

Mythos Silikonverbot in der Automobilindustrie

Der Einsatz von Silikonen in automobilen Anwendungen eröffnet große Chancen. Allerdings bestehen auch bestimmte Risiken, insbesondere in E-Mobilitätsanwendungen, sodass in der Zuliefererindustrie teilweise der Mythos eines Silikonverbots besteht. In Rahmen eines bilateralen Projekts haben Audi und das Fraunhofer IFAM nun das Ausgasungsverhalten silikonhaltiger Materialien im Umfeld mechatronischer und elektronischer Komponenten genauer untersucht.

Martin Rütters, Florian Schels

Die Gefährdung durch den Einsatz von Silikonen ist schon lange bekannt. Auch wurde ihr durch gezielte Auswahl der Werkstoffe beziehungsweise durch Verbot von silikonhaltigen Materialien und Hilfsstoffen in bestimmten Produktionsbereichen begegnet. Als Silikonquelle wurden zum Beispiel Beschichtungen, Lacke, Dichtungen, Dämmstoffe, Schmierstoffe, Vergussmassen, Trennmittel, Isolierungen oder Wärmeleitmaterialien identifiziert. Die in der Automobilindustrie verwendeten silikonbasierten Polymersysteme [1] sind im *Infokasten* zusammengefasst.

Der Entwicklungstrend hin zum autonomen Fahren mit seinen verlustleistungsbehafteten Elektronikern sowie die E-Mobilität mit ihren Hochvolt-Baugruppen sind ohne aktives Thermomanagement und den gezielten Einsatz temperaturstabiler Silikonkautschuke kaum möglich. So kommen häufig silikonbasierte Wärmeleitmaterialien in großen Mengen als sogenannte Gapfiller (Thermal Interface Materialien, TIM) zum Einsatz, um ein robustes Thermomanagement zu gewährleisten. Ein weiteres Beispiel ist der elektrische Antriebsstrang inklusive Hochvolt-Batterie, der sich im Fahrzeugaußenraum befindet. Hier müssen alle betroffenen Bauteile mit Hilfe von hochtemperaturbeständigen Dichtungen vor eindringendem Wasser geschützt werden, wobei häu-

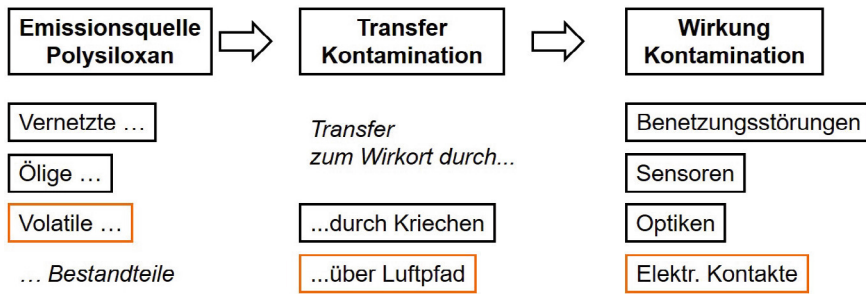
fig auf Silikon zurückgegriffen wird. Auch bei den Isolationsmaterialien wird Silikon verwendet, um die Hochvolt-Sicherheit aller Baugruppen zu gewährleisten.

Durch den Silikoneinsatz ergeben sich für mechatronische Systeme jedoch auch Risiken, da durch die Belegung von elektrischen Kontaktflächen mit volatilen und öligen Siloxanen hochohmige Kontaktstellen entstehen können. Dieses Verhalten ist im Zusammenhang mit der E-Mobilität besonders zu beachten, da es für elektronische und mechatronische Anwendungen, wie E-Maschinen mit ihren Nebenaggregaten (Gleichstrommotoren), mechanische Schalter und Relais, Leistungselektroniken, Hochvoltkomponenten, Schütze in Batterien von E-Fahrzeugen und ähnliche Bauteile, äußerst kritisch ist. Die Schädigungen hängen im Wesentlichen mit der Menge der volatilen Silikonbestandteile und deren Benetzungseigenschaften zusammen. Mit Oberflächenenergien von ca. 20 mN/m werden nahezu alle Oberflächen belegt. Dies führt unter anderem zu Benetzungsstörungen, weshalb umfangreiche Silikonverbote im Bereich von Lackier- oder Klebprozessen verhängt wurden. Ebenso können keramische Sensoren oder optisch aktive Oberflächen, zum Beispiel in Scheinwerfern und Kameras, beeinträchtigt werden.

Im Bereich mechatronischer Bauteile ist ein Verbot silikonbasierter Materialien für die beschriebenen Anwendungen allerdings nicht zielführend, da auf die guten thermischen und kälteflexiblen Eigenschaften der Silikonkautschuke für Elek-

Silikonmaterialien in (E-)Fahrzeugen

Silikone werden in vielfachen Reaktionssystemen in der Automobilindustrie eingesetzt. Höchste Bedeutung haben einkomponentige RTV-Systeme (feuchtehärtend – in der Nähe von Elektronikern meist neutral vernetzend) und zweikomponentige, additionsvernetzende Systeme (Pt-katalysiert). Letztere werden, wie im Falle einer Vergussmasse, direkt nach Applikation vernetzt oder kommen als LSR (Liquid Silicon Rubber) bzw. HTV (High Temperature Vulcanization) bereits als vernetzte Kautschuke zum Einsatz, z. B. für Einzeladerabdichtungen in Steckern [1]. Zum Einsatz kommen aber auch lösungsmittelhaltige Systeme, z. B. für Antifogging-Beschichtungen.



© Fraunhofer IFAM

Bild 1 > Zusammenhänge der Auswirkungen von Silikonen – die im Projekt betrachteten Punkte sind jeweils rot umrandet.

tronik im Automobilbau nicht verzichtet werden kann. Der Trend zu höheren Betriebs- und Umgebungstemperaturen beziehungsweise erhöhten spezifischen Verlustleistungen und allgemein rauerer Umgebungsbedingungen verstärkt diesen Effekt, insbesondere im Bereich der E-Mobilität mit ihren enorm hohen Leistungsdichten.

