

APPLICATION NOTE

ANE018 | Kunststoff-Materialeigenschaften



Geraldine Morisson

01. EINFÜHRUNG

Es ist zu beobachten, dass sich die natürliche Farbe des halogenfreien Kunststoffs Polyamid (PA), der in Würth Elektronik Steckverbindern verwendet wird, während des SMT-Prozesses (Reflow-Löten) braun verfärbt. Das Ziel dieser technischen Abhandlung ist es, dieses Phänomen zu verstehen und zu zeigen, ob und wie es die Materialeigenschaften unserer Steckverbinder beeinflussen kann. Dies wurde mittels IR-Spektroskopie und Differenzkalorimetrie (DSC) analysiert.

02. PHÄNOMEN/ERKLÄRUNG

Halogenfreie Polyamide sind eine Gruppe von Polymeren, die durch eine sich wiederholende Amidbindung gekennzeichnet sind (Abbildung 1). Polyphthalamide (PPA) zählen zu den Hochleistungspolymeren. Die sich wiederholende Einheit in der Polymerkette besteht aus einer Kombination von Terephthalsäure und Methylendiamin: PAN^T^[1].

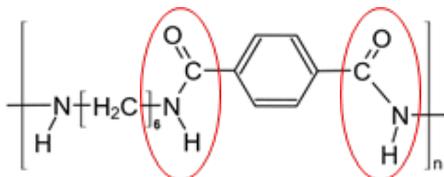


Abbildung 1 Beispiel für ein Polyamid. Beachten Sie die rot eingekreisten Amidgruppen.

Die Farbveränderung ist eine Folge der Thermo-Oxidation, wenn das Produkt bei hohen Temperaturen in einer Sauerstoffumgebung ausgesetzt wird (Initiierungsphase). Dies ist charakteristisch für halogenfreie PA-Materialien mit natürlicher Farbe. Der Abbauprozess hängt von der Art und der Struktur der makromolekularen Kette sowie von der chemischen Beschaffenheit der verzweigten Gruppen ab. Bei den Polyamiden erfolgt die Oxidation durch Hydroperoxide (ROOH) im Rahmen eines kurzkettingen Mechanismus.

Die Thermo-Oxidation eines Kohlenwasserstoff-Polymers resultiert aus dem Entzug eines H-Atoms aufgrund der Temperatur. Das entstehende Radikal (R•) reagiert sehr schnell mit dem vorhandenen Sauerstoff (O₂) zu einem Peroxidradikal (ROO•). Während des Reaktionsprozesses entzieht das ROO- einem Methylene (RH) das

Wasserstoffatom und bildet ein Hydroperoxid (ROOH). Das Hydroperoxid (ROOH) geht mit einem Radikal (R•) einher und setzt so den Prozess der Kettenreaktion fort (Abbildung 2). Dieser wird bei höheren Temperaturen stark beschleunigt.

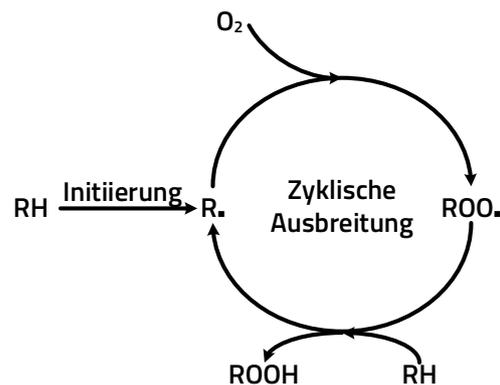


Abbildung 2 Zyklische Ausbreitung von ROOH-Hydroperoxiden.

Die Sauerstoffabsorption beginnt nach einer bestimmten Zeit (Induktionszeit). Es folgt ein beschleunigter Anstieg der Konzentration der Peroxygruppen. Wenn der Spitzenwert erreicht ist (autokatalytische Phase), folgt die Verarmung der Peroxygruppen (Abbruchphase). Die Temperatur und der Diffusionskoeffizient des Sauerstoffs bestimmen die Geschwindigkeit der Sauerstoffabsorption, während die Induktionszeit von der Art, Struktur und Dichte des Polymers abhängt. Die Sauerstoffabsorption ist auch proportional zur offenen Oberfläche des Polymers.

