



Lehrstuhl für Nichteisenmetallurgie

Dissertation



Werkstofforientierte
Grundlagenforschung bleifreier
Zinnlegierungen

Dipl.-Ing. Stefanie Scheiber, BSc

Juni 2019

Danksagung

Primär bedanke ich mich bei Herrn Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. mont. Helmut Antrekowitsch für die Möglichkeit meine Dissertation am Lehrstuhl für Nichteisenmetallurgie durchführen zu können. Im Rahmen dessen habe ich die Chance bekommen, meine fachlichen, didaktischen, interdisziplinären als auch zwischenmenschlichen Fähigkeiten zu stärken und auszubauen. Ich danke für die Betreuung sowie Korrekturen auf höchstem Niveau. Mein Dank gilt auch Herrn Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. mont. Peter Uggowitzer, der mir Mut gemacht hat, mein Werk zu Ende zu bringen.

Ich danke allen technischen Mitarbeitern am Lehrstuhl für Nichteisenmetallurgie für die Unterstützung bei der Ausführung diverser praktischer Tätigkeit im Rahmen von Versuchen. Weiters spreche ich den Geräteverantwortlichen meinen Dank für die zahlreichen Einschulungen aus, ohne die erfolgreiche Experimente undenkbar wären. In diesem Zuge bedanke ich mich auch bei den Kollegen, die den Alltag mit fachlichen sowie heiteren Gesprächen mitgestaltet haben. Ein Dank richtet sich auch an meine Studienkollegen, die im Laufe der Jahre zu Freunden fürs Leben geworden sind. Sie lassen die Zeit an der Montanuniversität Leoben zu einem unvergesslichen Abschnitt werden. Besonders hervorzuheben sind hier Caterina und Kerstin, mit denen ich bei einem wöchentlichen Mittagessen meine Erfolge, Sorgen und Visionen geteilt habe.

Ein herzlicher Dank ergeht an meine Familie für die bodenständigen Wurzel sowie den Rückhalt während meines Studiums. Meinen Eltern Anneliese und Karl danke ich besonders dafür, dass sie mir das nötige Rüstzeug mitgegeben haben, damit ich nicht nur in der Welt der Wissenschaft sondern darüber hinaus auch fernab von der Ausbildung meine besten Leistungen erbringen kann. An meine Geschwister Gerhild, Manuela und Karl jun. richtet sich der Dank für das freundliche Wettstreifen im Rahmen von Gesellschaftsspielen, die meine Kreativität gesteigert sowie die analytischen Begabungen gefördert haben. Ferner danke ich Gerhild, die als meine Mitbewohnerin sowohl ein offenes Ohr bei anstehenden Herausforderungen als auch große Euphorie beim Feiern erreichter Ziele gezeigt hat.

Von ganzem Herzen danke ich meinem Freund Christoph, der mich über all die Jahre hinweg begleitet hat. Vielen Dank für die Versuche mich in schwierigen Situationen mit seichten Witzen aufzuheitern. Ich danke Christoph dafür, mich einerseits auf dem Boden der Tatsachen zu halten und andererseits meinen Blick über den Tellerrand hinaus zu erweitern.

Abstract

The European Union defined restrictions on hazardous elements due to environmental and health reasons. One of the limited metals is lead. The maximum content in diverse applications is fixed to 0.1 wt.-%. Therefore, new lead-free alloys have to be tested as substitute for eutectic Sn40Pb. This material is commonly used for low melting soldering in electric and electronic industry.

There are various research activities, which focus on Pb-free eutectic compositions. Usually, ternary or quaternary elements are added to Sn-based matter. The additives should improve the material properties. Especially, the experiments intend to reach a melting temperature similar to Sn40Pb. This prevents expensive investments in new facilities. Additionally, the companies could continue using approved soldering techniques.

The literature research of this thesis showed a number of publications on lead-free solders during the last decades. Unfortunately, a systematic overview about the effects of a wide range of alloying elements is completely missing.

The aim of this work is to define ten material systems based on tin. For the design of experiments the software MODDE® Pro 12 is applied. Consequently, tin is melted in an induction furnace at the Chair of Non-Ferrous Metallurgy. The alloying elements silver, bismuth, copper, nickel as well as zinc are added with respect to the test planning. Lead impurities should be avoided. The base metal contains already 0.1 wt.-% Bi. In order to use the produced materials as solders the microstructural, thermic and mechanical properties have to be examined. After metallographic preparation scanning electron microscopy with energy dispersive x-ray spectroscopy is applied to investigate the intermetallic compounds, eutectics and matrix phase. The affinities of added elements to each other are showed. The results are compared to thermodynamic calculations using FactSage™ 7.2. Furthermore, these allow the evaluation of the solidus and liquidus temperatures of alloys. For experimental determination of melting behaviour dynamic differential scanning calorimetry is applied. Hardness measurements with Brinell's method are executed for estimation and comparison of mechanical properties. Finally, the obtained values are added into the software MODDE® Pro 12 for calculation of statistical models. These can be used for prediction of material qualities within the selected borders of alloy systems for the application in diverse areas.

Kurzfassung

Basierend auf dem Fokus, die Umwelt zu schonen und die Gesundheit der Menschen zu erhalten, hat die Europäische Union eine Richtlinie herausgegeben, die den Anteil an gefährlichen Elementen in weiten Einsatzgebieten beschränkt. Eines dieser Elemente ist Blei, das kommerziell als Hauptadditiv in Zinnlegierungen für den Gebrauch als Niedertemperaturlote Anwendung findet. Die zumeist eutektische Zusammensetzung mit rund 40 Massen-% Pb überschreitet den Grenzhalt von 0,1 Massen-% um ein Vielfaches.

Weltweit beschäftigen sich zahlreiche Forschungsaktivitäten mit der Suche nach einem adäquaten, unbedenklichen Ersatzmaterial. Primär werden Sn-basierte Werkstoffe mit Metallzusätzen eutektischer Konzentrationen in Betracht gezogen. Ferner erfolgt die Beimengung ternärer oder quartärer Elemente, um die Eigenschaften zu verbessern. Besonders gilt es hier nahe an den Schmelzpunkt von Sn40Pb heranzukommen, um die bestehenden Anlagen sowie Verfahren, bei denen Lote Verarbeitung finden, auch weiterhin betreiben zu können. Damit lassen sich teure Investitionen ersparen.

Die Literaturrecherche in dieser Arbeit hat ergeben, dass sich die Untersuchungen stets auf enge Materialgebiete eingrenzen und den Zusatz von Mikroelementen forcieren. Eine systematische Betrachtung der erreichbaren Werkstoffkennwerte über breite Legierungsfelder fehlt gänzlich. Im Rahmen dieser Dissertation werden dementsprechend zehn Materialsysteme definiert. Auf die Vermeidung von Bleiverunreinigungen ist hierbei besonders zu achten. Basierend auf einer statistischen Versuchsplanung mit MODDE® Pro 12 erfolgt die Herstellung binärer und ternärer Zinnlegierungen mit den Additiven Silber, Wismut, Kupfer, Nickel als auch Zink im Induktionsofen am Lehrstuhl für Nichteisenmetallurgie. Der Grundstoff enthält zusätzlich 0,1 Massen-% Bi. Mit dem Hintergrund diese als Lote einsetzen zu wollen, sind in einem ersten Schritt die mikrostrukturellen, thermischen sowie mechanischen Eigenschaften zu testen. Hierzu lassen sich die Gefüge mittels Rasterelektronenmikroskopie bewerten. Eine Vielzahl von intermetallischen Verbindungen liegt gemeinsam mit eutektischen Phasen in der Zinnmatrix in Abhängigkeit von der Zusammensetzung vor. Die energie-dispersive Röntgenspektroskopie zeigt hier gewisse Affinitäten der Legierungselemente auf. Der Abgleich der Ergebnisse geschieht mit thermodynamischen Berechnungen mittels FactSage™ 7.2. Ferner liefern diese Solidus- und Liquidustemperaturen, die durch den Einsatz der dynamischen Differenzkalorimetrie im Realfall getestet werden. Schließlich finden Härtemessungen nach Brinell an den Metallproben statt, um die mechanischen Eigenschaften abschätzen und vergleichen zu können. Die Analyseergebnisse lassen sich in die Versuchsplanungssoftware einspeisen und statistische Modelle errechnen. Diese dienen der Vorhersage von Kennwerten bei variierenden Parametern innerhalb der Systemgrenzen, welcher in der Praxis in unterschiedlichen Anwendungsbereichen Verwendung finden.

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt, und mich auch sonst keiner unerlaubten Hilfsmittel bedient habe.

Ich erkläre, dass ich die Richtlinien des Senats der Montanuniversität Leoben zu „Gute wissenschaftliche Praxis“ gelesen, verstanden und befolgt habe.

Weiters erkläre ich, dass die elektronische und gedruckte Version der eingereichten wissenschaftlichen Abschlussarbeit formal und inhaltlich identisch sind.

Affidavit

I declare on oath that I wrote this thesis independently, did not use other than the specified sources and aids, and did not use any unauthorized aids.

I declare that I have read, understood, and complied with the guidelines of the senate of the Montanuniversität Leoben for “Good Scientific Practice”.

Furthermore, I declare that the electronic and printed version of the submitted thesis are identical, both, formally and with regard to content.

Stefanie Scheiber

Leoben, Juni 2019

Inhaltsverzeichnis

1	EINLEITUNG	1
2	TECHNISCHE GRUNDLAGEN UND EINSATZGEBIETE	4
2.1	Einfluss von Legierungselementen.....	8
2.2	Mikrostruktur bei Zinnlegierungen	11
2.3	Thermodynamische Grundlagen	24
2.4	Thermisches Verhalten	28
2.5	Mechanische Eigenschaften	39
2.6	Benetzung und Grenzflächenreaktionen beim Löten	47
3	EXPERIMENTELLE UNTERSUCHUNGEN	58
4	ERGEBNISSE	60
4.1	Härtemessungen.....	63
4.2	Thermodynamische Berechnungen.....	72
4.2.1	Liquidusprojektionen	73
4.2.2	Solidusprojektionen.....	74
4.3	Thermoanalyse	75
4.4	REM/EDX-Charakterisierung	94
4.5	Schichtwachstum an Cu-Substraten	113
5	DISKUSSION	118
6	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	125
7	LITERATURVERZEICHNIS	127
8	ABBILDUNGSVERZEICHNIS	133
9	TABELLENVERZEICHNIS	141
10	ANHANG A	150
11	ANHANG B	152
12	ANHANG C	174
13	ANHANG D	180

1 Einleitung

Zinn weist mit einem Schmelzpunkt von 232 °C den niedrigsten unter den Massenmetallen auf. Im Gegensatz zu Blei, das beispielsweise in der EU-Richtlinie RoHS 2011/65/EU auf einen Maximalgehalt von 0,1 Massen-% beschränkt ist, besteht bei metallischem Sn keine Toxizität. Vielmehr erfolgt der Einsatz von reinem Zinn als Beschichtung von Dosen in der Lebensmittelindustrie. Das Verzinnen von Stahl ermöglicht es, die Eigenschaften beider Materialien zu vereinen und sorgt für eine hohe Festigkeit, Steifigkeit sowie Umformbarkeit bei einer gleichzeitig guten Korrosionsbeständigkeit, Lebensmittelsicherheit und Lötbarkeit. Nachteilig wirkt sich jedoch der fehlende aktive Korrosionsschutz als auch der vergleichsweise hohe Preis des Zinns aus. Es wird versucht, letzterem durch Minimierung der aufgetragenen Sn-Schichtdicken auf bis zu 0,3–0,7 µm entgegenzuarbeiten. Bei der Herstellung großer Glasplatten finden Zinnschmelzen als Kühlmedium Verwendung. Einst sind dünne Folien aus Zinn, das sogenannte Stanniol, für Verpackungen verwendet worden. Das preisgünstigere Aluminium hat diese später ersetzt. Durch die Limitierung des Bleigehalts von Lotlegierungen für den Einsatz in elektrischen und elektronischen Komponenten aufgrund von Umwelt- und Gesundheitsgründen hat die Erforschung von bleifreien Zinnwerkstoffen einen neuen Aufschwung bekommen. Das Löten ist die bevorzugte Methode, um elektrische und elektronische Komponenten mit der Leiterplatte zu verbinden, da der Prozess bei relativ niedrigen Temperaturen von unter 250 °C vonstatten geht. Dadurch sollen thermische Schäden an Bauteilen vermieden werden. Hierbei erfolgt anders als beim Schweißen kein Aufschmelzen des Substrates. Vielmehr geschieht die Verbindungsbildung durch Entstehung von intermetallischen Grenzschichten. Da Leiterplatten ebenso in der Luft- und Raumfahrt als auch im Automobilbereich Verwendung finden, bekommt das Thema Zinnpest aufgrund der vorherrschenden niedrigen Temperaturen neue Relevanz. Es gilt auch Pb-freie Gleitlagerlegierungen angepasst an zukünftige Herausforderungen zu entwickeln. [1–8]