Motivation und Projektziele

Obwohl grundlegende Risiken beziehungsweise Fehlermechanismen bekannt waren, traten in jüngerer Vergangenheit im Rahmen der Entwicklung mechatronischer Komponenten bei Audi Auffälligkeiten auf, die auf Silikonkontaminationen zurückgeführt wurden.

Dabei fiel auf, dass keine ausreichenden Lastenheftanforderungen bzw. Prüfverfahren zur Bestimmung und Bewertung von silikonbedingten Risiken für mechatronische Komponenten innerhalb des VW-Konzerns existierten. Daher wurden im Rahmen einer bilateralen Zusammenarbeit zwischen Audi und dem Fraunhofer-Institut für Fertigungstechnik und Angewandte Materialforschung (IFAM)

Grundlagen zur Bewertung von Silikonemissionen in automobilen Anwendungen erarbeitet.

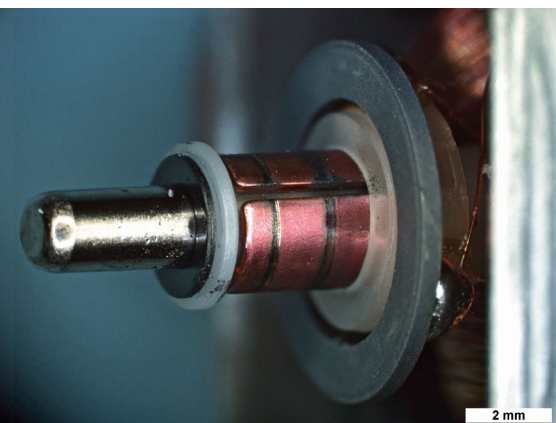
Gesamtziel war die umfassende Risikobewertung bzw. -vermeidung beim Einsatz von Silikonmaterialien in gekapselten elektronischen und mechatronischen Baugruppen. Wie aus *Bild 1* hervorgeht, fokussierte sich das Projekt auf den für die Praxis bedeutendsten Kontaminationspfad volatiler Siloxane über die Gasphase. Als erster Schritt und Basis für alle weiteren Untersuchungen wurden Messverfahren, die inzwischen als Prüfvorschrift PV3040 und PV3055 im VW-Konzern freigegeben wurden, zur validierten Bestimmung von Silikonemission und Silikongehalten erarbeitet. In einem zweiten Projektschritt standen die Auswirkung der Silikonkontaminationen und insbesondere die Frage, ab welcher Konzentration von volatilen Silikonen ein Effekt auf die jeweiligen Anwendungen sicher ausbleiben wird (No-Effekt-Level), im Fokus. Die Ergebnisse dieses Projektteils sollen in naher Zukunft veröffentlicht werden.

Praxisbeispiele aus der Bauteilentwicklung

Für die Elektrifizierung von Fahrzeugen kann auf mechatronische/elektronische Baugruppen grundsätzlich nicht verzichtet werden. Nachfolgend werden zwei Beispiele für Silikonkontamination beschrieben.

• DC-Bürstenmotoren in Aktuatoren und kinematischen Antrieben

Da sowohl beim Verbrennungsantrieb als auch beim E-Antrieb einige elektromechanische Zusatzaggregate betrieben werden, kommen dort auch Bürstenmotoren, sogenannte Kleinantriebe, zum Einsatz (*Bild 2*). Typischerweise werden diese im Fahrzeugaußenraum eingebaut, was ein Abdichten der Baugruppen bei zusätzlich hoher Temperaturbelastung notwen-

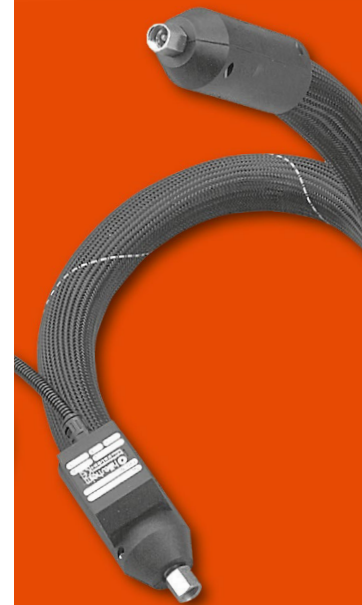


© AUDI AG

Bild 2 > Ausfall eines DC-Motors durch Silikonanwaschung aus der Dichtung

Flexible elektrische Heiztechnik

- Hot-Melt Heizschläuche
- Dosierschläuche
- 2K-Heizschläuche
- Fassheizungen
- Heizplatten
- Sonderlösungen



Hillesheim GmbH

Am Haltepunkt 12
D-68753 Waghäusel
Tel.: 0 72 54 / 92 56-0
E-Mail: info@hillesheim-gmbh.de
www.hillesheim-gmbh.de

© AUDI AG

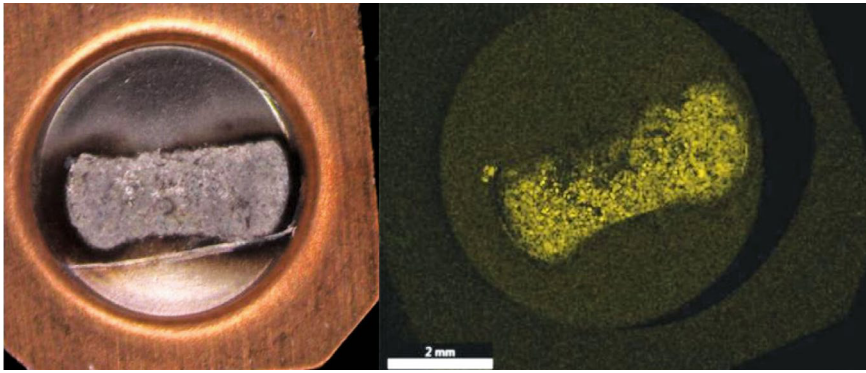


Bild 3 > Gegenüberstellung Mikroskopie und EDX-Mapping (Si) eines aufgrund von Emissionen aus der Steckerdichtung ausgefallenen elektrischen Relaiskontakts