Die absorbierte Sauerstoffmasse bei der thermischen Oxidation ist umgekehrt proportional zum Kristallisationsgrad des Polymers. Der Oxidationsprozess beginnt in der amorphen Phase oder in den interfibrillären Bereichen. Ein verzweigtes Polymer ist weniger oxidationsbeständig als ein lineares Polymer.

03. TESTERGEBNISSE

Um dieses Phänomen zu beobachten, haben wir das Verhalten von zwei Polyamidprodukten beim Reflow-Löten bei 260 °C getestet. Die Kunststoffoberfläche des Gehäuses wird braun (Abbildung 3 und Abbildung 4).

APPLICATION NOTE

ANE018 | Kunststoff-Materialeigenschaften

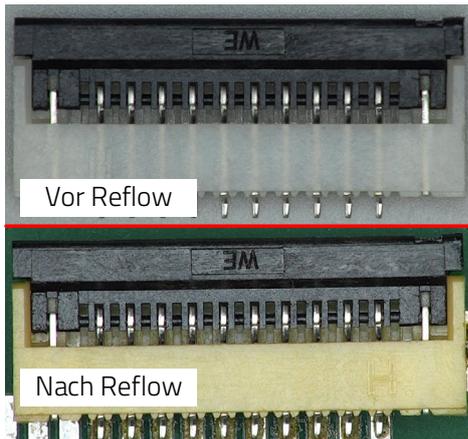


Abbildung 3 ZIF Verbinder 6861xx148922 vor und nach Reflow

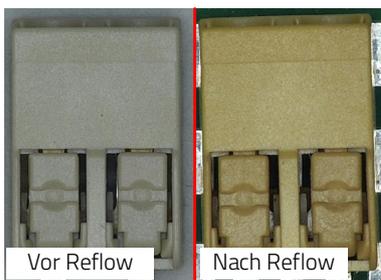


Abbildung 4 LECO Verbinder 695402400222 vor und nach Reflow

3.1 Analyse des Kontaktwiderstands

Die nach dem Reflow-Löten durchgeführten Kontaktwiderstandsmessungen ergaben, dass die in den technischen Datenblättern (Tabelle 1) angegebenen Werte eingehalten werden, d. h. weniger als 50 mΩ pro Kontakt, je nach Produkt.

Matchcode	Serie	CR/Pd lt. Datenblatt (mΩ)	CR/Pd nach Reflow-Prozess (mΩ)
WR-FPC	6861xx14892x	< 50	40
WR-FPC	6871xx14902x	< 50	30
WR-FPC	6861xx183822	< 30	19.42
WR-LECO	6954xx150122	< 20	16
WR-LECO	6954xx151122	< 20	16
WR-LECO	695401000222	< 10	1.32

Tabelle 1 Kontaktwiderstand (CR) angegeben im Datenblatt und gemessen nach Reflow-Prozess.

3.2 Analyse der Amidgruppen

Um das Phänomen der Oberflächenoxidation zu identifizieren, wurden unsere betroffenen Produkte vor und nach dem

Reflow-Prozess bei 260 °C an ZIF-Steckverbindern 6861xx148922 (PA6T) (Abbildung 5) und LECO-Steckverbindern 695402400222 (PA9T) (Abbildung 6) mittels Spektroskopie untersucht. Die Spektroskopie ist ein grundlegendes Untersuchungsinstrument im Bereich der physikalischen Chemie, mit dem sich die Zusammensetzung, die physikalische Struktur und die elektronische Struktur von Materialien ermitteln lassen.