Die Hauptanwendungsgebiete sind in Abbildung 1 zusammengefasst. Da mehr als die Hälfte des produzierten Zinns für Lotlegierungen verbraucht wird, konzentrieren sich die im Zuge dieser Dissertation durchgeführten Untersuchungen auf diese Materialgruppe. [9]

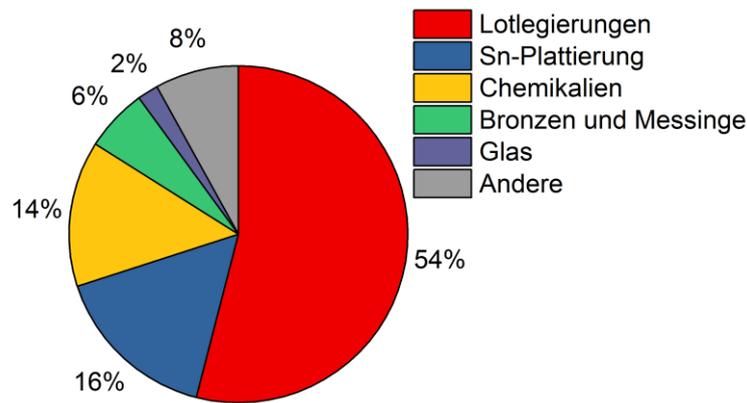


Abbildung 1: Aufteilung des weltweiten Zinnbedarfs nach [9]

Hinsichtlich der Verwendbarkeit als Lot fokussieren sich die Forschungsaktivitäten der letzten 15–20 Jahre einerseits auf die Absenkung der Schmelztemperaturen auf das Niveau der früher verwendeten, eutektischen Sn-Pb-Legierung, auf die Verringerung des Preises der neuen Materialien durch Zusatz günstigerer Beimengungen und andererseits auf den Einsatz von Multikomponentensystemen zur Verbesserung der Eigenschaften, wie beispielsweise der Benetzbarkeit. [10]

Neben der Haupteinschränkung durch den Schmelzpunkt für die Anwendung als FügemitteI von elektronischen Komponenten spielen eine gute elektrische Leitfähigkeit, eine hohe Korrosionsbeständigkeit aber auch zufriedenstellende mechanische und thermische Eigenschaften eine entscheidende Rolle für die Auswahl des Materialsystems. In der Literatur sind die binären Legierungen Sn-Ag, Sn-Cu, Sn-Zn als auch Sn-Bi zu finden. Da die Schmelztemperaturen teilweise über 215 °C liegen, ergeben sich Limitierungen für deren Verwendung im Reflow-Prozess, bei dem die Bauteile, Substrate und dazwischenliegenden Lote im Durchlaufofen kontinuierlich erwärmt werden. Bei den ternären Werkstoffen fokussieren sich die Forschungen auf das System Sn-Ag-Cu. Des Weiteren kommen Sn-Ag-Zn, Sn-Ag-Bi, Sn-Ag-Ce, Sn-Ag-Sb, Sn-Zn-In und Sn-Zn-Al in Betracht, um Materialien mit hoher Festigkeit, verbesserter Mikrostruktur sowie guter Kriechbeständigkeit zu entwickeln. Limitierend für Empfehlungen wirken die fehlenden Verknüpfungen ausgewerteter Eigenschaften. [8, 10, 11] Die bedeutendsten Aspekte bei der Evaluierung von FügemitteIen sind: [10]

- physikalische, mechanische, elektrische und thermische Eigenschaften,
- Legierungszusammensetzung,
- Mikrostruktur,
- Korrosionsbeständigkeit sowie
- Materialkosten.

Zusätzlich zu der vermehrten Anwendung als Pb-freie Lote kommen neben Al- und Cu-Legierungen Sn-Basismaterialien als Gleitlagerwerkstoffe für Dieselmotoren im Schiffsbau

zum Einsatz. In diesem Bereich sind die Umdrehungsgeschwindigkeiten mit 300 U/min relativ gering. Die Auswahl der Weißmetalle erfolgt hier hinsichtlich der Eigenschaften: [4, 12, 13]

- ausgezeichnete Gleiteigenschaften,
- gute Einbettbarkeit für Fremdpartikel,
- geringe Fressneigung,
- gute Notlaufeigenschaften sowie
- hohe Formanpassungsfähigkeit.

Nach dem Einlaufen des jeweiligen Lagers bilden sich schmale, konkav-geformte Spalte in der weichen Matrix, die gemeinsam mit den harten Phasen Schmierspeicher bilden. Ein idealer Gleitlagerwerkstoff soll des Weiteren eine möglichst geringe Löslichkeit von Fe aufweisen. [12]

Das Ziel dieser Dissertation ist es, die Eigenschaften von binären und ternären Zinnlegierungen für das Hauptanwendungsgebiet der Pb-freien Lote systematisch zu erforschen und statistische Modelle zu entwickeln. Als Zusätze werden die Elemente Ag, Bi, Cu, Ni und Zn gewählt und untereinander kombiniert. Wismut liegt in allen Werkstoffen mit einem Gehalt von rund 0,1 Massen-% vor. Die Gründe für die Auswahl der genannten fünf Metalle sind:

- Ag: Erhöhung der Härte,
- Bi: Senkung des Schmelzpunkts,
- Cu: Vergleichbarkeit mit Legierungen aus der Literatur,
- Ni: Modifikation der intermetallischen Phasen sowie
- Zn: Verringerung des Preises.

Es gilt zu untersuchen, ob das Verhalten der Materialien hinsichtlich der Mikrostruktur mittels thermodynamischer Berechnungen voraussagen ist. Für die Charakterisierung der Phasen kommt hierbei unter anderem die Rasterelektronenmikroskopie (REM) inklusive energie-dispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) zur Anwendung. Des Weiteren sollen die Informationen der sich bildenden intermetallischen Phasen verwendet werden, um die Härte der Legierungen auf Basis des Gefüges zu erklären und die zugrundeliegenden Mechanismen zu bestimmen. Darüber hinaus erfolgen Messungen mittels dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC), damit sich auch der thermische Charakter festlegen lässt. Der erste Versuchszyklus veranschaulicht dabei das Verhalten im Einsatzzustand während des Fügens und der zweite dient dem Vergleich der kalkulierten und gemessenen Schmelztemperaturen. Insgesamt ist ein erster Überblick der Werkstoffeigenschaften zu schaffen, um gemeinsam mit weiterführenden Experimenten die optimale Auswahl bleifreier Legierungen für verschiedene Anwendungsfälle zu finden.

2 Technische Grundlagen und Einsatzgebiete

Zinn bildet an Luft eine Oxidschicht, die selbstlimitierend ist. Der Schmelzpunkt (T_m) des Reinelements liegt bei 231,9 °C. Das Metall verfügt über relativ gute mechanische und elektrische Eigenschaften. Als wesentlicher Vorteil des Sn ist dessen Benetzbarkeit und Verteilbarkeit auf nahezu allen Substraten, teilweise unter Verwendung milder Flussmittel, zu nennen. Reines Zinn findet aufgrund der Whiskerbildung in der Elektronikindustrie als Lötmaterial generell keine Verwendung. Die Whisker erreichen Längen von bis zu 0,64 mm und sind eine Folge in- oder externer Spannungen. Das Wachstum beschleunigt sich ab 51 °C, führt jedoch weder zu Schädigungen von Verzinnungsschichten noch zur Herabsetzung der Lötbarkeit. Vielmehr besteht die Gefahr des elektrischen Kontakts zweier Komponenten mit dementsprechenden Kurzschlüssen. [5, 7, 14]

Der allotrope Charakter des Zinns zeigt sich in Form der Kristallumwandlung von tetragonalem β -Sn zu kubischem α -Sn bei Temperaturen unterhalb von 13,2 °C. Insgesamt besteht eine kinetische Hemmung, wodurch Temperaturen von -30 °C bis -40 °C nötig sind. Diese Transformation geht mit einem Volumenzuwachs von 27 % einher. Zusätzlich weist die α -Modifikation überwiegend kovalente Bindungen auf und verhält sich wie ein Halbleiter. Die Struktur ist schwach, weshalb das α -Sn in Form eines grauen Pulvers abbröckelt. Dieser Effekt wird Zinnpest genannt. [14]

Prinzipiell ist zwischen Keimbildung und Wachstum bei der Zinnpest zu unterscheiden. Studien haben gezeigt, dass der Zusatz gewisser Legierungselemente effektiv zur Unterdrückung der Zinnpest führt. Bereits 0,1 Gew.-% Pb hemmen die Umwandlung von β -Zinn in α -Zinn. Der zugrundeliegende Mechanismus ist die Behinderung des Versetzungskletterns, was dem Abbau der Spannungen und damit der Entstehung von α -Sn entgegenwirkt. Auch bei 0,5 Massen-% Sb oder 0,1 Massen-% Bi bleibt die Transformation aus. Die nötigen Gehalte sind so niedrig, dass sich bereits Verunreinigungen in kommerziell reinen Legierungen als ausreichend erweisen. Während reines Zinn in wenigen Tagen vollständig zerbröseln, dauert die Keimbildung in mit löslichen Elementen dotierten Zinnlegierungen einige Monate bis Jahre. Auch die Metalle Cd, Au und Ag führen zu einer zeitlichen Verzögerung. Typische Additive in bleifreien Lotlegierungen sind Kupfer oder Silber, die im Vergleich zu Pb, Bi oder Sb nur bedingt die Umwandlung verhindern, weil diese bevorzugt als intermetallische Phasen (IMCs) präzipitieren. Ferner lösen sich die Zusätze Zn, Al, Mg und Mn nicht in der Matrix, weshalb es zu keiner Mischkristallhärtung kommt. Sowohl Fe als auch Ni zeigen einen geringen Einfluss. Jedoch gilt es zu bedenken, dass die Kombination mehrerer Legierungszusätze das Verhalten einzelner Elemente verändern kann. [5, 7, 14]

Der ($\beta \rightarrow \alpha$)-Übergang impliziert die Zersetzung der Fügestelle und geht folglich mit dem Verlust des elektrischen Kontakts sowie ferner mit dem kompletten Versagen des Bauteils

einher. Eine Zunahme der Zinnpestresistenz soll mit einer geringeren Korngröße und kleineren IMC-Ausscheidungen korrelieren. Dies lässt sich beispielsweise durch eine höhere Kühlrate erreichen. Eine weitere Möglichkeit umfasst die Steigerung der Menge an sich bildenden intermetallischen Komponenten durch Legieren. [14]