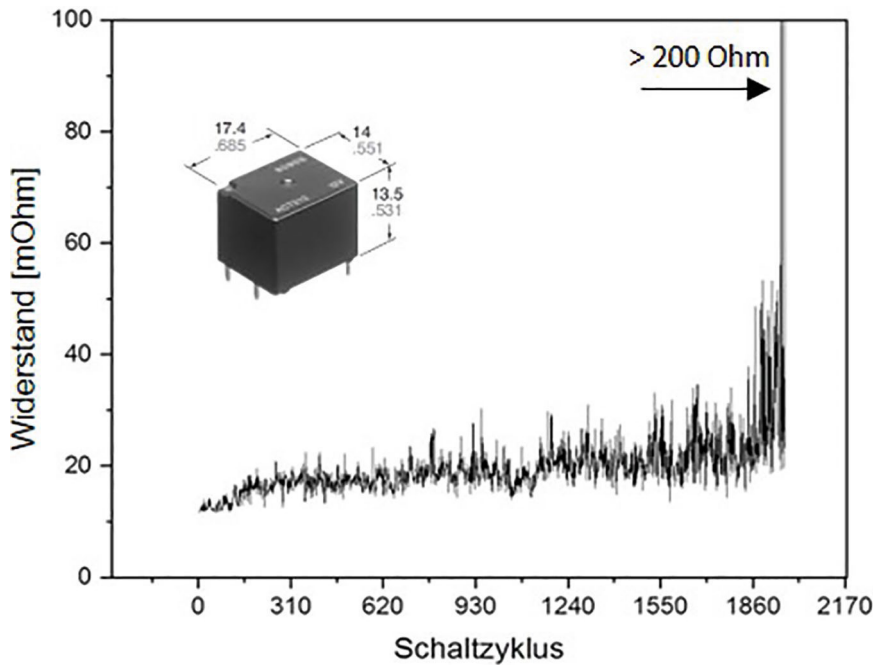
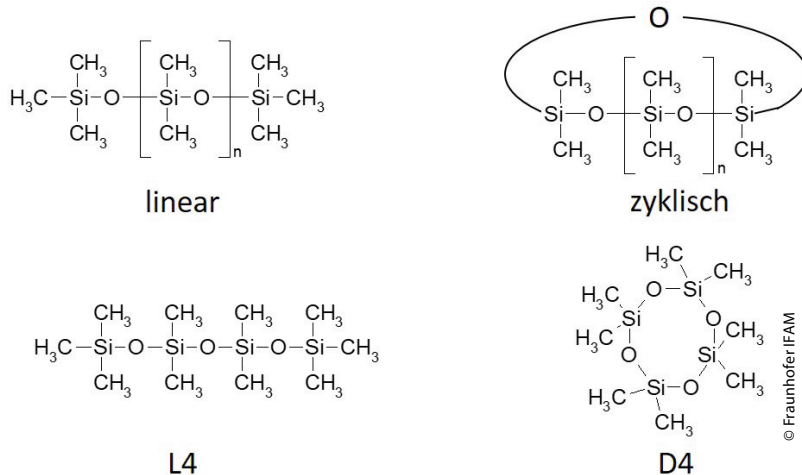


Bild 4 > Spontane Widerstandserhöhung eines vorab geöffneten Twin Type Relais nach 1966 Schaltzyklen bei Betrieb unter definierter Silikongasatmosphäre (ACT 212, Panasonic, 12 V /10 A)

© Fraunhofer IFAM



© Fraunhofer IFAM

Bild 5 > Allgemeine Strukturen der zyklischen und linearen Siloxane sowie jeweilige Beispiele für die Kettenlänge 4

dig macht. Aufgrund der guten Temperaturbeständigkeit kommen hier fast ausschließlich Dichtwerkstoffe aus Silikon zum Einsatz. Zeigen die verwendeten Materialien ein zu hohes Ausgasungsverhalten, können volatile Siloxane die Kontaktflächen (Kommutatoren) des Rotors belegen. Bei Betrieb des Motors entsteht ein sogenanntes Bürstenfeuer (Abreißfunken oder kurzzeitiger Kurzschluss). In diesem plasmaartigen Lichtbogen werden die Siloxane umgewandelt, sodass auf der Kontaktfläche eine elektrisch nichtleitende Siliziumdioxid(SiO₂)-Schicht entsteht. Dieser Vorgang wird auch als Verglasung bezeichnet. Der Kontakt wird somit hochohmig und der Motor läuft nicht mehr an, d. h. es kommt zum Funktionsausfall.

● **Elektromechanische Schalter, Relais und Schütze**

Trotz des Einsatzes von Halbleitern erleben Relais und Schütze mit der Elektromobilität eine Renaissance, da in den Sicherheitskonzepten von HV-Baugruppen hohe Ströme und Spannungen geschaltet werden müssen. Je nach elektrischem Konzept kommt es beim Öffnen oder Schließen der Schalter zum Schaltfunken, der wie bereits oben beschrieben eine silikonkontaminierte Schaltfläche durch Umwandlung in Siliziumdioxid hochohmig werden lässt (Bild 3). Für den Wirkmechanismus von volatilen Siloxanen auf Kontaktflächen wird im Allgemeinen die Hypothese vertreten, dass in einem ersten Schritt die Siloxane aus der Gasphase zu monomolekularen Adsorptionsschichten auf den Kontaktflächen führen und im zweiten Schritt von dort im plasmaartigen Zustand des Lichtbogens zu SiO₂ umgesetzt werden [2]. Die Widerstandsänderung tritt im Allgemeinen spontan beim Betreiben des Schaltelements in dem Moment auf, ab dem die SiO₂-Schicht komplett geschlossen auf dem Kontakt vorliegt. Bild 4 zeigt beispielhaft den spontan ansteigenden elektrischen Widerstand eines unter Silikongasatmosphäre betriebenen Relais.

