

Die Aushärtung macht's...

Bestimmen des geeignetsten Aushärtezyklus

Nach der Wahl des geeigneten Klebstoffs ist das Bestimmen der geeignetsten Aushärteparameter ein entscheidender Faktor, um optimale Eigenschaften für Ihre spezielle Anwendung zu erreichen.

Die technischen Datenblätter von EPO-TEK bilden mit den enthaltenen Empfehlungen zu Aushärtetemperaturen und -zeiten einen guten Ausgangspunkt. Jede Anwendung ist jedoch einzigartig und erfordert möglicherweise ein eigenes Aushärteprofil für optimale Resultate.

Überlegungen zur Aushärtetemperatur

Es gilt: mit der Aushärtetemperatur zu beginnen. Während einige Epoxidharze bereits bei Raumtemperatur aushärten, benötigen viele andere höhere Temperaturen, um die chemische Vernetzungsreaktion einzuleiten. Empfohlene Minimaltemperaturen sowie Minimalzeiten sind auf den technischen Datenblättern unter „minimum cure“ gelistet.

In Epo-Tek's Tech Tipp 6 finden Sie mehr Informationen über die minimale Aushärtung von Klebstoffen. Es gilt hier jedoch zu beachten, dass bei jeder Anwendung bzw. bei jedem Projekt Variablen enthalten sind wie Geometrie, Einzelstück oder Substrat, Bedenken bezüglich thermisch wirksamer Masse usw., welche Einfluss auf das Aushärteprogramm haben. Deshalb sollten Angaben auf dem technischen Datenblatt zur Aushärtung lediglich als Anfangsvorschlag betrachtet werden.

Minimal ausgehärtete Klebstellen sind oberflächlich trocken; bei elektrisch leitenden Produkten wird ein gewisser Grad von elektrischer Leitfähigkeit erreicht. Oftmals wird gewünscht bei tiefster möglicher Temperatur und zugleich kürzester Zeit auszuhärten. Auch wenn das so erzielte Resultat bei gewissen Anwendungen den Anforderungen absolut genügend ist, ist es wichtig zu wissen, dass die Klebstelle bei einer solchen Aushärtung nicht die vollen mechanischen, elektrischen sowie thermischen Eigenschaften aufweisen wird.



Temperatureinfluss auf Vernetzungsdichte von Epoxidharzen



Für volles Leistungspotential des Epoxidharzes sollte ein Aushärteprogramm gewählt werden, welches eine hohe Vernetzungsdichte ermöglicht. Generell erzeugen hohe Temperaturen eine komplettere Reaktion als tiefere Aushärtetemperaturen, was zu einem höheren Vernetzungsgrad führt. Bei tiefer Aushärtetemperatur die Aushärtezeit zu verlängern führt nicht zwingend zu einem gleich guten Vernetzungsgrad wie das Aushärten bei höheren Temperaturen.

Wenn der Klebstoff bei tieferer Temperatur ausgehärtet wird, erfolgt die Vernetzung langsamer, was zu einer grossmaschigeren Vernetzungsstruktur führt. Während sich die Struktur bildet verringert sich die Beweglichkeit aller ungebundenen Gruppen kontinuierlich und verhindert das Binden mit den verbleibenden ungebundenen reaktiven Stellen. Sind die noch nicht gebundenen Gruppen eingeschlossen, wird sich der Vernetzungsgrad durch Verlängern der Aushärtezeit bei gleichbleibender Temperatur nicht erhöhen. Andererseits beeinflusst das Verlängern der Aushärtezeit die meisten Epoxidharze nicht negativ, da die Aushärtetemperaturen wesentlich unter dem Degradationspunkt liegen.

Eine optimale Vernetzungsdichte erfordert genug hohe Aushärtetemperaturen, damit genügend kinetische Energie freigesetzt und die chemische Reaktion rasch eingeleitet wird, was den Molekülen genug Bewegung gibt, um selbst an schwer zugänglichen Stellen komplett zu vernetzen. Stark vernetzte Anordnungen im ausgehärteten Material führen zu bestmöglichen mechanischen und physischen Eigenschaften des entsprechenden Produktes. Eigenschaften wie Glasübergangstemperatur (Tg), Härte, Modul, elektrische und thermische Leitfähigkeit, Festigkeit und Degradationstemperatur werden gesteigert wobei andere Eigenschaften wie CTE, Ausgasen und Feuchtigkeitsaufnahme abnehmen.