Da Blei der störenden Kristallumwandlung stark entgegenwirkt, gilt es bei den Pb-freien Legierungen, welche im Fokus der vorliegenden Arbeit stehen, auf den genannten Effekt beim Fügen vermehrt zu achten. Das Löten ist die bevorzugte Methode, um elektrische und elektronische Komponenten mit der Leiterplatte zu verbinden, da der Prozess bei relativ niedrigen Temperaturen von unter 250 °C vonstatten geht. Dadurch sollen thermische Schäden an Bauteilen vermieden werden. Hierbei erfolgt anders als beim Schweißen kein Aufschmelzen des Substrates. Vielmehr geschieht die Verbindungsbildung durch Entstehung von intermetallischen Grenzschichten. [5]

Zu den entscheidendsten Charakteristiken für Lotwerkstoffe zählen die elektrische und mechanische Performance sowie der Schmelzpunkt. Hinzu kommen noch die Umwelttauglichkeit, Verarbeitbarkeit und Verlässlichkeit. Die wichtigsten Materialanforderungen sind in Tabelle 1 zusammengefasst. [7]

Tabelle 1: Wichtige Eigenschaften für Lotlegierungen nach [7]

Produktionseigenschaften	Betriebseigenschaften
Schmelzpunkt	Elektrische Leitfähigkeit
Benetzbarkeit (von Kupfer)	Wärmeleitfähigkeit
Kosten	Thermischer Ausdehnungskoeffizient
Umweltverträglichkeit	Festigkeit
Verfügbarkeit, Anzahl der Lieferanten	Schereigenschaften
Herstellbarkeit mit aktuellen Prozessen	Dauerfestigkeit
Kugelformbarkeit	Ermüdungsfestigkeit
Cu-Aufnahmerate	Korrosionsbeständigkeit
Recyclingfähigkeit	Bildung von intermetallischen Phasen
Herstellbarkeit von Pasten	

Sn-Pb-Legierungen sind aufgrund ihrer niedrigen Preise und Kompatibilität mit den meisten Substraten konventionell als Lote eingesetzt worden. Ferner reduziert die Beimengung von Blei die Oberflächenspannung von Zinn. Die eutektische Temperatur von SnPb40 liegt bei 183 °C. [7, 15]

Um den Schmelzpunkt der Ersatzlegierungen für Pb-haltige Lote möglichst gering zu halten, kommen bevorzugt eutektische Werkstoffkombinationen mit den Elementen Kupfer, Silber und Zink zum Einsatz. Meist handelt es sich um Sn_{3,5}Ag, Sn_{0,5}Cu, Sn_{3,8}Ag_{0,7}Cu oder Sn₈Zn₃Bi. Eine Reihe von Untersuchungen findet auch an quartären Legierungen statt. Kleinere Abweichungen sind Konsequenzen von patentierten Zusammensetzungen. [5, 7]

Beim Austausch bleihaltiger Lote ergibt sich die Relevanz des Schmelzpunktes aus mehreren Gründen. Binäre Legierungen weisen vielfach zu hohe oder zu niedrige Solidus- und Liquidustemperaturen auf. Signifikant höhere Liquidustemperaturen führen zu Investitionen in neue Anlagen und folglich ist mit empfindlichen Kosten für das entsprechende Unternehmen zu rechnen. Zusätzlich kann es bei ansteigenden Temperaturen zu Schädigungen der verwendeten Kunststoffe in der Mikroelektronik kommen, da die beständigsten Polymere maximal 230 °C für eine Dauer von 90 s aushalten. Aber auch die kritischen Temperaturen von Harzen, Flussmitteln und Formschichten dezimieren den Bereich. Hier gilt es zu beachten, dass der Lötprozess klassisch bei einer Überhitzung des Materials von 20–40 °C erfolgt, um das Schmelzen und die Verbindungsbildung sicherzustellen. Des Weiteren ist es in der Elektronikindustrie gängige Praxis, einzelne Bauteile nacheinander zu fügen, ohne dabei die vorhergehende Verbindung durch Schmelzen wieder zu lösen. [7, 8, 10, 16]

Tabelle 2 enthält eine Reihe von Pb-freien Lotmaterialien, die auf dem Basismetall Zinn beruhen. Die Hauptlegierungselemente sind Indium und Wismut, jedoch finden auch häufig die Metalle Zink, Silber, Antimon, Kupfer und Magnesium in ternären und quartären Werkstoffen Anwendung. Oftmals erfolgen Abwandlungen einer binären Grundlegierung, wie beispielsweise Sn10Bi, mit Zusätzen weiterer Stoffe. [7]

Tabelle 2: Ausgewählte bleifreie Lotlegierungen [7]

Gehalt an Element X [Massen-%]						
Sn	In	Zn	Ag	Bi	Sb	Cu
98	–	–	1	–	1	–
97	–	1	1	–	1	–
96,2	–	–	2,5	–	0,5	0,8
77,2	20	–	2,8	–	–	–
65	–	–	25	–	10	–
98	–	–	2	–	–	–
96,6	–	–	2	–	0,6	0,8
91,2	–	6	2	–	–	0,8
89,2	–	8	2	–	–	0,8
96,5	–	–	3,5	–	–	–
90,5	–	–	3,5	6	–	–
95,5	–	1	3,5	–	–	–
95	–	1	3,5	–	–	0,5
94,9	–	–	3,6	–	–	1,5
93,6	–	–	4,7	–	–	1,7
96	–	–	4	–	–	–
89	–	–	4	–	7	–
88	–	1	4	–	7	–

Tabelle 2 (Fortsetzung)

Gehalt an Element X [Massen-%]						
Sn	In	Zn	Ag	Bi	Sb	Cu
89,2	–	–	–	10	–	0,8
88,2	–	1	–	10	–	0,8
85	–	–	–	10	5	–
84	–	1	–	10	5	–
91,8	–	–	3,4	4,8	–	–
58	–	–	–	42	–	–
52	–	–	–	45	3	–
51	–	1	–	45	3	–
91,5	–	–	3,5	5	–	–
90	–	–	2	7,5	–	0,5
99,25	–	–	–	–	–	0,75
99,3	–	–	–	–	–	0,7
97	–	–	0,2	–	0,8	2
97	–	–	–	–	–	3
95,5	–	–	0,5	–	–	4
78,5	10	–	1	10,5	–	–
89	10	–	1	–	–	–
77,2	20	–	2,8	–	–	–
58	42	–	–	–	–	–
91,5	5	–	3,5	–	–	–
88,5	10	–	1	–	0,5	–
64	36	–	–	–	–	–
50	50	–	–	–	–	–
83,6	8,8	7,6	–	–	–	–
95	–	–	–	–	5	–
88	–	8	–	–	4	–
81	10	7	–	–	2	–
80	10	8	–	2	–	–
88	4	8	–	–	–	–
86,5	5	8	0,5	–	–	–
81	10	9	–	–	–	–
86,5	4,5	5,5	–	3,5	–	–
88	–	6	–	6	–	–
91	–	9	–	–	–	–
86	5	9	–	–	–	–

Neben den Lotwerkstoffen findet Sn ebenfalls im Bereich der Gleitlager verstärkt Anwendung. Auch hier gilt es die Pb-Gehalte unter 0,1 Massen-% zu halten und dementsprechend Entwicklungen durchzuführen. Die Leistung von Schiffsmotoren ist zudem bei gleicher Baugröße zu erhöhen, um den Ausstoß von CO₂ zu vermindern. Damit sich dieses Ziel erreichen

lässt, erfolgt eine Steigerung der Verbrennungsdrücke, welche zu höheren Belastungen der verwendeten Gleitlager führen. Die Aufnahmefähigkeit der zunehmenden Lasten ohne die entsprechenden Gleiteigenschaften einzubüßen wird von ausgewählten Sn-Basislegierungen erreicht. Besonders die Notlaufeigenschaften, die Einbettbarkeit von Verunreinigungen als auch die Flexibilität bei Kantenbeanspruchung heben die Verwendung dieser Werkstoffe hervor. [1, 17]

Die tribologischen Anforderungen beinhalten folgende Faktoren: [18]

- geringe Reibung,
- gute Verschleißbeständigkeit,
- Einbettbarkeit von Fremdpartikeln,
- hohes Formanpassungsvermögen sowie
- ausreichende Korrosionsbeständigkeit.

Der klassische Herstellungsprozess von Weißmetallagern umfasst den Schleuderguss des Zinnwerkstoffs auf einen Stahlrücken. Ein idealer Gleitlagerwerkstoff soll daher eine möglichst geringe Löslichkeit von Fe aufweisen. Um Seigerungen zu verhindern, ist der Legierungsbereich begrenzt. Tabelle 3 gibt die Zusammensetzung der Standardlegierung an. [12, 17, 19]

Tabelle 3: Chemische Zusammensetzung der Gleitlagerlegierung HM07 auf Sn-Basis [19]

Gehalt an Element X [Massen-%]					
Sb	Pb	Cd	Ni	Cu	Sn
6,25	0,06	0,23	0,11	5,7	Rest

2.1 Einfluss von Legierungselementen

Bei der Untersuchung bleifreier Lote spielen Legierungselemente eine wesentliche Rolle zur Erreichung der gewünschten Eigenschaften. Daher sollen die Einflussfaktoren nachfolgend näher beschrieben werden. Die Forderung nach niedrigen Verarbeitungstemperaturen hat dazu geführt, dass Zinn mit dem geringsten Schmelzpunkt unter den Massenmetallen die Hauptkomponente ist. Als zweitwichtigste Bestandteile lassen sich Silber und Zink nennen. Bei beiden Elementen kommt es zu entsprechenden Materiallimitierungen, weshalb sich Zusätze von Aluminium, Kupfer, Antimon, Wismut, Indium etc. als hilfreich herauskristallisiert haben. Die Additive Bi, Sb und In bedingen in Abhängigkeit von der zugesetzten Menge eine Absenkung der Schmelztemperatur. Wismut und Indium lassen auch andere Eigenschaftsverbesserungen, wie zum Beispiel Benetzbarkeit, Duktilität oder Whiskervermeidung, zu. Letztere stehen jedoch den hohen Kosten für die Beimengungen und der schlechten Verfügbarkeit gegenüber. Die Übergangsmetalle Co, Cu, Fe, Ni oder Zn bilden bevorzugt IMCs, da sie eine unvollständig gefüllte d-Schale aufweisen. Ni-Partikel an den Korngrenzen

von Sn-basierten Materialien verringern das Abgleiten von Körner und erhöhen dadurch die Scherfestigkeit und Kriechbeständigkeit. Titan ist ein weiteres hochreaktives Metall, das bevorzugt intermetallische Verbindungen mit anderen Elementen bildet. Geringe Zusätze führen zu keinem wesentlichen Anstieg der Schmelztemperatur, lassen jedoch entscheidende Verbesserungen der Fügeigenschaften zu. Unter anderem besteht die Möglichkeit mit Ti-haltigen Legierungen, Metalle, die eine Oxidschicht bilden, oder auch Keramiken bei niedrigen Temperaturen (ca. 250 °C) an Luft zu verlöten. Um die Oxidation des Titans zu vermeiden, empfehlen sich winzige Beimengungen von Cer oder Yttrium. Eine weitere Bedingung für bleifreie Materialien ist ein schmales Erstarrungsintervall, um Segregationen gering zu halten. Dies erweist sich auch für die Verwendung in Gleitlagern als entscheidend. [10, 17, 20–23]

Die binäre Sn-Zn-Legierung mit eutektischer Zusammensetzung zeigt sich vielversprechend für den Einsatz als Pb-freies Lot, da die Schmelztemperatur auf 198,5 °C, also nahe der eutektischen Temperatur von Sn-Pb von 183,0 °C, absinkt. Die eutektische Reaktion geht in Sn-Cu-Legierungen bei 227,0 °C, in Sn-Ag-Werkstoffen bei 220,5 °C und in Sn-In-Materialien bei 120,0 °C vonstatten. Bei Sn-Bi beläuft sich die eutektische Temperatur auf 139,0 °C bei 58 Massen-% Bi. [7, 24–30]

Sn-Ag-Materialien zählen zu den Vorreitern für den Ersatz bleihaltiger Materialien. Diese Werkstoffe zeichnen sich durch gute Benetzbarkeit und mechanische Eigenschaften aus. Um die Mikrostruktur zu verbessern, erfolgt die Beimengung einer Reihe von ternären Elementen, wie beispielsweise Al, Bi, Co, Cu, In, Ni, Ti, Zn oder Seltene Erden (SE). Antimon als Legierungsadditiv unterdrückt die Vergrößerung von β -Sn. Des Weiteren erfolgt eine Kornfeinung der Ag_3Sn -Ausscheidungen. [10, 22]

Das System Sn-Ag-Cu wird oftmals als Substitut für bleihaltige Lote verwendet, da es die folgenden Kriterien erfüllt: [31]

- verringerte Toxizität,
- gute Verfügbarkeit der Legierungselemente,
- moderate Kosten,
- guten mechanischen, thermischen, physikalischen und elektrischen Eigenschaften,
- angemessenes Benetzungsverhalten sowie
- relativ niedrige Schmelztemperatur.