Bei den hier genannten Beispielen war die Silikonquelle nicht immer direkt in der Komponente verbaut. So war bei dem Relaisausfall eine Silikon-Einzeladerabdichtung eines Steckers ursächlich, die sich in der Nachbarkomponente befand, jedoch über die Kabelummantelung gasdicht angeschlossen war. Zusammenfassend lassen sich drei Kategorien für silikonhaltige Quellen definieren:

1. Silikone in der Baugruppe selbst vorhanden, z. B. Dichtungen, Verguss, Lacke, Klebstoffe, Schmierstoffe, ...
2. Silikone in benachbarten Komponenten oder am Einbauort vorhanden, z. B. Leitungssatz, Verkleidungsteile, ...
3. Durch den Kunden eingebracht Silikone, z. B. Kosmetika, Reinigungs- und Pflegemittel, ...

In der Entwicklung lassen sich nur die Quellen zu den Punkten 1 und 2 messbar bewerten und berücksichtigen. Der dritte Fall liegt nicht unter direktem Einfluss des OEM, muss aber als „vorhersehbarer Fehlgebrauch“ eingestuft und ebenfalls in der Entwicklung berücksichtigt werden.

Emission volatiler Siloxane

Der überwiegende Anteil technischer Silikone basiert auf Poly-Dimethylpolysiloxanen (PMDS), d. h. am Siliziumatom befinden sich zwei Methylseitengruppen. In *Bild 5* sind die wesentlichen Strukturmerkmale und jeweils ein Beispiel anhand der Kettenlänge 4 (entspricht 4 Siliziumatomen) aufgezeigt. Hohe Be-

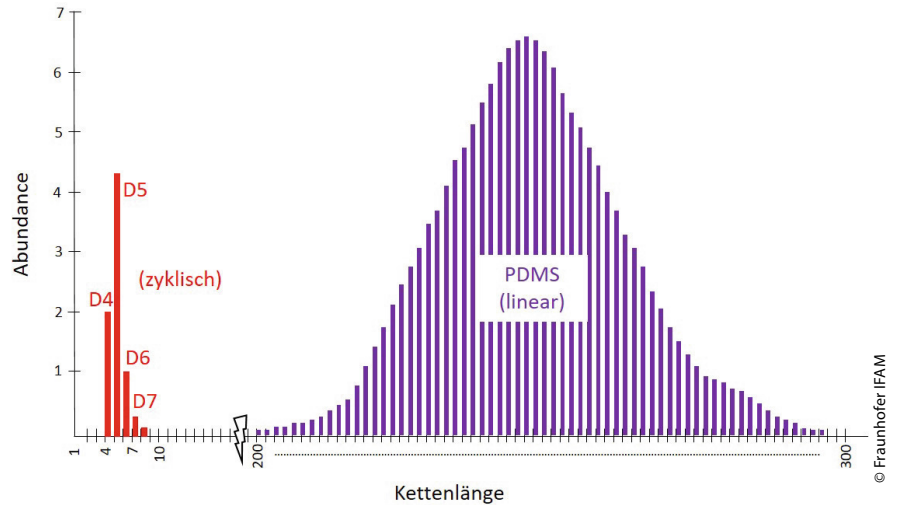
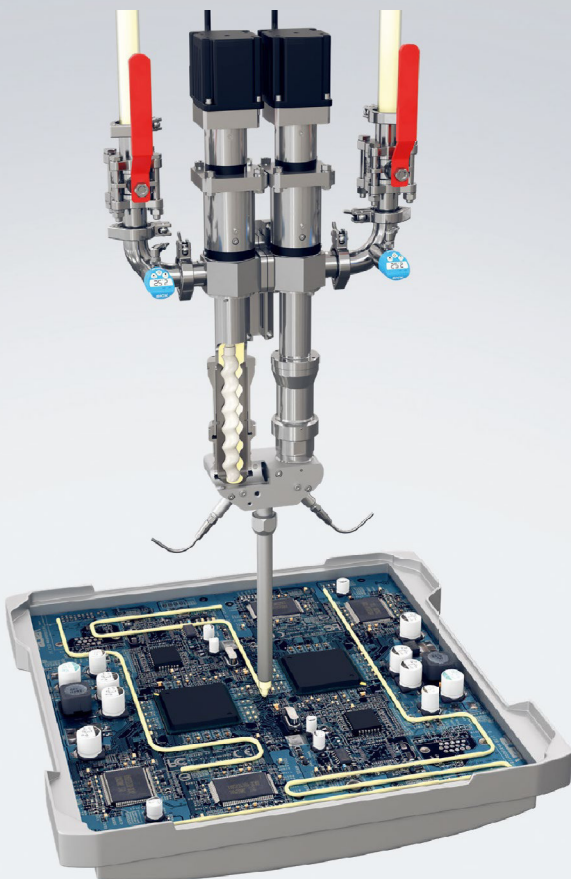


Bild 6 > Prinzipskizze eines Massenspektrums eines linearen Polydimethylsiloxans mit gewünschtem Produkt (violett) und niedermolekularen zyklischen Nebenprodukten (rot)

deutung hinsichtlich Vorkommen und Verdampfung haben die cyclischen Spezies der Ringgröße D3 bis D9 (D steht für Dimethylcyclosiloxan). Seltener beziehungsweise in deutlich geringeren Mengen lassen sich auch lineare L-Spezies

