung zwischen zwei Datenpunkten berechnet wird.

Erwartungsgemäß ist der CTE oberhalb der T_g höher als unterhalb; bei diesen Proben ist er etwa doppelt so hoch. Es ist zu erkennen, dass der CTE von Probe 3 die niedrigsten und von Probe 2 die höchsten Werte aufweist. Probe 1 liegt dazwischen. Der gleiche Trend ist bei T_g zu beobachten. Probe 2, die im Vergleich zu den anderen Proben am stärksten vom Matrixverhalten dominiert wird, hat die

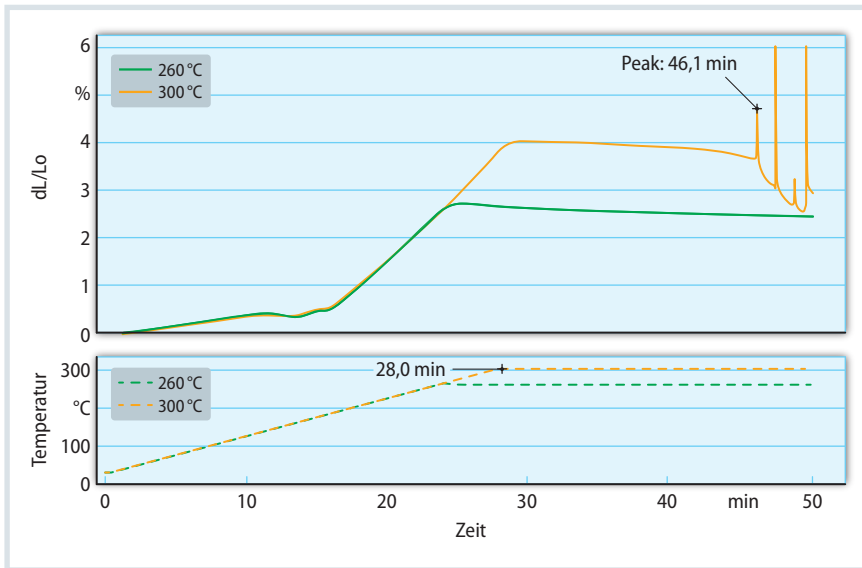


Bild 4. Bestimmung der Zeit bis zur Delamination auf einer FR4-Verbundleiterplatte. Probengröße 6,35 mm² gemäß IPC-Norm, 2 h getrocknet, Vormessung bei 105 °C, Heizrate 10 K/min, N₂-Atmosphäre, Probenhalter aus Quarzglas Quelle: Netzsch; Grafik: © Hanser

gleiche T_g von 143 °C, wie sie im Datenblatt aufgeführt ist (gemessen mit einer DSC). Probe 1, die mehr Einfluss der Faser im CTE zeigt, hat eine höhere T_g von 152 °C, was auf die höhere Steifigkeit hinweist, die durch die Fasern eingebracht wird. Dies lässt sich mit einer TMA feststellen, weil sie eine mechanische Reaktion misst. Probe 3 wird stark von den Fasern dominiert, daher ist die T_g kaum sichtbar und wurde nicht ausgewertet (Bild 3).

Aus den CTE-Messungen sowie der Theorie der Faserorientierung im Strömungsfeld lässt sich die dominante Faserorientierung in den Proben ableiten. Es ist zu erkennen, dass aufgrund der dünnen Proben der Effekt der erstarrten Randschicht in den Proben 2 und 3 dominant zu sein scheint. Die Mehrheit der Fasern ist in Fließrichtung orientiert. Daher ergibt Probe 3 den niedrigsten CTE (Messung in Fließ- und Faserrichtung) und Probe 2 die höchsten Werte (Messung senkrecht zur Fließ- und Faserrichtung).

Zeit bis zur Delamination der elektronischen Baugruppen bestimmt

Um sicherzustellen, dass elektronische Baugruppen und damit Leiterplatten mit einer bestimmten Qualität übereinstimmen, wurden IPC-Normen eingeführt, die eine Messung der Wärmeausdehnung, des Glasübergangs und des Erweichungspunkts erfordern [siehe IPC-TM-650 2.4.24.1: Zeit bis zur Delamination

(TMA-Methode)]. Die am weitesten verbreiteten Basismaterialien für Leiterplatten sind FR4 (FR = flammhemmend) und seine Derivate (FR2, FR3, FR5). Bei der Herstellung von Leiterplatten werden die Bauteile während der Montage, z.B. im Reflow-Lötofen, thermisch beansprucht. Die Zeit bis zur Delamination ist wichtig, wenn es um die Materialauswahl für eine bestimmte Anwendung geht. Bei zwei Messungen an einer FR4-Probe wurde die Zeit bis zur Delamination aufgezeichnet (Bild 4). In beiden wurde die Probe auf die Prüftemperatur erhitzt. Dann wurde eine auf einer isothermen Temperatur von 260 °C (gemäß IPC-Norm) und eine zweite auf einer isothermen Temperatur von 300 °C gehalten.

Bei der ersten Messung bei 260 °C (grüne Linie) konnte die TMA keine Delamination feststellen, da die Kurve bis zum Ende der Messung flach bleibt. Bei der höheren Temperatur von 300 °C wird jedoch eine Degradation des Produkts sichtbar. Bei der zweiten Messung wurde eine Zeit bis zur Delamination von 18,1 min aufgezeichnet, nachdem das Produkt bei einer isothermen Temperatur von 300 °C gehalten wurde, die 28 min nach Beginn der Messung erreicht wurde. Die TMA detektiert die Delamination deutlich, wobei die optische Inspektion der Probe nur eine Verfärbung zeigt.

Dieser Test ist besonders wichtig geworden, seit die „Richtlinie zur Beschränkung der Verwendung bestimmter ge-

fährlicher Stoffe“ 2002/95/EC (RoHS 1) in der Europäischen Union in Kraft getreten ist. Bei elektronischen und elektrischen Geräten betrifft dies z.B. die Verwendung von bleihaltigen Lötten. Geräte, die im EU-Markt hergestellt oder verkauft werden, müssen nun bleifrei sein. Dies hatte erhebliche Auswirkungen auf die geforderte thermische Stabilität aller Komponenten – einschließlich FR4.

Die Prozesse zur Herstellung bleifreier Lote erfordern nun Reflow-Temperaturen von bis zu 260 °C. Vorher lagen die Reflow-Temperaturen nur bei 240 °C. Das für diese Studie verwendete FR4 wäre sowohl für die bleihaltigen als auch für die bleifreien Lote geeignet, da die Delaminationseffekte erst bei einer Temperatur von 300 °C festgestellt wurden. Allerdings können nicht alle Materialien, die derzeit als Basismaterialien für elektronische Leiterplatten und Baugruppen verwendet werden, den neuen Anforderungen bleifreier Prozesse standhalten.

Fazit

Die Untersuchungen und Fallstudien zeigen, wie wichtig das Wissen über thermomechanische Eigenschaften bei der Entwicklung, Herstellung und Qualitätskontrolle von Polymerverbundwerkstoffen ist. Es gibt Einblicke in die Anisotropie faserverstärkter Kunststoffe, erklärt, wie das Strömungsfeld mit der Steifigkeit von Materialien korreliert, und stellt sicher, dass elektronische Baugruppen und damit Leiterplatten eine ausreichende Qualität aufweisen. ■

HANSER

Die bunte Welt
der Kunststoffe.

www.kunststoffe.de

Kunststoffe.de