Der Silbergehalt in Sn-Ag- und Sn-Ag-Cu-Systemen bewegt sich zwischen 3 Massen-% und 4 Massen-%. Neben den erhöhten Kosten für die Ag-Zusätze kommt es zur Bildung von sekundären Ausscheidungen der intermetallischen Phasen Ag_3Sn und Ag_3Sn_5 in Form von Plättchen, welche zu Materialverschlechterungen unter Spannungseinfluss führen können. Abhilfe schafft die Verringerung auf 1–2 Massen-% Silber, weil damit die Duktilität durch die fehlende Kerbwirkung zunimmt. Kupfer als ternäres Legierungselement senkt den Schmelz-

punkt weiter ab und verbessert gleichzeitig die Benetzbarkeit und Temperaturwechselbeständigkeit. Der Trend die Konzentrationen von Ag oder Cu in bleifreien Loten zu reduzieren, um den E-Modul und die Festigkeit zu senken, führt zu Problemen hinsichtlich der Beständigkeit gegen Elektromigration. Die Steigerung des Kupferanteils von 0,4 Massen-% auf 3,7 Massen-% bringt zwar signifikante Abnahmen bei der Korrosionsneigung mit sich, resultiert jedoch in der Bildung vieler Cu_6Sn_5 -Ausscheidungen. [10, 21, 32, 33]

Der erhöhte Schmelzpunkt von Sn-Ag-Cu im Vergleich zu Sn-Pb limitiert den Einsatz für das Löten von temperaturempfindlichen Komponenten, Optoelektronik oder Leiterplatten. Zusätzlich erweisen sich niedrigere Verarbeitungstemperaturen für wärmebeständige Teile als vorteilhaft, da die Lebensdauer von diesen beeinflusst wird. [34]

Sn-Cu-Materialien eignen sich besonders gut für die Anwendung bei elektronischen Komponenten, weil deren Schmelzpunkt moderat, die Fügestelle beständig und die elektrische Leitfähigkeit passend ist. Zusätzlich lassen sich gute mechanische Eigenschaften bei angemessenen Kosten erzielen. [35]

Die niedrigen Schmelzbereiche und Kosten von Sn-Zn-Legierungen stehen der hohen Anfälligkeit für Korrosion an Luft gegenüber. Auch die Oberflächenbenetzung von Substraten verschlechtert sich durch die Oxidation von Zink. Schon während dem Erschmelzen führt Zn als Legierungselement zur Krätzebildung an der Badoberfläche. Neuere Verfahren verwenden jedoch eine Abdeckung mit beispielsweise Stickstoff zu deren Vermeidung. Indem ein Zusatz von Ti, Ni, Cr, Cu oder Ag erfolgt, verbessert sich die Oxidationsbeständigkeit der Werkstoffe, da die IMCs mit Zink weniger anfällig für Korrosion als das Element selbst sind. Die sich bildenden intermetallischen Phasen setzen die Duktilität entscheidend herab, jedoch wirken die Beimengungen feierend auf die zinkreichen Ausscheidungen. Des Weiteren lassen Ag-Additive eine höhere Benetzbarkeit zu. [8, 10, 25, 36]

Die schlechte Kompatibilität von Sn-Zn-Materialien zu Cu-Substraten bei erhöhter Temperatur resultiert aus der unverzüglichen Bildung von Cu_5Zn_8 an der Grenzschicht. Die Dicke dieser spröden Schicht nimmt mit der Zeit zu, da die Diffusivität hoch ist. Vielfach kommt es zum Bruch von Lötverbindungen an den intermetallischen Phasen, was gegen die Zuverlässigkeit der Fügestellen spricht. [25, 37]

Die Zugabe von 3 Massen-% Bi zu nah-eutektischem Sn₈Zn verbessert die Zugfestigkeit, Schmelztemperatur sowie Benetzbarkeit. Der Grenzgehalt beläuft sich auf 6 Massen-%, da ansteigende Bi-Gehalte zur Versprödung führen. [20, 34]

Eine Beimengung von Ni führt zu feineren Zn-Lamellen und damit zu einem Zuwachs von Festigkeit und Härte. Den Einfluss des Nickels auf Sn-Zn-Materialien gilt es genauer abzuklären, da es oftmals zur Metallisierung von elektronischen Komponenten zum Einsatz kommt. Sowohl Cu als auch Ni wirken in Sn-Zn-Legierungen als starke Verbindungsbildner. Der Zusatz bedingt das Abbinden des Zinks in Cu_5Zn_8 mit Kupfer und in $\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$ bzw. $\text{Ni}_3\text{Zn}_{22}$

mit Nickel. Des Weiteren bildet sich mit dem Zinn aus der Matrix Ni_3Sn_2 . Auch Silber eignet sich zur Bildung diffusionsträger intermetallischer Phasen. Al agiert ab 0,002–0,010 Massen-% als Opferanode für Zink, um eine Verschlechterung der Verbindungseigenschaften zu verhindern. [10, 25, 37–39]

Tabelle 4 fasst die Eigenschaftsadaptierung einiger Werkstoffkomponenten zusammen. [10]

Tabelle 4: Einflüsse ausgewählter Legierungsbestandteile auf die Materialeigenschaften [10]

Element	Vorzug	Mangel
Sn	Hauptelement der Legierungen	Zinnpest
	gute Benetzbarkeit und Festigkeit	anfällig für Whiskerwachstum
Ag	Festigkeitserhöhung	geringere Duktilität als Pb-Zusätze
	Verbesserung der Ermüdungsbeständigkeit	Ausscheidungen als Rissbildungsstellen
Cu	Absenkung des Schmelzpunkts	Verstärkung des Whiskerwachstums
	gute Temperaturermüdungsbeständigkeit	Bildung intermetallischer Phasen
	Steigerung der Benetzbarkeit	
Zn	Verringerung der Schmelztemperatur	Anfälligkeit gegenüber Korrosion
	geringe Kosten	spröde Cu-Zn-IMCs
		Beeinträchtigung der Benetzung
Ni	Inhibitor für Dünnschichtauflösungen	über 0,1 Massen-% Bildung von IMCs
	bis 0,05 Massen-% Festigkeits- und Härtesteigerung	
Bi	Schmelzpunktabenkung	relativ teuer
	Benetzungsverbesserung	limitierte Verfügbarkeit
	Verzögerung des Whiskerwachstums	Verstärkung der Korrosionsneigung
Sb	Festigkeitserhöhung	Bildung spröder Fügestellen mit Zn
	Zinnpestvermeidung	ab 0,3 Massen-% Verschlechterung der Benetzung
In	Herabsetzen der Schmelztemperatur	sehr hohe Kosten
	Erhöhung der Benetzbarkeit und Duktilität	geringe Verfügbarkeit
	Lötbarkeit von Nichtmetallen	oxidationsanfällig
	verwendbar unter Vakuum	Probleme bei Wiederverwendung oder Reparatur

2.2 Mikrostruktur bei Zinnlegierungen

Um eine gezielte Beeinflussung der Mikrostruktur und somit der Eigenschaften bei bleifreien Sn-Loten zu erreichen, ist eine umfassende Betrachtung der in der Literatur angeführten Gefüge eine grundlegende Voraussetzung. Im Speziellen werden demnach die möglichen Phasen in Zinnbasiswerkstoffen mit den für den experimentellen Teil ausgewählten Legierungselementen berücksichtigt.

Die Bedingungen für die Bildung eines Mischkristalls umfassen die Isotypie (gleicher Gittertyp), einen maximalen Unterschied der Atomradien von 15 % sowie eine ähnliche Elektronegativität. Ein Beispiel hierfür ist Cu-Ni. Da diese Bedingungen in Sn-Legierungen nicht erfüllt werden, kommt es zur Ausscheidung eutektischer Strukturen bzw. intermetallischer Phasen. Zinn formt mit Elementen der Übergangsmetalle sogenannte Hume-Rothery-Phasen. [40] Diese erstrecken sich über einen Zusammensetzungsbereich und weisen keine stöchiometrische Verbindung auf. Vielmehr handelt es sich bei den Summenformeln um Idealwerte. Entscheidend wirkt das Verhältnis der Valenzelektronenzahl zur Atomzahl. In Tabelle 5 sind einige Beispiele für Hume-Rothery-Phasen angeführt. [40]

Tabelle 5: Beispiele für Hume-Rothery-Phasen [40, 41]

Phase	Struktur	Zusammensetzung	Valenzelektronenzahl* (V)	Atomzahl (A)	Verhältnis V/A
β	Kubisch-innenzentriert	CuZn	1 + 2	2	3 : 2 = 21 : 14 = 1,50
		Cu ₃ Al	3 + 3	4	
		Cu ₅ Sn	5 + 4	6	
		AgZn	1 + 2	2	
γ	Kubische Riesenzelle	Cu ₅ Zn ₈	5 + 16	13	21 : 13 = 1,62
		Cu ₃₁ Sn ₈	31 + 32	39	
		Ni ₅ Zn ₂₁	0 + 42	26	
		Ag ₅ Zn ₈	5 + 16	13	
ϵ	hdp	CuZn ₃	1 + 6	4	7 : 4 = 21 : 12 = 1,75
		Cu ₃ Sn	3 + 4	4	
		AgZn ₃	1 + 6	4	
		Ag ₃ Sn	3 + 4	4	

*) Für Metalle der 8. und 9. Nebengruppe ist die Zahl auf Null zu setzen.