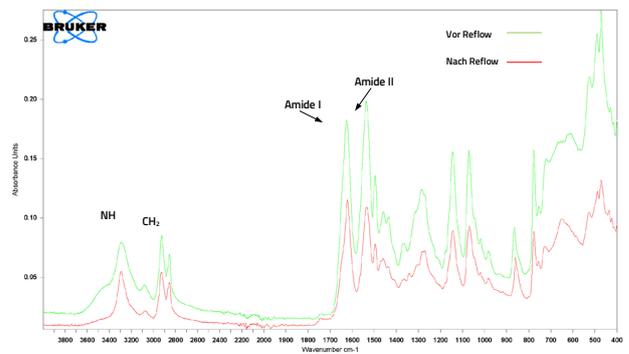


Abbildung 5 Spektroskopische Analyse der funktionellen Amidgruppen (ZIF – PA6T)

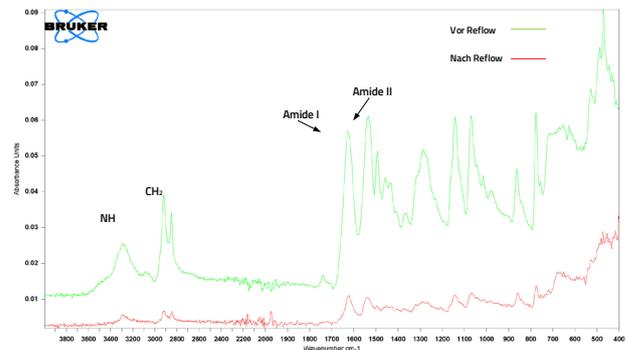


Abbildung 6 Spektroskopische Analyse der funktionellen Amidgruppen (LECO – PA6T)

Die Position der Peaks zeigt keinen Unterschied vor und nach dem Reflow-Prozess. Daraus lässt sich schließen, dass die bräunliche Verfärbung weder die Zusammensetzung noch die Struktur des Kunststoffes und damit seine Eigenschaften verändert hat. Betrachtet man jedoch jedes Material unabhängig voneinander, so gibt es zu viele Überlagerungen zwischen den Gruppen, um die Absorptionsrate vor und nach dem Reflow-Prozess zu interpretieren.

3.3 Analyse der Phasenänderung von Polyamiden

Die Differenzkalorimetrie (DSC) ist eine Methode zur Charakterisierung von Kunststoffmaterialien. DSC ist ein thermisches Analyseverfahren, mit dem die Unterschiede im Wärmeaustausch zwischen der untersuchten Probe und einem Referenzprodukt während einer physikalischen

APPLICATION NOTE

ANE018 | Kunststoff-Materialeigenschaften

Umwandlung gemessen werden, wie z. B. die Glasübergangstemperatur (das Material geht von einem gummiartigen Zustand in einen glasartigen, festen, starren Zustand über – grüne Kurve im Thermogramm) und die Schmelztemperatur (das Material geht vom festen in den flüssigen Zustand über – rote Kurve im Thermogramm).

3.4 Schmelzpunkt

Bei der Durchführung der DSC-Tests wurde auch die Schmelztemperatur der Proben aufgezeichnet. Für jedes Teil wurden drei Messungen vorgenommen. Eine Ausgangsprobe ohne vorherigen Erwärmungsprozess, eine Probe nach einem Reflow-Profil von 260 °C und eine Probe nach einem DSC-Profil von 260 °C unter N₂-Atmosphäre, was das Reflow-Profil ohne Sauerstoff simuliert. Wir konnten den Schmelzpunkt in der zweiten Phase beobachten (rote Kurve im unten stehenden Thermogramm), die dem gummiartigen Zustand entspricht (Übergang vom festen in den flüssigen Zustand); wenn die Temperatur sinkt, wird die Probe wieder gummiartig (blaue Kurve) und wieder fest (khakifarbene Kurve).