(L für linear) nachweisen. Zusätzlich können gelegentlich verzweigte oder andere siliziumhaltige Begleitstoffe aus der Synthese vorkommen. Die Dampfdrücke nehmen entsprechend mit der Kettenlänge der Spezies ab, wobei D- und L-Spezi-



www.viscotec.de



DOSIERTECHNIK FÜR ZUVERLÄSSIGE PROZESSE

- Für viskose 1K & 2K Klebstoffe, Dichtstoffe, Vergussmassen usw.
- Unabhängig von Viskositäten und Viskositätsschwankungen
- Perfekt für Dosieranwendungen wie Wärmemanagement, Slurry Dispensing, Batteriepackmontage, Imprägnierung, Magnet-Kleben und mehr
- Optional mit Keramikrotor für hohe Standzeiten bei hochabrasiven Materialien

Lösungen und Know-how für die Entnahme, Aufbereitung sowie Auftragung verschiedenster Materialien – für halb- und vollautomatisierte Montageprozesse.

Gehaltsbestimmung

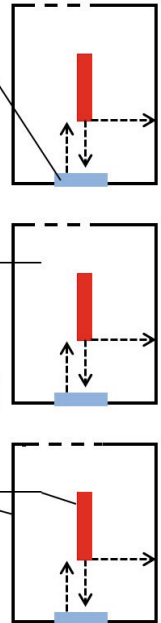
- Voll erschöpfende Lösungsmittelextraktion (GC)
- Size Exclusion Chromatography (SEC)
- **Voll erschöpfende Thermodesorption (TDS-GC)**
- (Thermo-)Gravimetrie
- Infrarotspektroskopie (IR)

Gaskonzentrationsbestimmung

- SPME (Solid Phase Microextraction) (SPME-GC)
- **Headspace statisch (HS-GC)**
- Headspace dynamisch (HS-GC)
- (Offline-) Gasanalyse Adsorptionsröhrchen (TDS-GC)

Oberflächenanalytik

- Benetzungsmessung
- TOF-SIMS (qualitativ)
- XPS (quantitativ)
- Lösungsmittelution (GC)
- Gravimetrie



— Geschlossene Komponente ■ Silikonmaterial ■ Elektronische Kontaktfläche

© Fraunhofer IFAM

Bild 7 > Verschiedene Analysestrategien zur Erfassung von Siloxanen



© Fraunhofer IFAM

Bild 8 > Probenpräparation – rechts: Extraktion nach PV 3055 (1 g Silikon auf 10 ml Heptan), links: Emission nach PV 3040 unter Standardbedingungen (50 mg Silikon auf 20 ml Gasvolumen)



© Fraunhofer IFAM

es gleicher Kettenlänge weitgehend identische Flüchtigkeit aufweisen. So nehmen die Dampfdrücke entlang der homologen Reihe D4 / D5 / D6 von 140 auf 33 und 4,6Pa (bei 20 °C) ab [3]. Spezies mit Kettenlängen von 10 und größer weisen bei typischen maximalen Anwendungstemperaturen bis 200 °C eine so geringe Flüchtigkeit auf, dass sie in der Gasphase nicht mehr nachzuweisen sind.

Bild 6 zeigt schematisch ein Massenspektrum eines linear aufgebauten Silikons. Es ist zu erkennen, dass es sich bei den volatilen Siloxanen (VS) nicht um niedermolekulare Monomere oder Oligomere am unteren Rand der Molmassenverteilung handelt, sondern um nicht reaktive Nebenprodukte, die als Begleitstoffe

Bild 9 > Typisches Gaschromatographiesystem mit Autosampler: Ofen (links), Headspace-Tray (Mitte) und Tray mit Vials (rechts) zur Flüssiginjektion

schon aus der Synthese der Siliconrohstoffe herrühren und deren Konzentration/Volatilität durch die Härtingsreaktion nicht tangiert wird. Daraus ergibt sich direkt, dass die Netzwerkdicke oder Kettenlänge keinen Hinweis auf den Gehalt volatiler Siloxane gibt, sodass z. B. auch Silikongele oder sogar -öle niedrige Emissionen aufweisen können. Volatile Siloxane lassen sich bei der derzeitigen Syntheseroute nicht vollständig vermeiden und werden beim Einsatz mit höchsten Anforderungen, wie z. B. für Raumfahrtanwendungen, aufwendig durch fraktionelle Destillation abgetrennt.

Ein vernetztes Silicon beinhaltet üblicherweise 3 bis 20 % nicht vernetzter (extrahierbarer) Spezies, wobei dieser Anteil bei mit Siliconölen aufgequollenen Silikongelen auch über 50 % betragen kann. Je nach Produkt können Anteile von 0,1 bis 1 % als potentiell volatile Anteile enthalten sein [4].

Auswahl des Bestimmungsverfahrens für volatile Siloxane

Grundlage für die Bewertung des Risikos eines Ausfalls muss eine ausreichend genaue Erfassung der oben beschriebenen volatilen Bestandteile sein. Es wurden dabei, wie in Bild 7 aufgezeigt, verschiedene Analysenstrategie betrachtet, wobei die oberflächenanalytischen Methoden wegen des Fokus des Projekts auf den Transfer über den Gaspfad nicht näher betrachtet wurden. Somit sind im Wesentlichen die Fragen „Wie viel volatile Siloxane (VS) sind im Material enthalten?“ und „Wie viel geht unter den Anwendungsbedingungen in die Gasphase über?“, d. h. welche Konzentration sich in der Gasphase einstellen wird, zu beantworten. Wegen der hohen Empfindlichkeit und Differenzierung des Ergebnisses in Einzelspezies sowie der breiten Etablierung wurde die Gaschromatographie als Nachweismethode ausgewählt.