Wie bereits bei den Hume-Rothery-Phasen angeführt, können sich auch Verbindungen unter den Legierungselementen bilden. Eine weitere Form sind hier die Zintl-Phasen. Dabei handelt es sich IMCs zwischen Elementen stark verschiedener Elektronegativität. Die Strukturen sind Ionenkristallen sehr ähnlich. Diese Phasen werden auch bevorzugt von Halbmetallen gebildet. Eine Atomsorte umgibt im Kristallgitter die andere. [40]

Beispielsweise verfügt das Gefüge einer eutektischen Sn-Ag-Legierung (siehe Abbildung 2) als Pb-freie Ersatzvariante für Lote über Zinnprimärdendriten (dunkel) sowie Ausscheidungen der intermetallischen Phase Ag₃Sn. Die Mikrostruktur ist grob und ungleichmäßig. Die Restschmelze erstarrt eutektisch mit langen Ag₃Sn-Lamellen (Abbildung 2 rechts). [8, 10, 30]

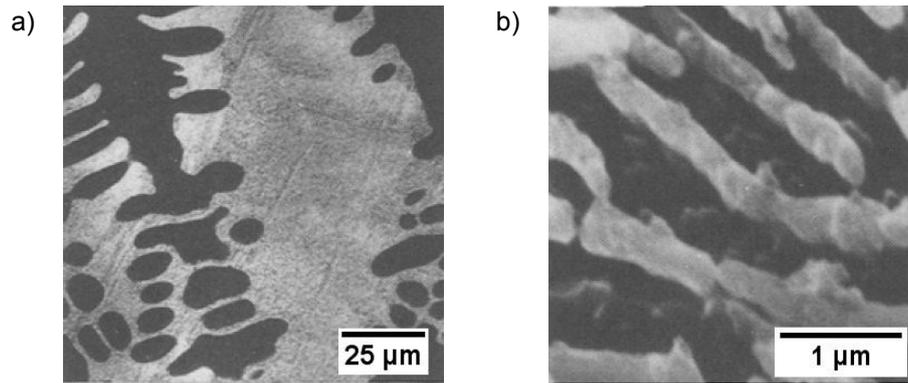


Abbildung 2: REM-Aufnahmen des Gefüges von Sn3,5Ag bei unterschiedlichen Vergrößerungen nach [8]

Die Morphologie der Ag_3Sn -Präzipitate reicht von rundlich, über nadelförmig bis hin zu plattenartig. Im Falle von eutektischen Sn-Ag-Legierungen treten in der Zinnmatrix plattenförmige Ag_3Sn -Ausscheidungen auf. Der Zusatz von 1 Massen-% Zink führt zur Morphologieänderung durch Unterdrückung des Sn-Dendritenwachstums. Dadurch wird das Gefüge feiner und die intermetallischen Ag_3Sn -Phasen sind gleichmäßiger verteilt. [7, 10]

In Abbildung 3 sind die Gefüge zweier Sn-Ag-Cu-Legierungen dargestellt. Bei dem Material Sn2,8Ag0,4Cu liegen in einer Sn-Matrix Cu_6Sn_5 - und nadelförmige Ag_3Sn -Ausscheidungen vor. Durch Veränderung der chemischen Zusammensetzung auf Sn2,7Ag3,7Cu treten zahlreiche, große Cu_6Sn_5 -Phasen auf. Die silberhaltigen Partikel scheinen sich in eutektischer Form mit Zinn auszuscheiden. [10, 33]

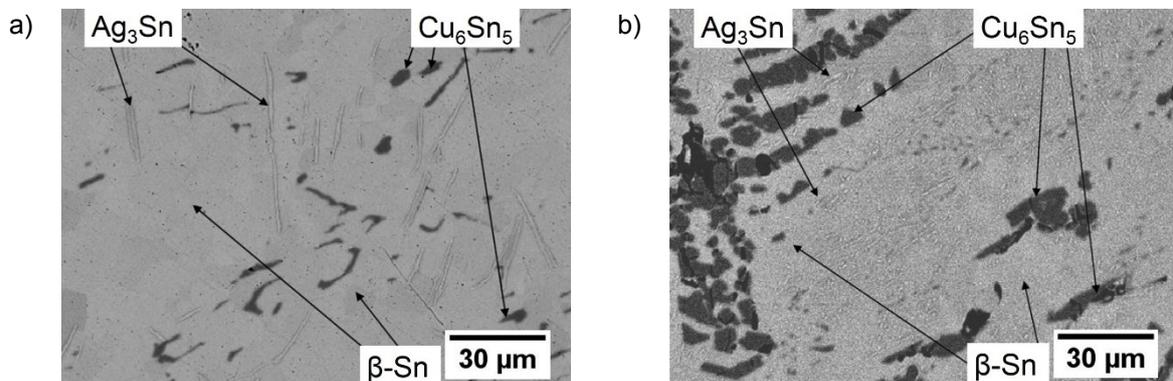
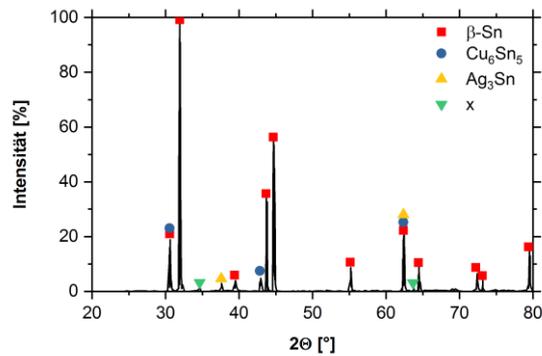
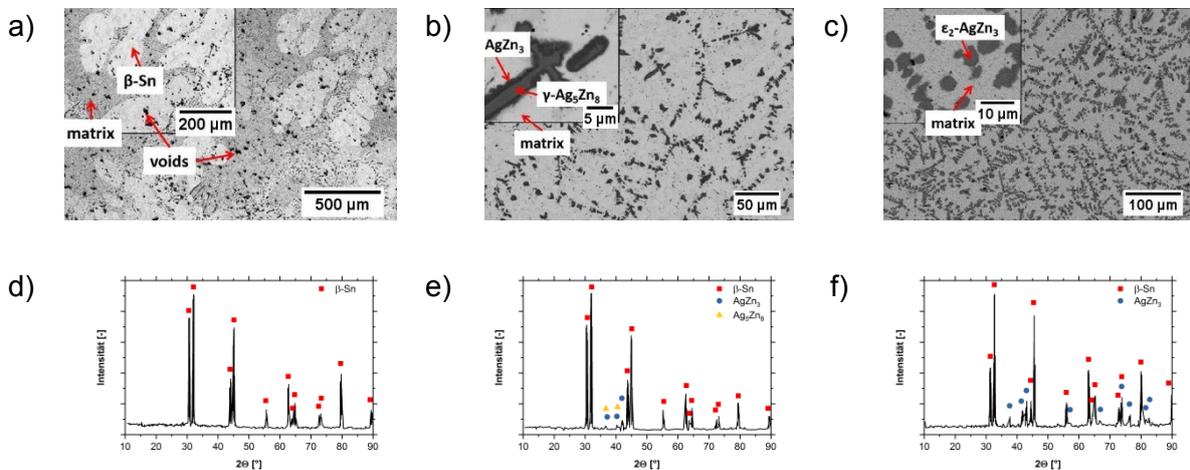


Abbildung 3: REM-Aufnahmen der Legierungen Sn2,8Ag0,4Cu (a) und Sn2,7Ag3,7Cu (b) nach [33]

Die Analyse von Bestandteilen in der Mikrostruktur lässt sich auch mittels Röntgendiffraktometrie (XRD) durchführen. Das XRD-Profil in Abbildung 4 zeigt die Anwesenheit von β -Sn, Ag_3Sn als auch Cu_6Sn_5 in Sn4,7Ag1,7Cu. Zusätzlich treten zwei Peaks auf, die sich nicht den genannten Phasen zuordnen lassen (gekennzeichnet mit x). Die REM-Untersuchung unter Verwendung der wellenlängendispersiven Röntgenspektroskopie (WDX) bestätigt eutektische Gefüge mit β -Sn-Primärdendriten. Innerhalb der Dendriten kommt es zur Ausscheidung von azikularen (= nadeligen) Cu_6Sn_5 -IMCs. [31]


 Abbildung 4: XRD-Profil von Sn_{4,7}Ag_{1,7}Cu nach [31]

In niedriglegierten Sn-Ag-Zn-Werkstoffen mit 1,4 Massen-% Ag und 1,1 Massen-% Zn erstarren primäre Zindendriten mit 0,5 Massen-% Ag und 0,1 Massen-% Zn, während die Matrix aus einem Eutektikum von Sn und Zn besteht (siehe Abbildung 5). Die Detektion der Zn-Lamellen entfällt aufgrund der geringen Größe. Bei der Legierung Sn_{3,5}Ag_{6,5}Zn verfügen die bei der Erstarrung anfänglich präzipitierten Ag₅Zn₈-Phasen über einen Rand aus AgZn₃. In Sn_{5,3}Ag_{19,2}Zn belaufen sich hingegen die primären Ausscheidungsphasen auf AgZn₃. Die Zinnmatrix enthält hier 0,1 Massen-% Ag und 1,7 Massen-% Zn. Der Chemismus der Phasen wird mittels XRD bestimmt. [42]


 Abbildung 5: REM-Aufnahmen der Legierungen Sn_{1,4}Ag_{1,1}Zn (a), Sn_{3,5}Ag_{6,5}Zn (b) und Sn_{5,3}Ag_{19,2}Zn (c) samt XRD-Profilen (d–f) nach [42]

Die Beimengung von 1 Massen-% Zn zu einer eutektischen Sn-Ag unterdrückt die Sn-Dendritenbildung nahezu komplett (Abbildung 6 links). In der höheren Vergrößerung dieser Legierung (Abbildung 6 rechts) ist zu erkennen, dass die Ag₃Sn-Präzipitate viel kleiner sind und in rundlicher Form auftreten (vergleiche Abbildung 2). Das gleichmäßige und feine Gefüge führt zum Anstieg der mechanischen Kennwerte. [8, 30]

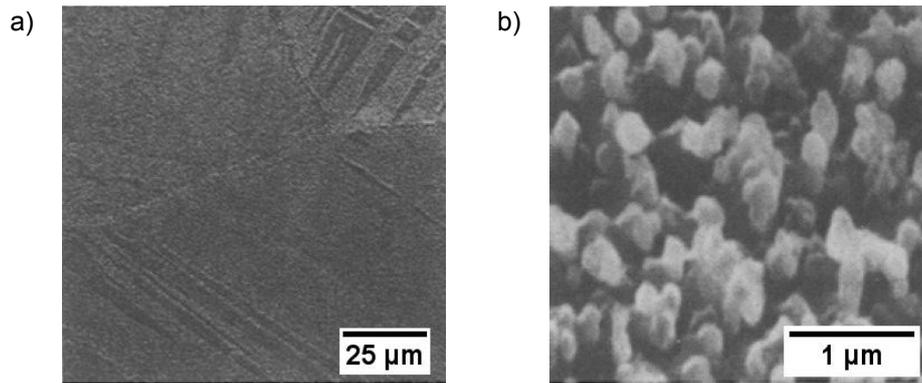


Abbildung 6: REM-Aufnahmen des Gefüges von Sn_{3,5}Ag_{1,0}Zn bei zwei verschiedenen Vergrößerungen nach [8]

Neben der Modifikation der Ag-haltigen IMCs steigt die effektive Korngröße bei Sn_{3,5}Ag_{1,0}Zn an. Abhilfe verschafft die Zugabe von 0,5 Massen-% Cu. Es treten weiterhin keine Primärdendriten auf und zusätzlich zeigen die Körner eutektischer Zusammensetzung geringere Ausdehnungen und unregelmäßigere Formen (vergleiche Abbildung 7). Die intermetallischen Ag₃Sn-Partikel sind dabei etwas größer als bei der Vergleichslegierung. Ferner nehmen die Cu- und Zn-Gehalte in den Ausscheidungen zu. [30]

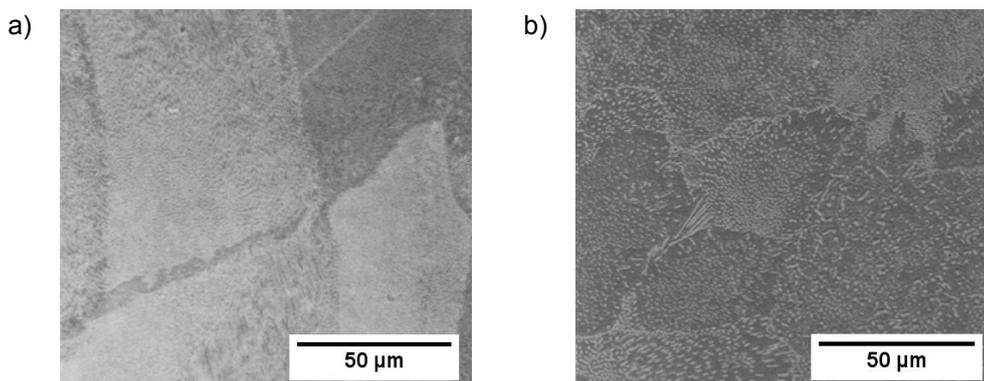


Abbildung 7: Vergleich der Mikrostrukturen von Sn_{3,5}Ag_{1,0}Zn (a) und Sn_{3,5}Ag_{1,0}Zn_{0,5}Cu (b) nach [30]