6861xx148922: Theoretischer Wert für PA6T: 295 °C

Ursprüngliche Proben (Abbildung 7)	Peak = 310.1 °C
Proben nach Reflow 260 °C (Abbildung 8)	Peak = 311.6 °C
Proben nach DSC 260 °C (Abbildung 9)	Peak = 307.8 °C

Tabelle 2 Gemessene Peak-Temperatur – ZIF 6861xx148922

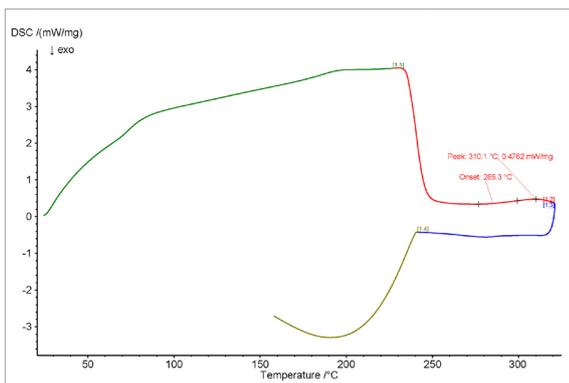


Abbildung 7 : ZIF ursprünglich

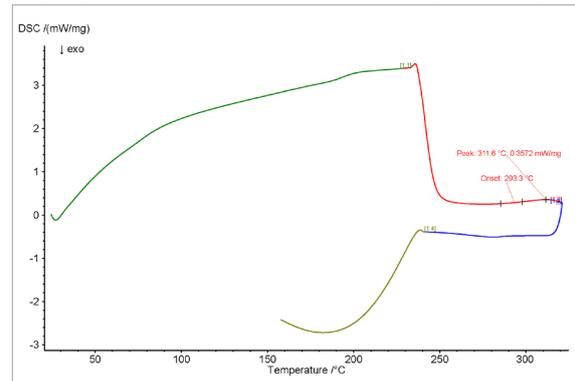


Abbildung 8 : ZIF nach Reflow 260 °C

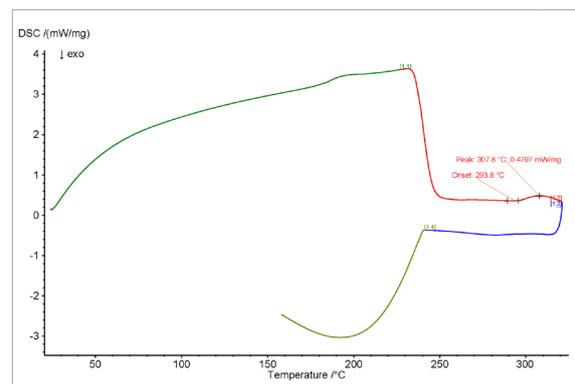


Abbildung 9 : ZIF nach DSC 260 °C

695402400222: Theoretischer Wert für PA9T: 305 °C.

Ursprüngliche Proben (Abbildung 10)	Peak 1 = 278.2 °C Peak 2 = 300.1 °C
Proben nach Reflow 260 °C (Abbildung 11)	Peak 1 = 276.9 °C Peak 2 = 298.7 °C
Proben nach DSC 260 °C (Abbildung 12)	Peak 1 = 277.8 °C Peak 2 = 307.7 °C

Tabelle 3 Das Thermogramm zeigt zwei Schmelztemperaturen, was charakteristisch für PA9T ist