Nach der eingangs erwähnten Prüfvorschrift PV 3055 erfolgt die Gehaltsbestimmung volatiler Siloxane mittels einer vollerschöpfenden Extraktion des zu untersuchenden Materials in Heptan über 24h bei 1g Probeneinwaage und 10ml Lösungsmittel (Bild 8 rechts). Anschließend wird die Lösung in den Gaschromatographen injiziert und der Gehalt jeder Spezies quantitativ bestimmt. Der Gehalt wird in ppmw angegeben, wobei das „w“

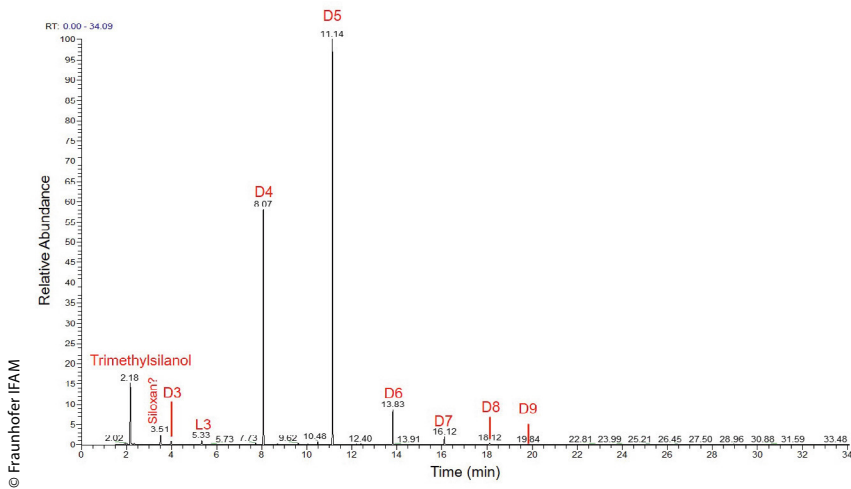


Bild 10 > Typisches Chromatogramm einer Emissionsanalyse bei 145 °C mit hohen D- und geringen L-Anteilen

für „weight“ steht, und die Einheit somit gleichbedeutend mit $\mu\text{g/g}$ ist. Für einen Emissionswert nach der Prüfvorschrift PV 3040 wird Probenmaterial in einem geschlossenen Gefäß (*Bild 8* links) temperiert und die Gaskonzentration an volatilen Siloxanen bestimmt. Die-

se ist für das Eintrittsrisiko des Schadens die entscheidende Größe. Die Gaskonzentration ist von der Menge des Silikons in der elektronischen Komponente und dem Luftvolumen der Komponente bzw. deren Quotienten (der Beladung) abhängig. Zusätzlich ist die Temperatur von Bedeu-

tung, wobei hier als Worst-Case-Szenario jeweils T_{max} des im Lastenheft definierten Wertes herangezogen werden kann. Um die Konzentration volatiler Siloxane anwendungsnah für die elektronische Komponente zu bestimmen, wird daher ein Experiment durchgeführt, bei dem die Beladung (Menge Silikon pro Gasvolumen) und Temperatur den Werten der gekapselten elektronischen Komponente entspricht. Um den Vergleich des Emissionsverhaltens unterschiedlicher Materialien in einer frühen Phase der Entwicklung zu ermöglichen, wurden als Standard-Analysebedingungen 145 °C bei einer Beladung von 2,5 mg/ml festgelegt. Die Angabe des Ergebnisses erfolgt in ppmv, wobei das „v“ für „volumen“ steht, und die Einheit damit gleichbedeutend mit $\mu\text{l/l}$ ist.

Das Verfahren inklusive zeitlicher Temperierung und Gasprobenahme ist an gängigen Gaschromatographen (*Bild 9*) über Autosampler vollständig automatisierbar. Daher können große Probenkontingente in kurzer Zeit untersucht werden. *Bild 10* zeigt ein typisches Ergebnis einer



GESCHWINDIGKEITSABHÄNGIGES

DOSIEREN: speedUP

Einen Meilenstein in Sachen Flexibilität und Taktzeitoptimierung setzt **bdtronic** mit der Neuentwicklung des geschwindigkeitsabhängigen Dosierens mit dem **bdtronic** Markennamen: **speedUP**.

Mit **speedUP** werden die Geschwindigkeit der Achsbewegungen und die Dosierleistung intelligent verknüpft und gesteuert, um eine möglichst kurze Taktzeit und ein optimales Dosierergebnis zu erreichen.



Schauen Sie sich hierzu unser neues Video an:



	PV 3055 (Gehalt)	PV 3040 (Emission)	
		Ausführung A (Standard)	Ausführung B (elektronische Komponente)
Probenaufbereitung	Lösungsmittelextraktion: 10 ml Heptan auf 1g Silikon, 24 h/RT	Einwaage: 2,5 mg Probe pro ml Volumen Headspace-Glas	Einwaage nach Beladung: mg Silikon in ml Gehäusevolumen
Messung	Injektion eines Aliquots in den Gaschromatographen (GC)	Temperung 145 °C/1 h und 10 h (sekundäre Emission), Injektion Aliquot des Gasraums in den Gaschromatographen	Temperung bei T _{max} 1 oder 2 h, Injektion Aliquot des Gasraums in den Gaschromatographen
Bestimmung	Quantitative Bestimmung mittels Flammenionisationsdetektor (FID)		
Kalibrierung	Externe Kalibrierung mittels D5	Externe Kalibrierung mittels D5-dotierter Headspace-Gläser	
Ergebnis	Gehalt an volatilen Siloxanen im Retentionszeitbereich D3 bis D9 in ppmw (µg/g)	Gaskonzentration volatiler Siloxane in ppmv (µl/l) unter <u>Standard</u> bedingungen und eventuell Vorliegen einer sekundären Emission	Prognostizierte Gaskonzentration volatiler Siloxane in ppmv (µl/l) unter <u>Anwendungs</u> bedingungen und eventuell Vorliegen einer sekundären Emission

© Fraunhofer IFAM

Tabelle 1 > Zusammenfassung der neuen Prüfvorschriften (PV)