Bei höheren Zusätzen als 1 Massen-% Cu und Zn scheiden sich im Gefüge intermetallische Phasen aus. Abbildung 8 veranschaulicht die entstehenden IMCs für Sn_{3,5}Ag₂Zn₂Cu, Sn_{3,5}Ag₂Zn₁Cu sowie Sn_{3,5}Ag₁Zn₂Cu. Die Größe der einzelnen Partikel erreicht bis zu 20 µm. In deren unmittelbarer Umgebung kommen keine Ag₃Sn-Ausscheidungen vor. Vielmehr bilden sich erneut Sn-Primärdendriten. [30]

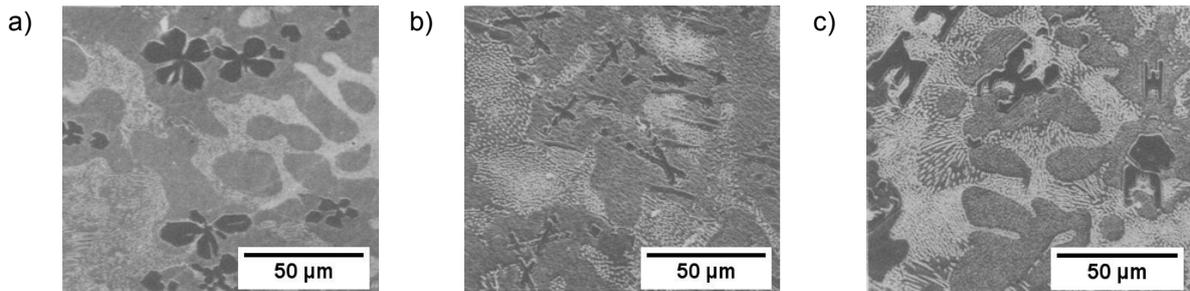


Abbildung 8: Diverse Ausscheidungsformen intermetallischer Phasen in Sn_{3,5}Ag₂Zn₂Cu (a), Sn_{3,5}Ag₂Zn₁Cu (b) und Sn_{3,5}Ag₁Zn₂Cu (c) nach [30]

Die eutektische Reaktion tritt im Falle von Sn-Bi-Legierungen erst bei 58 Massen-% Bi auf. Die Mikrostruktur beinhaltet im Wesentlichen reines Bi und Sn mit bis zu 4 Massen-% Bi. Im Falle mittlerer Kühlraten ist das Gefüge lamellar. Wenn die Abkühlung zu langsam geschieht, steigt die Korngröße an und gleichzeitig nimmt das Rissbildungspotenzial zu. [7]

Bei Gehalten von 17 Massen-% Bi in Sn-Ag-Bi-Materialien treten neben Ag₃Sn-Präzipitaten in der Zinnmatrix auch große Wismutnetzwerke (siehe Abbildung 9) auf. Derartige Gefüge sind spröde und anfällig gegenüber Korrosion. [10, 33]

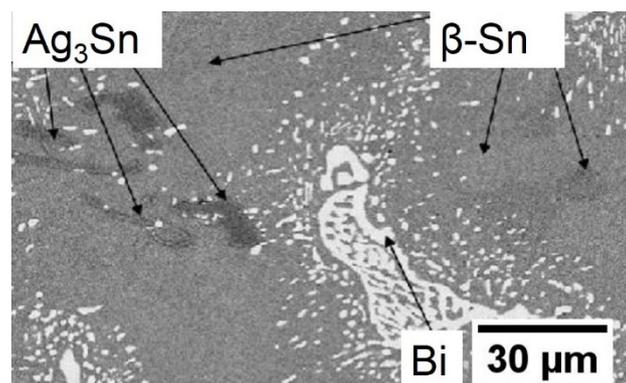


Abbildung 9: Gefüge einer Sn_{17,0}Bi_{2,5}Ag mit spröden Bi-Netzwerken nach [10, 33]

Das Eutektikum von Sn-Cu liegt bei 0,7 Massen-%. Bei der Erstarrung präzipitieren Cu₆Sn₅-Phasen in einer eutektischen Struktur an den Rändern von primären Sn-Dendriten (vergleiche Abbildung 10). Die IMCs weisen im Vergleich zu Ag₃Sn eine länglichere Form auf. Erst bei höheren Gehalten scheiden sich primäre Cu₆Sn₅ aus. Aufgrund von groben Partikeln ist der Einsatz der Legierungen limitiert. Zum Feinen der Mikrostruktur lassen sich die Elemente Ni, Co, V, Fe, Ag, Sb oder Zn zusetzen. Durch Beimengung von 0,075 Massen-% Al treten Al₂Cu-Phasen als Erstarrungskeime auf. [7, 10, 35]

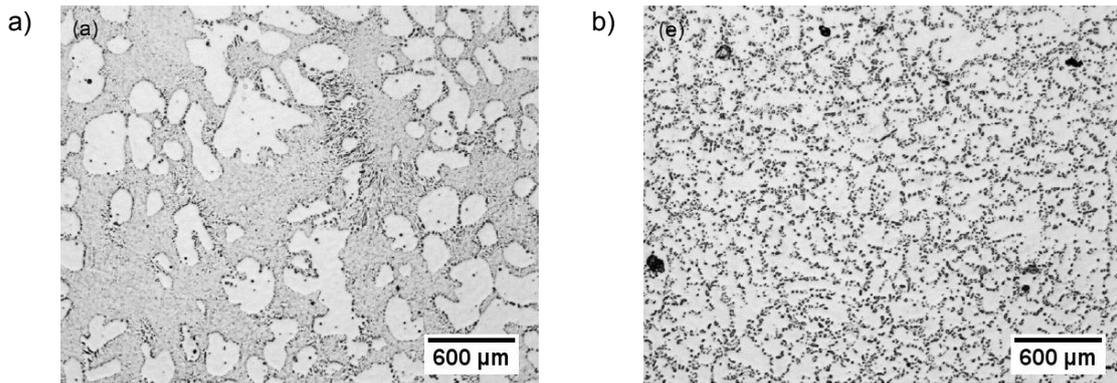


Abbildung 10: Lichtmikroskopische Aufnahmen der Legierung Sn0,7Cu mit 0 Massen-% Al (a) und 0,075 Massen-% Al (b) nach [35]

Im Falle von Sn-Ni-Legierungen geht bei der eutektischen Reaktion im metastabilen Zustand die Schmelze in β -Sn und NiSn_4 über. Im stabilen System würde sich anstelle von letzterem Ni_3Sn_4 bilden. In Abhängigkeit des sich bildenden Eutektikums verändern sich die mechanischen, elektrischen und oxidativen Eigenschaften einer Legierung. Das Ergebnis der optischen Analyse ist in Abbildung 11 dargestellt. Das Gefüge nach kurzer Erwärmung auf 233 °C zeigt neben der β -Sn-Matrix Ausscheidungen des metastabilen NiSn_4 und des stabilen Ni_3Sn_4 . [43]

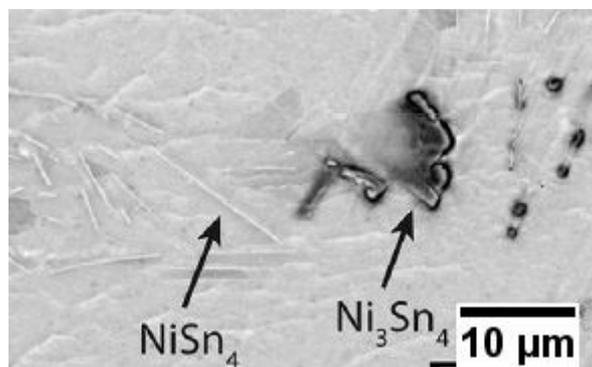


Abbildung 11: Gefüge der Legierung Sn0,2Ni nach Erwärmung auf 233 °C nach [43]

Das Gefüge von eutektischen Sn-Zn-Legierungen besteht aus einer β -Sn-Matrix mit eingebetteten η -Zn-Lamellen (hdp), die bis zu 1 Massen-% Sn lösen. Durch langsame Abkühlung von schmelzflüssigen Legierungen, beispielsweise im Ofen mit Kühlraten von $18 \cdot 10^{-3}$ °C/s, bilden sich große Zn-Nadeln nahe dem Gleichgewicht. Sofern Cu vorliegt, kommt es zur Bildung intermetallischer Phasen mit beiden Elementen. [7, 20, 30]

Durch steigenden Zusatz von Bi zu eutektischen Sn-Zn-Materialien verändert sich das Gefüge. Anstelle von runden bis faserigen Präzipitaten entstehen größere Primärausscheidungen des Zn in Form von Plättchen bzw. Nadeln. Abbildung 12 zeigt die entsprechenden Mikrostrukturen. [34]

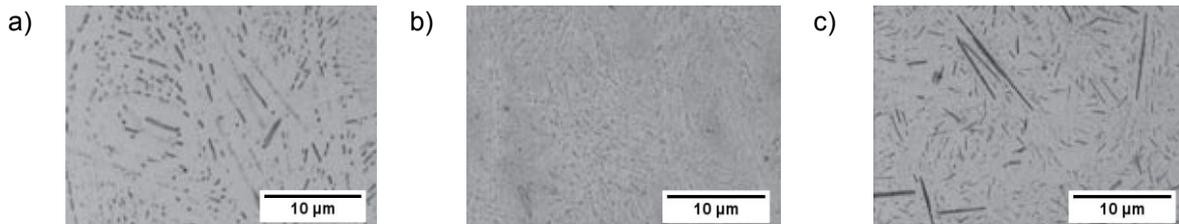


Abbildung 12: Gefüge von Sn-Zn-Bi-Legierungen; a) Sn9Zn, b) Sn8Zn3Bi und c) Sn8Zn6Bi nach [34]

Durch die leicht übereutektische Zusammensetzung von Sn9Zn entstehen stängelartige, Zn-reiche Ausscheidungen in einer Sn-Matrix. Bis zu einem Gehalt von 3 Massen-% Bi ist dieses in der β -Sn-Phase gelöst. Zusätzlich treten feine (β -Sn + η -Zn)-Eutektika und vereinzelt Zn-Nadeln auf. Höhere Wismutkonzentrationen führen zur Präzipitation von rhomboedrischen Bi-Phasen (vergleiche Abbildung 13 e) und f)). [20]

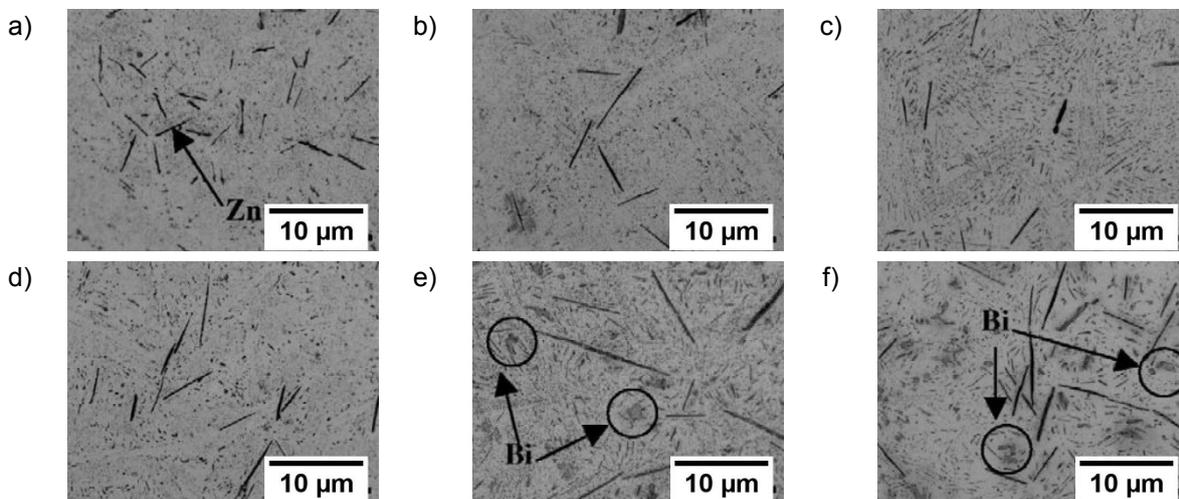


Abbildung 13: Lichtmikroskopische Aufnahmen von Sn-Zn-Bi-Materialien nach Abkühlung an Luft; a) Sn9Zn, b) Sn8Zn1Bi, c) Sn8Zn2Bi, d) Sn8Zn3Bi, e) Sn8Zn6Bi und f) Sn8Zn8Bi nach [20]