APPLICATION NOTE

ANE018 | Kunststoff-Materialeigenschaften

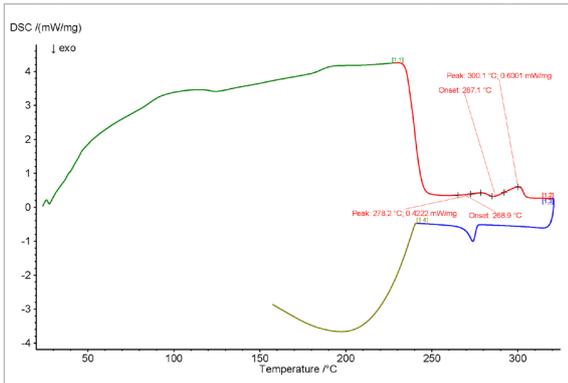


Abbildung 10 : LECO ursprünglich

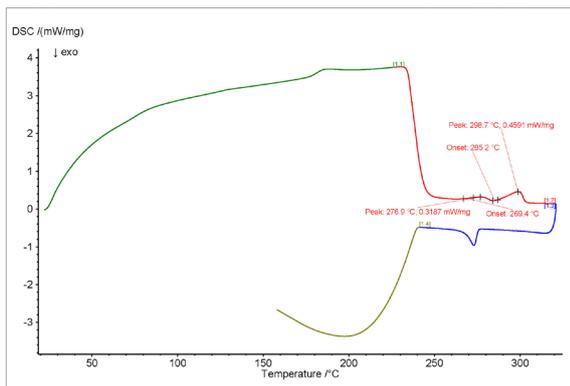


Abbildung 11 : LECO nach Reflow 260 °C

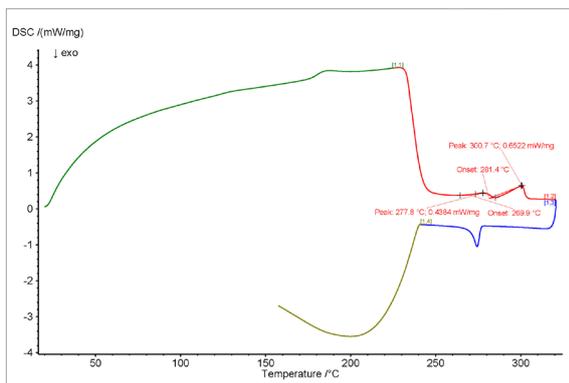


Abbildung 12 : LECO nach DSC 260 °C

Auf jeder dieser Kurven bleibt die Schmelztemperatur vor und nach dem Lötvorgang gleich. Dies bedeutet, dass die Erwärmung keine Materialveränderung oder Beschädigung des Kunststoffs verursacht.

3.5 Oxidation der Oberfläche

Um die Oberflächenoxidation eines halogenfreien Polyamidmaterials zu verhindern, darf bei hohen Temperaturen kein Sauerstoff vorhanden sein. Mit der DSC-Prüfeinrichtung wurden Reflow-Ofenbedingungen ohne Sauerstoff simuliert. Im Gegensatz zur Reflow-Atmosphäre werden die DSC-Analysen mit einer Inertgasatmosphäre (Stickstoff) durchgeführt, um jegliche Materialreaktion mit der Atmosphäre zu verhindern.

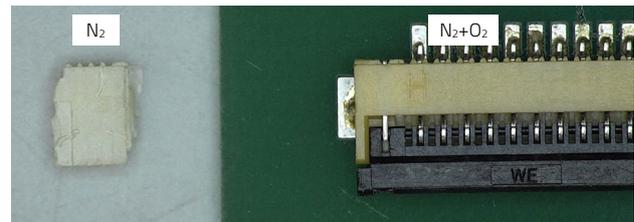


Abbildung 13 : Links ein Teil eines ZIF 6861xx148922, das in der DSC mit Stickstoff (N₂) auf 260 °C erhitzt wurde, im Vergleich zum Reflow bei 260 °C mit O₂

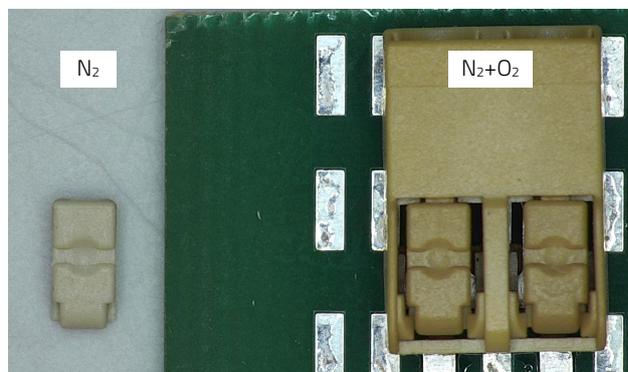


Abbildung 14 : Links ein Teil eines LECO 695402400222, der in der DSC mit Stickstoff (N₂) auf 260 °C erhitzt wurde, im Vergleich zum Reflow bei 260 °C mit O₂

Wir können feststellen, dass eine Stickstoffatmosphäre die Oberflächenoxidation des Kunststoffs bei Hochtemperaturprozessen verhindert.