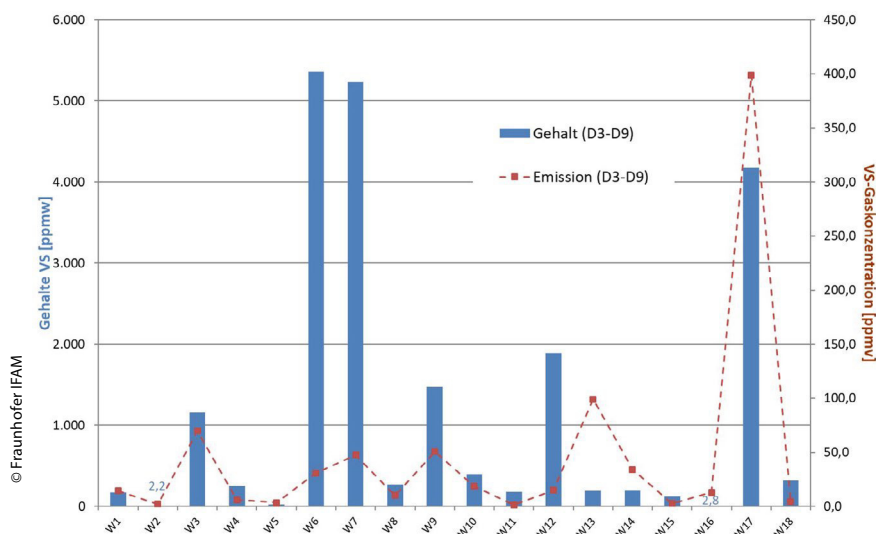


Bild 11 > Ergebnisse der Gehalts- und Emissionsbestimmung (145 °C) an 18 Silikonmaterialien

Emissionsuntersuchung. In dem dargestellten Chromatogramm sind vornehmlich D-Spezies mit abnehmender Tendenz zu höheren Homologen entsprechend der Dampfdrücke sichtbar. Zusätzlich konnte in diesem Falle Trimethylsilanol als Spezies erfasst werden, das im Rohstoff ebenfalls als Nebenprodukt in zum Teil erheblichen Mengen auftreten kann.

Ringversuche

Zur weiteren Etablierung der Methoden wurden jeweils Ringversuche an drei repräsentativen Silikonmaterialien durchgeführt. Neben den internen Laboren von

VW und Audi konnte zusätzlich zum Labor am Fraunhofer IFAM noch das Labor der Wacker Chemie als Projektteilnehmer gewonnen werden. Es erfolgte ein eingehender Erfahrungsaustausch hinsichtlich analytischer Vorgehensweise, Geräteparameter und ein Ergebnisabgleich. Dabei ergaben sich Messabweichungen ≤ 10 % für die Gehaltsbestimmung und ≤ 20 % für die Emissionsbestimmungen. Die Ergebnisse flossen direkt in die Erstellung der Prüfvorschriften PV 3055 und PV 3040 ein. Somit steht nun ein valides Verfahren zur Materialcharakterisierung und Prognose der schadensrelevanten Gaskonzentration in der geschlos-

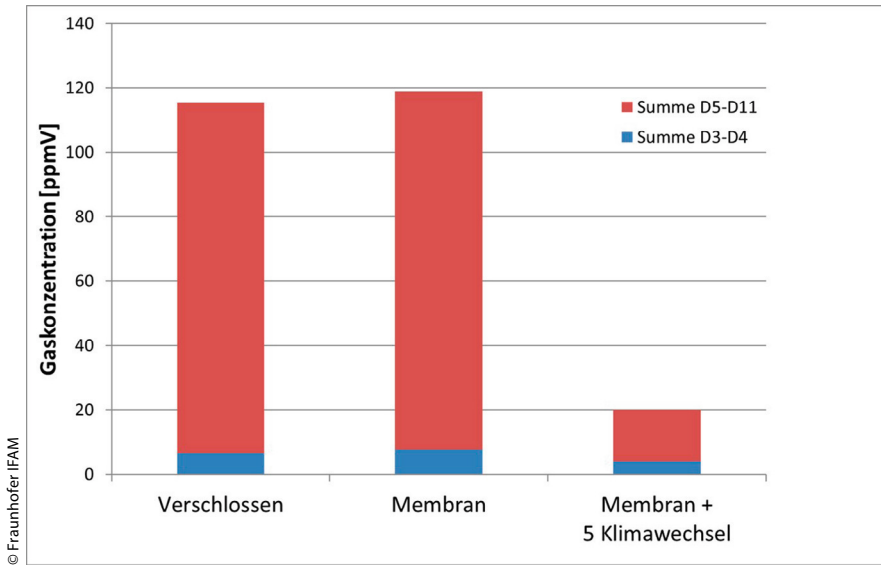
senen elektronischen Komponente zur Verfügung (Tabelle 1).

Materialscreening

Vor dem Ringversuch wurden in einem Screening an 18 bei Audi im Einsatz befindlichen Silikonmaterialien die Emissionen und Gehalte bestimmt. Die Summenwerte aller volatilen Siloxane im Retentionszeitbereich D3 bis D9 sind in Bild 11 aufgeführt. Für den Gehalt an volatilen Siloxanen wurden Werte zwischen 5 bis 5.000 ppmw ermittelt (blaue Balken in Bild 11).

Für die Emissionen (rote Quadrate in Bild 11) ergaben sich Gaskonzentrationen von 1 bis 400 ppmv. Ein Vergleichswert ist hier noch nicht vorhanden. In der Literatur werden Werte von 1 bis 30 ppmv diskutiert, ab denen ein Effekt auf elektromechanische Bauteile auftritt [5]. Wie bereits erwähnt, ist die Eingrenzung eines solchen „No-Effect-Levels“ Gegenstand einer weiteren Veröffentlichung.