Berücksichtigung der Aushärtengeschwindigkeit – „Snap“/Tiefemperatur/Rampe/Stufe

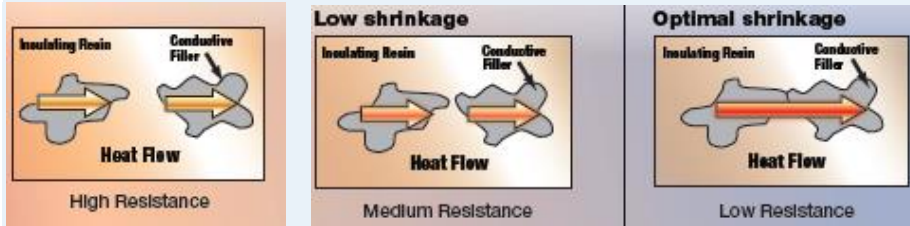
Generell

Der Übergangsprozess vom nicht-ausgehärteten, flüssigen Zustand zum ausgehärteten, festvernetzten Zustand führt zu einem gewissen Grad von Schrumpfung am ausgehärteten Klebstoff. In vielen Fällen kann dieser Schrumpfung vorteilhaft sein. Beispielsweise verbessern sich die elektrische und thermische Leitfähigkeit bei erhöhtem Schrumpfung während des Aushärtens, da dadurch die leitenden Füllstoffe enger zusammenrücken.

Die Illustration zeigt den Effekt bei korrekter Aushärtung (Schrumpfung) an Systemen mit leitfähigen Füllstoffen

Ungehärteter Klebstoff

Gehärteter Klebstoff

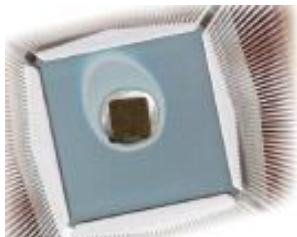


Einfluss der Aushärtebedingungen

- Zu tiefe Aushärtetemperatur führt zu langsamem Aushärten und geringer Vernetzungsdichte
- Zu hohe Aushärtetemperatur kann zu hoher Exothermie führen, was unter Umständen dazu führen kann, dass sich der Klebstoff ausdehnt statt schrumpft
- Korrekte Aushärtebedingungen hängen von der Chemie des Klebstoffs ab

Snap-/Schnelles-/Hochtemperatur-Aushärten

Schnelles Hochtemperaturaushärten führt zu schnellerer, vollständiger chemischer Vernetzung. Generell resultiert dieses Vorgehen in höherem Schrumpfung, was in vielen Fällen vorteilhafte Auswirkungen auf die Klebstelle haben kann. Wie oben erwähnt, werden dadurch die thermische und die elektrische Leitfähigkeit verbessert.



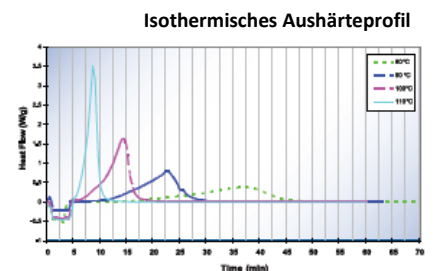
Beispiel von Ausbluten

Ein weiterer Vorteil ist, dass durch schnelles Aushärten oftmals das Ausbluten des Harzes verringert werden kann. Ausbluten ist ein Phänomen, welches in der Regel vom Substrat abhängt (s. Tech-Tipp # 16) und meist durch Modifikation der Oberfläche gelöst wird. Es kann aber bis zu einem gewissen Grad durch das Aushärten beeinflusst werden. Die Oberflächenspannung oder die Oberflächenmorphologie vom Substrat können die Harzkomponenten des Klebstoffs anziehen, um flächig einzuziehen. Dieser Kapillareffekt tritt vor allem bei niederviskosen und bei gewissen gefüllten Epoxidharzen auf sowie bei Substraten, bei welchen das Epoxidharz längere Zeit vor dem Aushärteprozess aufgetragen wurde. Wird der Klebstoff langsam, mittels einem Rampen- oder Stufenprofil ausgehärtet, nimmt die Viskosität des Klebstoffs zunächst ab bis mit steigender Temperatur der Punkt erreicht ist, wo die Vernetzung einsetzt und das Harz Strukturen zu

bilden beginnt. Aushärtung bei höheren Temperaturen kann die Vernetzung schnell genug initialisieren, so dass die ursprüngliche Abnahme der Viskosität verringert werden kann und so das Einziehen des Harzes zeitlich verhindert werden kann.