APPLICATION NOTE

ANE018 | Kunststoff-Materialeigenschaften

04. ZUSAMMENFASSUNG

Halogenfreies PA von natürlicher Farbe verfärbt sich braun, wenn es hohen Temperaturen in einer Sauerstoffatmosphäre ausgesetzt wird, um z. B. beim Reflow-Löten Steckverbinder an gedruckten Schaltungen anzulöten. Die durchgeführten Tests bestätigen jedoch, dass sowohl die Lötstellen als auch die Kunststoffeigenschaften konform bleiben. Nur die oberste Schicht des Polymers hat Sauerstoff absorbiert, was lediglich eine ästhetische Veränderung darstellt, die jedoch keinen Einfluss auf die Produktspezifikationen, die Leistung oder das Verhalten hat. Spektroskopische und DSC-Tests zeigen in der Tat keine Veränderung der physikalischen oder molekularen Struktur des Kunststoffs nach dem Lötprozess. Darüber hinaus wurde dieses Phänomen der Oberflächenoxidation bei der Produktentwicklung und -qualifizierung berücksichtigt. Unsere elektrischen und mechanischen Tests wurden nach dem Auflöten der Steckverbinder auf gedruckte Schaltungen, d. h. nach dem Phänomen der Oberflächenoxidation, und unter den Betriebsbedingungen der Kundenanwendungen durchgeführt. Die erfolgreichen Testergebnisse zeigen, dass die Produkte auch bei Farbverfärbung konform bleiben. Wenn die Ästhetik des Produkts für das Design wichtig ist, kann die Oberflächenoxidation verhindert werden, indem der Reflow-Lötprozess unter einer Stickstoffatmosphäre durchgeführt wird. Dieser Artikel ist nicht relevant für weiß gefärbte und halogenierte PA-Kunststoffprodukte.

5. STÜCKLISTE

Matchcode	Serie	Beschreibung	Material
WR-FPC	6861xx14892x	1mm ZIF SMT Horizontal Hinge type Bottom Contact	PA6T
WR-FPC	6871xx14902x	0.5mm ZIF SMT Horizontal Hinge type Bottom Contact	PA6T
WR-FPC	6861xx183822	1mm ZIF SMT Vertical Type A	PA6T
WR-LECO	6954xx150122	1.50mm LECO SMT Horizontal Plug	PA6T
WR-LECO	6954xx151122	1.50mm LECO SMT Horizontal Receptacle	PA6T
WR-LECO	695401000222	LECO SMT Vertical 1 pin poke-in	PA9T
WR-WTB	6531xx124022	1.25mm WTB SMT Male Vertical Shrouded Header	PA9T

A.1 Referenzen

- [1] Sorin ILIE; Radu SENETSCU/TE-VSC/Cern/Polymeric Materials Review on Oxidation, Stabilization and Evaluation using CL and DSC Methods

APPLICATION NOTE

ANE018 | Kunststoff-Materialeigenschaften

WICHTIGER HINWEIS

Der Anwendungshinweis basiert auf unserem aktuellen Wissens- und Erfahrungsstand, dient als allgemeine Information und ist keine Zusicherung der Würth Elektronik eiSos GmbH & Co. KG zur Eignung des Produktes für Kundenanwendungen. Der Anwendungshinweis kann ohne Bekanntgabe verändert werden. Dieses Dokument und Teile hiervon dürfen nicht ohne schriftliche Genehmigung vervielfältigt oder kopiert werden. Würth Elektronik eiSos GmbH & Co. KG und seine Partner- und Tochtergesellschaften (nachfolgend gemeinsam als „WE“ genannt) sind für eine anwendungsbezogene Unterstützung jeglicher Art nicht haftbar. Kunden sind berechtigt, die Unterstützung und Produktempfehlungen von WE für eigene Anwendungen und Entwürfe zu nutzen. Die Verantwortung für die Anwendbarkeit und die Verwendung von WE-Produkten in einem bestimmten Entwurf trägt in jedem Fall ausschließlich der Kunde. Aufgrund dieser Tatsache ist es Aufgabe des Kunden, erforderlichenfalls Untersuchungen anzustellen und zu entscheiden, ob das Gerät mit den in der Produktspezifikation beschriebenen spezifischen Produktmerkmalen für die jeweilige Kundenanwendung zulässig und geeignet ist oder nicht.