Beim Vergleich der Emissions- und Gehaltswerte fällt auf, dass hohe Gehalte nur sehr eingeschränkt mit hohen Emissionswerten korrelieren. Dieser nicht erwartete Effekt lässt sich zum einen darauf zurückführen, dass die Konzentrationsprofile der enthaltenen Spezies D3 bis D9 unterschiedlich sind. So emittieren Proben gleicher VS-Gehalte z. B. mit hohen Gehalten an D9 aufgrund des geringen Dampfdrucks weniger als Materialien mit gleich hohen Gehalten an sehr flüchtigem D3. Zum anderen scheinen auch die Wechselwirkungsmöglichkeiten zur umgebenden Matrix den Dampfdruck und damit die re-



© Fraunhofer IFAM

Bild 15 > Gaskonzentration innerhalb eines geschlossenen Kompartiments, geschlossen mit DAE und mit DAE nach Klimawechsel (v. l. n. r.)

tung des Einflusses wurden Silikonmaterialien in dicht verschlossenen Gläsern gelagert und die Konzentration volatiler Siloxane bestimmt. Die Ergebnisse wurden mit Experimenten verglichen, bei denen die Gläser mit einer DAE verschlossen wurden. *Bild 15* zeigt die für die Gaskonzentration gemessenen Werte bei der Lagerung mit konstanter Temperatur (60 min bei 145 °C) und nach Klimawechsel. Diese Ergebnisse und auch theoretische Überlegungen zum Verhältnis von Molekül- und Porengröße legen nahe, dass die Membran für volatile Siloxane durchlässig ist. Der diffusive Transport ist jedoch im Stundenbereich vernachlässigbar langsam. Ein Austausch mit der Umgebungsluft scheint somit erst bei Temperaturwechsel und entsprechendem Atmen des Luftvolumens zu erfolgen. Es ist davon auszugehen, dass im Regelbetrieb einer elektronischen Komponente durch Eigenerwärmung und Wechsel der Umgebungstemperatur ein solches Konzentrationsminderndes Atmen vorliegt.

Einsatz in der Praxis

Die Ergebnisse zeigen, dass sehr große Unterschiede in Gehalten und Emissionen bei den von Audi verwendeten Silikonem zu erwarten sind. Zudem bestätigen sie die hohe Relevanz einer detaillierten Materialbewertung in der frühen Entwicklungsphase, um das Ausfallrisiko maßgeblich zu vermeiden.

Der VW-Konzern stellt über konzernweit abgestimmte und freigegebene Lastenheftvorlagen für Elektroniken sicher, dass alle bekannten bauteilrelevanten Anforderungen und Prüfvorschriften jedem Entwickler zur Verfügung stehen. Da nicht alle Anforderungen für jedes Bauteil relevant sind, werden im Kapitel zu silikonhaltigen Werkstoffen die Einflüsse und Auswirkungen der Schädigungsmechanismen von volatilen Siloxanen auf elektronische/mechatronische Baugruppen beschrieben. Der Lastenheftersteller entscheidet projektbezogen, ob die Anforderungen notwendig sind oder nicht, d. h. es gibt kein grundsätzliches Verbot von silikonhaltigen Materialien. Die beiden neuen Prüfvorschriften wurden in die Konzernbauteillastenheftvorlage für Elektroniken aufgenommen und gelten somit sowohl für Eigenentwicklungen als auch für Kaufteile.

Für die Zukunft wäre eine Standardangabe des volatilen Gehaltes von Silikonem auf den Materialdatenblättern der Materialhersteller nach PV 3055 wünschenswert. Außerdem sollten aus der Sicht von Audi alle Zulieferer elektronischer/mechatronischer Baugruppen die PV3040 befolgen, damit eine projektbezogene Risikoeinschätzung möglich ist. Auf diesem Wege kann der Einsatz silikonhaltiger Materialien in Hochleistungs- und Hochvolt-Elektroniken bewertet und auch dem Mythos eines Verbotes entgegen gewirkt werden.

Dank

Die Autoren bedanken sich für die vielfältige Unterstützung bei den zahlreichen beteiligten Kollegen, insbesondere bei Dr. Michael Noeske (Fraunhofer IFAM) und Dr. Heino Sieber (AUDI AG). Für die Teilnahme am Ringversuch und die sehr ergiebigen Diskussionen bei der PV-Erstellung wird Herrn Dietmar Haslbeck (Wacker AG), Herrn Dr. Ludwig Poll (AUDI AG) und Herrn Timo Tolksdorf (Volkswagen AG) herzlich gedankt. //

Literaturverzeichnis

- [1] G. Lorenz, A. Kandelbauer: Silicones. In Handbook of Thermoset Plastics. PDL Handbook Series (2014)14
- [2] Tamai et al.: Effect of switching rate on contact failure from contact resistance of micro relay under environment containing silicone vapor. In Proceedings of the Forty-Third IEEE Holm Conference on Electrical Contacts (1997)
- [3] D.F. Wilcock: Vapor Pressure-Viscosity Relations in Methylpolysiloxanes. J. Am. Chem. Soc. 68 (1946) [4] 691–696
- [4] U. Andersson, T. Hjertberg: Journal of Applied Polymer Science 88 (2003) 2073–2081
- [5] F. Gubbels et al.: Global SMT & Packaging magazine, June/July 2004
- [6] J.P. Lewicki et al.: Polymer Degradation and Stability 93 (2008) 158–168

Die Autoren

Dr. Martin Rütters

Leiter der Arbeitsgruppe
 Polymerverguss und -analytik
 – korrespondierender Autor –
 (martin.ruetters@ifam.fraunhofer.de)
 Fraunhofer-Institut für Fertigungstechnik und
 Angewandte Materialforschung IFAM, Bremen

Florian Schels

(florian.schels@audi.de)
 Robust Design
 Kompetenz-Center Mechatronik / Mechanik
 AUDI AG, Ingolstadt