Die Abkühlrate beeinflusst das Gefüge stark. Eine rasche Temperaturabnahme an Luft bedingt eine feine und gleichmäßige Mikrostruktur. Eine langsame Ofenerstarrung verursacht hingegen grobe Dendriten und lange Zn-Nadeln. Bei letzteren kommt es zur Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften. [20]

Die Gefüge der Materialien aus Tabelle 6 sind in Abbildung 14 dargestellt. In Abwesenheit eines ternären Legierungselements oder bei geringen Anteilen von 0,1 Massen-% treten Zn-reiche Präzipitate in der Sn-Matrix auf. Diese weisen rundliche bis stabartige Formen und Größen von etwa 5 μm auf. Durch Erhöhung der ternären und quartären Elementkonzentrationen bilden sich Cu-Zn-Ausscheidungen mit Ausdehnungen von rund 10 μm sowie 100 μm große Ni-Sn-Phasen. [25]

Tabelle 6: Zusammensetzungen der untersuchten Sn-Zn-Versuchslegierungen mit ansteigenden Gehalten von Cu und Ni [25]

Probenname	Einheit	Gehalt Element X				
		Sn	Zn	Ni	Cu	Al
Sn9Zn	[Massen-%]	91,0	9,0	–	–	–
	[Atom-%]	85,0	15,0	–	–	–
Sn8,8Zn0,1Ni0,1Cu	[Massen-%]	Rest	8,8	0,1	0,1	0,1
	[Atom-%]	Rest	14,8	0,2	0,2	0,4
Sn8,8Zn3Ni3Cu	[Massen-%]	Rest	8,8	3,0	3,0	0,1
	[Atom-%]	Rest	14,1	5,4	5,0	0,4
Sn8,8Zn5Ni5Cu	[Massen-%]	Rest	8,8	5,0	5,0	0,1
	[Atom-%]	Rest	13,7	8,7	8,0	0,4

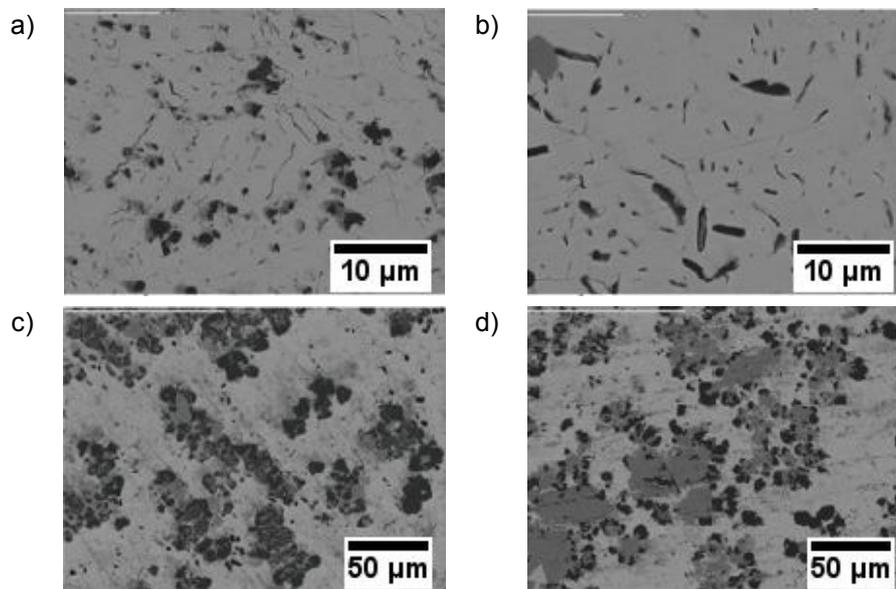


Abbildung 14: Gefügeaufnahmen mittels REM der Proben Sn9Zn (a), Sn8,8Zn0,1Ni0,1Cu (b), Sn8,8Zn3Ni3Cu (c) und Sn8,8Zn5Ni5Cu (d) nach Legierungsherstellung nach [25]

Tabelle 7 fasst die Konzentrationen von Sn-Zn-Legierungen mit unterschiedlichen Anteilen von Cu und Ni zusammen. Al liegt hier als Mikrolegierungselement vor. [37]

Tabelle 7: Chemische Zusammensetzungen der untersuchten Sn-Zn-Cu-(Al)- und Sn-Zn-Ni-(Al)-Legierungen [37]

Probe	Gehalt an Element X [Massen-%]				
	Zn	Cu	Ni	Al	Sn
Sn9Zn	9,00	0,00	0,00	0,00	Rest
Sn9Zn0,02Al	9,00	0,00	0,00	0,02	Rest
Sn9,0Zn0,06Cu0,02Al	8,99	0,06	0,00	0,02	Rest
Sn9,0Zn0,6Cu0,02Al	8,95	0,57	0,00	0,02	Rest
Sn8,9Zn1,7Cu0,02Al	8,85	1,69	0,00	0,02	Rest
Sn8,8Zn2,8Cu0,02Al	8,75	2,79	0,00	0,02	Rest
Sn9,0Zn0,05Ni0,02Al	8,99	0,00	0,05	0,02	Rest
Sn9,0Zn0,5Ni0,02Al	8,95	0,00	0,53	0,02	Rest
Sn8,9Zn1,6Ni0,02Al	8,86	0,00	1,57	0,02	Rest
Sn8,8Zn2,6Ni0,02Al	8,77	0,00	2,58	0,02	Rest

Aus den XRD-Profilen in Abbildung 15 werden die intermetallischen Verbindungen Cu_5Zn_8 für Cu-haltige Werkstoffe sowie Ni_3Sn_2 , $\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$ und $\text{Ni}_3\text{Sn}_{22}$ bei Anwesenheit von Ni bestimmt. Durch die Beimengung der Additive lässt sich eine Abnahme der Zn-Peakintensität feststellen. Die Intensität der Peaks zeigt dabei die Menge der entsprechenden Gefügebestandteile an. Folglich ist nach Überschreiten einer Grenzkonzentration der gesamte Zinkgehalt in IMCs abgebunden und dadurch im Materialinneren stabilisiert. [37]

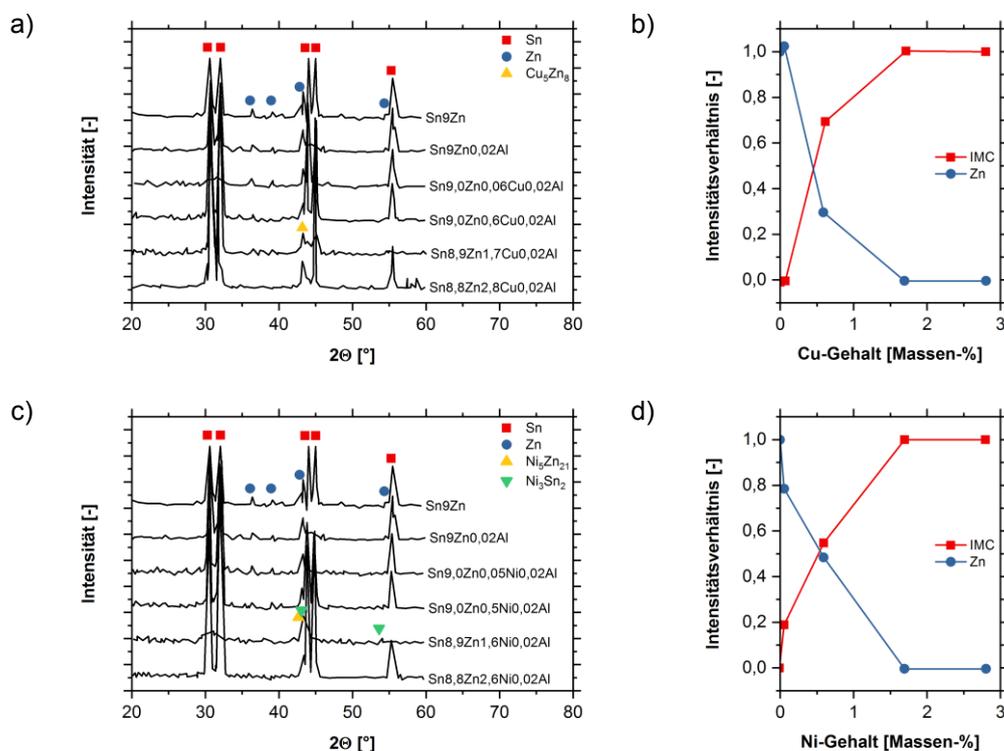


Abbildung 15: XRD-Profile und Konzentrations-Intensitätsverläufe der Sn-Zn-(Al)-Legierungen mit Cu-Zusatz (a und b) sowie Ni-Zusatz (c und d) nach [37]

Eine In-Beimengung von 5 Massen-% zu Sn-Zn-Werkstoffen verändert das Gefüge einer ursprünglich binären, eutektischen Legierung mit groben Körnern. Die Korngröße steigt weiter an und die Verteilung der Phasen wird weniger einheitlich. Es entstehen plattenartige Mikrostrukturen mit (Sn + Zn)-Eutektikum (siehe Abbildung 16 links und mittig). Die Zwischenräume sind ebenfalls mit eutektischen Phasen gefüllt, jedoch ist die Dichte der Zn-Nadeln niedriger. Das zugesetzte Indium reichert sich in den Gebieten der zuletzt erstarrenden Schmelze an. Die Modifikation dieser Mikrostruktur ist mittels 0,1 Massen-% Silberzusatz möglich. Ag scheint dabei die Keimdichte für die Erstarrung zu erhöhen, weshalb die effektive Korngröße sinkt. Es lassen sich keine Ag-reichen Ausscheidungen feststellen. Jedoch nimmt die Größe der Zn-Nadeln zu. Sobald die Silberkonzentration 0,5 Massen-% übersteigt, bilden sich Ag-Zn-Präzipitate. Letztere beeinflussen die Keimbildung und das Dendritenwachstum weder positiv noch negativ. [30]

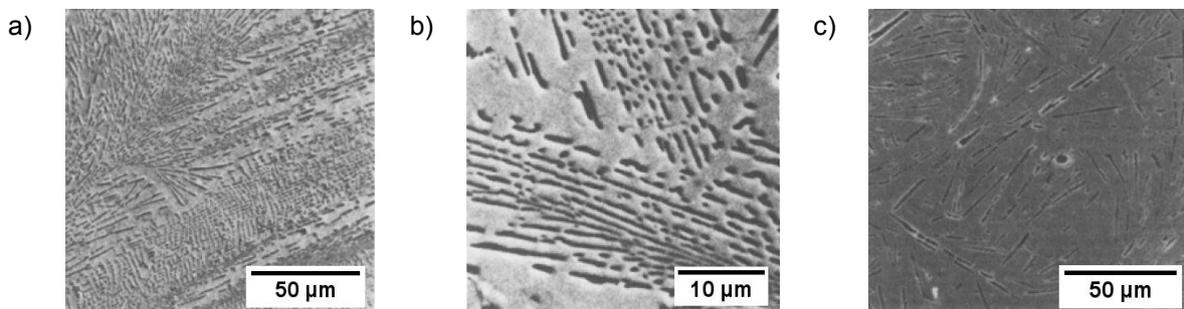


Abbildung 16: Mikrostrukturen von Sn₈Zn₅In (a und b) sowie Sn₈Zn₅In_{0,1}Ag (c) nach [30]