Tiefemperatur-Aushärten

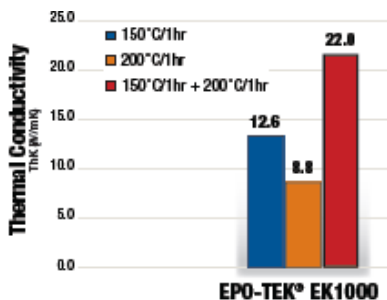
Vielen Anwendungen sind sehr anfällig auf Spannungen, welche bei höheren Aushärtetemperaturen und dem damit verbundenen grösserem Schrumpfung entstehen können. In solchen Fällen sollte ein Aushärteprofil bei tieferen Temperaturen angewendet werden. Die Materialspannungen werden zwar schon hauptsächlich durch die Chemie des gewählten Klebstoffs bestimmt, das Aushärteprogramm hat jedoch auch einen Einfluss! Der Nachteil von tiefen Aushärtetemperaturen ist jedoch, dass nicht die optimalsten Eigenschaften des Klebstoffs gewährleistet werden können wie wenn er hochvernetzt wird (= Hochtemperaturaushärtung).



Unterschiedliche Exothermiespitzen für ein typisches Epoxy bei verschiedenen Aushärtetemperaturen

Rampen/Stufen-Aushärtungsprofil

Ein guter Kompromiss zwischen Tief- und Hochtemperatur-Aushärteprofilen ist das Rampen- oder Stufenaushärteverfahren. Bei diesem Programm wird die Temperatur langsam bis zur gewünschten Aushärtetemperatur gesteigert. Oft erzielt man so einen guten Kompromiss zwischen geringerer Spannung, da die Vernetzungsstruktur langsamer aufgebaut wird, und hohen Vernetzungsgrad durch die hohe Endaushärtetemperatur. Ein Stufenprofil könnte z. B. für Epo-Tek® 301-2 wie folgt aussehen: 40°C/1h plus 80°C/3h. Das würde zu ähnlichen Eigenschaften führen wie das Aushärten direkt bei 80°C, jedoch mit geringeren Spannungen.



In einigen Fällen kann die thermische Leitfähigkeit durch ein geeignetes Stufen-Aushärteverfahren erheblich gesteigert werden.

Etappen-Aushärtung

Die gesteigerte Version der zuvor beschriebenen Aushärtung ist das etappenweise Aushärten (Engl: staged cure). Der Klebstoff wird nach dem Auftrag während mehrerer Stunden bei Raumtemperatur stehengelassen bis er geliert und sich die Vernetzungsstruktur zu bilden beginnt. Erst dann wird er im Ofen bei höherer Temperatur nachgehärtet (Engl: Post Cure). Dieses Vorgehen eignet sich vor allem bei Epoxidharzen, welche sich bei tiefen Temperaturen aushärten lassen oder solche mit einer sehr kurzen Topfzeit. Durch dieses Vorgehen können möglich Spannungen in der ausgehärteten Klebstelle auf ein Minimum reduziert werden. Dieser Prozess muss jedoch sorgfältig überwacht werden, da selbst kleine Änderungen von Temperatur und Feuchtigkeit wesentliche Auswirkungen auf das Endresultat haben können (s. Tech-Tipp # 15). Weil ein grösserer Teil der Vernetzung während des Gelierens bei Raumtemperatur gebildet wird, wird die finale Vernetzungsdichte geringer sein als bei schnell gehärtetem, d.h. hochtemperaturgehärtetem Material sowie auch im Vergleich zu im Stufenprozess gehärtetem Epoxidharz. Das etappenweise ausgehärtete Material wird zwar über eine tiefere Glasübergangstemperatur (Tg), eine geringere Härte, ein geringeres Modul, tiefere Leitfähigkeit und schwächere Kohäsionskraft verfügen als Material, das bei höherer Temperatur schnell gehärtet wurde. Es wird aber über verbesserte mechanische Eigenschaften und höhere Chemikalienbeständigkeit verfügen als Produkte die bei geringerer Temperatur direkt ausgehärtet wurden.