Die technischen Daten sind im aktuellen Datenblatt zum Produkt angegeben. Aus diesem Grund muss der Kunde die Datenblätter verwenden und wird ausdrücklich auf die Tatsache hingewiesen, dass er dafür Sorge zu tragen hat, die Datenblätter auf Aktualität zu prüfen. Die aktuellen Datenblätter können von www.we-online.com heruntergeladen werden. Der Kunde muss produktspezifische Anmerkungen und Warnhinweise strikt beachten. WE behält sich das Recht vor, an seinen Produkten und Dienstleistungen Korrekturen, Modifikationen, Erweiterungen, Verbesserungen und sonstige Änderungen vorzunehmen. Lizenzen oder sonstige Rechte, gleich welcher Art, insbesondere an Patenten, Gebrauchsmustern, Marken, Urheber- oder sonstigen gewerblichen Schutzrechten werden

hierdurch weder eingeräumt noch ergibt sich hieraus eine entsprechende Pflicht, derartige Rechte einzuräumen. Durch Veröffentlichung von Informationen zu Produkten oder Dienstleistungen Dritter gewährt WE weder eine Lizenz zur Verwendung solcher Produkte oder Dienstleistungen noch eine Garantie oder Billigung derselben.

Die Verwendung von WE-Produkten in sicherheitskritischen oder solchen Anwendungen, bei denen aufgrund eines Produktausfalls sich schwere Personenschäden oder Todesfällen ergeben können, sind unzulässig. Des Weiteren sind WE-Produkte für den Einsatz in Bereichen wie Militärtechnik, Luft- und Raumfahrt, Nuklearsteuerung, Marine, Verkehrswesen (Steuerung von Kfz, Zügen oder Schiffen), Verkehrssignalanlagen, Katastrophenschutz, Medizintechnik, öffentlichen Informationsnetzwerken usw. weder ausgelegt noch vorgesehen. Der Kunde muss WE über die Absicht eines solchen Einsatzes vor Beginn der Planungsphase (Design-In-Phase) informieren. Bei Kundenanwendungen, die ein Höchstmaß an Sicherheit erfordern und die bei Fehlfunktionen oder Ausfall eines elektronischen Bauteils Leib und Leben gefährden können, muss der Kunde sicherstellen, dass er über das erforderliche Fachwissen zu sicherheitstechnischen und rechtlichen Auswirkungen seiner Anwendungen verfügt. Der Kunde bestätigt und erklärt sich damit einverstanden, dass er ungeachtet aller anwendungsbezogenen Informationen und Unterstützung, die ihm durch WE gewährt wird, die Gesamtverantwortung für alle rechtlichen, gesetzlichen und sicherheitsbezogenen Anforderungen im Zusammenhang mit seinen Produkten und der Verwendung von WE-Produkten in solchen sicherheitskritischen Anwendungen trägt.

Der Kunde hält WE schad- und klaglos bei allen Schadensansprüchen, die durch derartige sicherheitskritische Kundenanwendungen entstanden sind.

NÜTZLICHE LINKS



Application Notes
www.we-online.de/appnotes



REDEXPERT Design Plattform
www.we-online.de/redexpert



Toolbox
www.we-online.de/toolbox



Produkt Catalog
www.we-online.de/products

KONTAKTINFORMATION

appnotes@we-online.de

Tel. +49 7942 945 - 0



Würth Elektronik eiSos GmbH & Co. KG
Max-Eyth-Str. 1 · 74638 Waldenburg
Germany



www.we-online.de