Berücksichtigen der Menge beim Aushärten

Epoxidharze härten durch einen autokatalytischen Prozess. Das bedeutet, dass während des Vernetzungsprozess Wärme erzeugt wird. Diese Wärme beschleunigt die Aushärtereaktion, was wiederum zusätzliche Wärme erzeugt und die Reaktion weiter beschleunigt usw. Je grössere die Menge reaktiven Materials, desto schneller wird es aushärten und entsprechend mehr Wärme erzeugen während des Aushärtens.

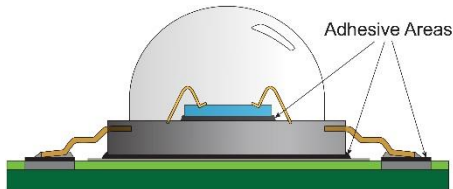
Grössere Materialmengen können dazu führen, dass die durch das Aushärten erzeugte Wärme unkontrollierbar wird und das Material aufschäumt. Das wird als überhöhte Exothermie bezeichnet. Durch die fortschreitende Härtung können die durch das Aufschäumen entstehenden Luftblasen nicht mehr entweichen. Die kann zu reduzierten mechanischen Eigenschaften des Klebstoffes führen. Verlust der Kohäsionskraft, tieferes Modul, geringere Härte sowie ein höherer Wärmeausdehnungskoeffizient können die Folge sein. Auch die elektrischen und thermischen Werte können negativ beeinflusst werden.



Ein Stufen- oder Rampenaushärteprozess ist eine gute Alternative, um bei grösseren Epoxidharzvolamina diese unkontrollierte Reaktion zu vermeiden. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird verlangsamt, und trotzdem wird der Klebstoff schlussendlich mit einer höheren Temperatur gehärtet, so dass eine komplette Vernetzung stattfinden kann.

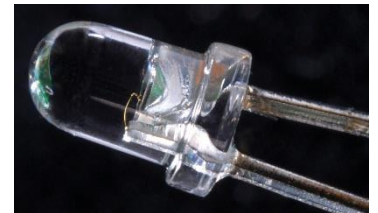
Sehr kleine Mengen sollten bei höheren Temperaturen und in den meisten Fällen auch länger ausgehärtet werden als üblich, damit eine ausreichende Vernetzung gewährleistet ist. Durch die geringe Masse entsteht praktisch keine Exothermie (ausser die angewandten Temperaturen sind enorm hoch). Es ist daher eher unwahrscheinlich, dass hohe Spannungen im Material auftreten - zumal auch die Klebeflächen entsprechend kleiner sind. Grundsätzlich sollten kleine Klebstoffvolumina schnell bei hoher Temperatur ausgehärtet werden.

Ein Beispiel dafür ist eine 0.3 x 0.3 mm Chipmontage bei einer Hochleistungs-LED. Aufgrund des Verhältnisses zwischen Klebstoffvolumen und Fläche kann zusätzlich erzeugte Wärme schnell über die grosse Oberfläche abgeführt werden.



Weiter zu berücksichtigen ist, ob grössere Vorrichtungen oder sonst thermische wirksame Massen, wie beispielsweise Kühlelemente, beim Aushärteprozess beteiligt sind. Jede Art von thermisch wirksamer Masse wird während des Härtens Hitze aufnehmen und es kann daher länger dauern, bis die Hitze zur Klebstelle gelangt und das Harz aushärtet.

Das Temperaturprofil kann hier eher dem einer Rampenhärtung entsprechen, weil es länger dauert bis die gesamte Masse Ofentemperatur erreicht hat. Bei solchen Anwendungen sollten Aushärtezeit und -temperatur entsprechend erhöht werden.



Spezial-Normen/Testkonditionen:

Bei Produkten, welche spezielle Normen wie beispielsweise USP Class VI oder NASA-Ausgastests entsprechen, ist es wichtig zu beachten, wie das Produkt gehärtet wurde. Mit alternativen Aushärteprogrammen können die gewünschten Eigenschaften möglicherweise nicht erzielt werden.



Bitte kontaktieren Sie uns für ergänzende Auskünfte und weitere Unterstützung:

Schweiz: Tel. +41 (0)41 748 10 80; info.ch@epotekeurope.com

Deutschland: Tel: +49 (0)8 21 74 87 20; sales_de@epotekeurope.com