In Legierungen mit schwankenden Konzentrationen von 2–8 Massen-% Ni und Zn-Gehalten über 8 Massen-% bis hin zu 60 Massen-% treten neben der Schmelze die Festphasen η -Zn, γ -Ni₅Zn₂₁ und die ternäre Phase T1 auf. Die Restschmelze ist sehr reich an Zinn. Letzteres begründet sich durch die fehlende Löslichkeit von Sn in Zn und den niedrigeren Schmelzpunkt des Zinns. Durch die hohen Gehalte von Zink kommen neben nadelartigen, quasi-eutektischen Ausscheidungen auch plattenartige Phasen vor. Über das weite Legierungsspektrum hinweg ergeben sich Partikel bisher unbekannter Stöchiometrie (UX1–UX4). Dabei handelt es sich um metastabile Anteile mit 59,0–91,5 Massen-% Sn und respektive 36,3–8,3 Massen-% Zn. Der Ni-Gehalt liegt mit Ausnahme der Zn-reichsten Form bei 0,2–0,6 Massen-%. In der besagten Ausscheidung mit viel Zn sind 4,7 Massen-% Ni zu finden (siehe Tabelle 8). Bis auf die hoch-Ni-haltige Phase weisen die unidentifizierten Präzipitate eine lamellare Struktur auf. Bei UX1 könnte es sich um eine weitere ternäre Phase T3 handeln. [38]

Tabelle 8: undefinierte Phasen UX1–UX4 sowie nicht stöchiometrischen, ternäre Ausscheidungen T1 und T2 nach [38]

Einheit	Gehalt Element X			Phase	Struktur
	Sn	Zn	Ni		
[Massen-%]	54,2 ± 5,7	20,4 ± 2,4	25,4 ± 1,4	T1	Kristalle
[Atom-%]	38 ± 4	26 ± 3	36 ± 2		
[Massen-%]	40,8 ± 4,7	16,4 ± 2,6	42,7 ± 0,8	T2*	Kristalle
[Atom-%]	26 ± 3	19 ± 3	55 ± 1		
[Massen-%]	59,0 ± 1,2	36,3 ± 0,7	4,7 ± 0,3	UX1/T3	Kristalle
[Atom-%]	43,9 ± 0,9	49 ± 1,0	7,1 ± 0,5		
[Massen-%]	85,1 ± 16,5	14,3 ± 9,4	0,6 ± 0,6	UX2	Lamellen
[Atom-%]	75,8 ± 14,7	23,1 ± 15,2	1,1 ± 1,0		
[Massen-%]	91,4 ± 8,9	8,3 ± 3,6	0,3 ± 0,3	UX3	Lamellen
[Atom-%]	85,5 ± 8,3	14,1 ± 6,1	0,5 ± 0,5		
[Massen-%]	79,1 ± 13	20,7 ± 6,2	0,3 ± 0,3	UX4	Lamellen
[Atom-%]	67,5 ± 11,1	32 ± 9,6	0,5 ± 0,5		

*) T2 in den vorliegenden Legierungsvarianten nicht gefunden

Die zuletzt erstarrende Schmelze zeigt eine eutektische Struktur. Die chemische Analyse dieser feinen Gefügeanteile ist aufgrund technischer Grenzen mittels Mikrosondenanalyse (EPMA) nicht möglich. Die der Gruppe A (siehe auch Tabelle 9) zugewiesenen Legierungen verfügen über nadelartige Zn-Ausscheidungen über das Gefüge hinweg. Diese wachsen durch Temperaturerhöhung zu federartigen Dendriten zusammen. Bei Gruppe B sind weder Zn in polygonaler noch dendritischer Form zu finden. Stattdessen kommen Ausscheidungen von $\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$ und T1 vor. Insgesamt beinhalten die Restschmelzen der Gruppe A niedrigere Sn-Konzentration ($89,9 \pm 3,2$ Massen-% Sn, $9,6 \pm 2,4$ Massen-% Zn) als jene der Gruppe B ($98,3 \pm 1,0$ Massen-%, $1,7 \pm 0,6$ Massen-% Zn). [38]

Tabelle 9: Chemische Zusammensetzungen der untersuchten Legierungen nach [38]

Nr.	Einheit	Gehalt Element X			Gruppe
		Sn	Zn	Ni	
S1	[Massen-%]	38,8 ± 1,4	59,1 ± 0,4	2,2 ± 0,4	A
	[Atom-%]	25,8 ± 0,9	71,3 ± 0,5	2,9 ± 0,5	
S2	[Massen-%]	43,0 ± 1,8	54,0 ± 0,9	3,1 ± 0,4	A
	[Atom-%]	29,2 ± 1,2	66,6 ± 1,1	4,2 ± 0,5	
S3	[Massen-%]	61,6 ± 1,6	35,3 ± 0,9	3,1 ± 0,6	A
	[Atom-%]	46,7 ± 1,2	48,5 ± 1,2	4,8 ± 0,9	
S4	[Massen-%]	73,6 ± 2,4	22,8 ± 0,9	3,6 ± 0,5	A
	[Atom-%]	60,2 ± 2,0	33,9 ± 1,4	5,9 ± 0,8	
S5	[Massen-%]	83,5 ± 0,6	13,8 ± 0,8	2,8 ± 0,6	B
	[Atom-%]	73,2 ± 0,5	21,9 ± 1,3	4,9 ± 1,1	

Tabelle 9 (Fortsetzung)

Nr.	Einheit	Gehalt Element X			Gruppe
		Sn	Zn	Ni	
S6	[Massen-%]	41,2 ± 1,5	52,9 ± 0,9	5,9 ± 0,4	A
	[Atom-%]	27,6 ± 1,0	64,3 ± 1,1	8,0 ± 0,5	
S7	[Massen-%]	44,8 ± 0,7	49,2 ± 0,4	6,0 ± 0,5	A
	[Atom-%]	30,7 ± 0,5	61,1 ± 0,5	8,3 ± 0,7	
S8	[Massen-%]	60,1 ± 2,0	34,1 ± 1,0	5,8 ± 0,5	A
	[Atom-%]	44,9 ± 1,5	46,3 ± 1,4	8,8 ± 0,7	
S9	[Massen-%]	74,0 ± 2,0	21,5 ± 0,3	4,6 ± 0,9	B
	[Atom-%]	60,6 ± 1,6	31,9 ± 0,5	7,6 ± 1,5	
S10	[Massen-%]	81,3 ± 1,0	13,6 ± 0,7	5,1 ± 0,6	B
	[Atom-%]	69,9 ± 0,9	21,3 ± 1,1	8,8 ± 1,0	
S11	[Massen-%]	36,3 ± 5,8	54,3 ± 2,4	9,4 ± 0,8	A
	[Atom-%]	23,6 ± 3,8	64,0 ± 2,8	12,4 ± 1,0	
S13	[Massen-%]	54,8 ± 2,5	36,3 ± 1,2	8,9 ± 0,3	B
	[Atom-%]	39,5 ± 1,8	47,5 ± 1,6	13 ± 0,5	
S14	[Massen-%]	71,1 ± 1,6	21,6 ± 0,7	7,3 ± 0,3	B
	[Atom-%]	56,8 ± 1,3	31,3 ± 1,0	11,8 ± 0,5	
S15	[Massen-%]	80,9 ± 2,2	12,0 ± 0,6	7,1 ± 0,7	B
	[Atom-%]	69,1 ± 1,9	18,6 ± 0,9	12,3 ± 1,2	

Zwischen Gruppe A und B lässt sich eine gerade Grenzlinie mit Steigung 5 für das Verhältnis ω_{Zn}/ω_{Ni} ziehen.

Da sich die verwendeten Legierungselemente in Lagermaterialien, üblicherweise Sb und Cu, teilweise von jenen in Loten unterscheiden, weichen die Gefügebestandteile partiell ab. Die Mikrostruktur von Weißmetallgleitlagern besteht aus einer weichen Sn-Matrix mit gleichmäßig verteilten Hartpartikeln. Das Zinn ermöglicht die gute Einbettbarkeit von Störstoffen sowie das Anpassungsvermögen der Form und verhindert das Festfressen der Welle. Hingegen sorgen die Ausscheidungen für die nötige Festigkeit und Härte des Materials. [12, 13]

Die ternäre Legierung Sn11Sb6Cu (siehe Abbildung 17) enthält neben der Sn-Matrix die intermetallischen Phasen SnSb (β) und Cu_6Sn_5 (η). Die Zinnphase löst geringe Anteile von Cu und Sb im Mischkristall. Die SnSb-Partikel weisen eine kubische Form auf, während Cu_6Sn_5 nadel- bis sternförmig präzipitiert. Durch eine raschere Abkühlung nach dem Gießen sind feinere Ausscheidungen möglich, welche die Härte und Festigkeit des Materials begünstigen. Teilweise lassen sich anstelle der polygonalen SnSb-Phasen runde Präzipitate erreichen, die mit einer Verbesserung der Ermüdungsbeständigkeit einhergehen. Letztere entstehen auch während der Auslagerung bei erhöhter Temperatur. Die Addition von Silber bedingt die Bildung von Ag_3Sn -IMCs. Gleichzeitig nimmt bei 0,5 Massen-% Ag die diagonale Länge der SnSb zu und deren Anzahl ab. Die Kanten der IMCs formen sich ein. An diesen sammeln sich Ag_3Sn - und Cu_6Sn_5 -Ausscheidungen. Die η -Phase vergrößert weiter bis 2,0 Massen-% Ag. [4, 12, 13]

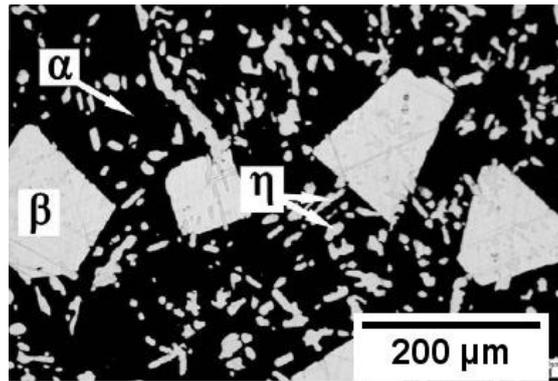


Abbildung 17: Mikrostruktur von Sn11Sb6Cu; α) Sn-Matrix, β) SnSb sowie η) Cu₆Sn₅ nach [12]

2.3 Thermodynamische Grundlagen

Der vermehrte Einsatz diverser bleifreier Materialien als Lotwerkstoffe während der letzten Jahrzehnte hat zu einem Anstieg der Forschungsaktivitäten und dem gleichzeitigen Zuwachs verfügbarer Datensätze geführt. Thermodynamische Berechnungen dienen als Grundlage zur Abschätzung der sich bildenden Gefügebestandteile und der zu erwartenden Temperaturen. Demnach stehen auch hier die Systeme des Sn mit den Additiven Ag, Bi, Cu, Ni und Zn für die Verwendung als Lot im Fokus. Für die Berechnung von Phasen- und Gleichgewichtsdiagrammen kommt eine Reihe von Programmen, wie z.B. Pandat, Thermo-Calc oder JMatPro, zum Einsatz. In der vorliegenden Arbeit findet die Software FactSage™ 7.2 Anwendung. Um die Eigenschaften von Legierungen vorherzusagen, eignen sich Liquidusprojektionen sowie isotherme Schnitte durch Dreistoffsysteme sehr gut. Wichtig ist dabei stets der Vergleich zwischen theoretischen Betrachtungen und experimentellen Daten.

Die Legierungssysteme Sn-Ag, Sn-Cu und Sn-Ni zeigen vorwiegend ein exothermes Mischungsverhalten mit dem Minimum auf der Sn-armen Seite. Niedriglegierte Sn-Cu- und Sn-Ag-Werkstoffe haben einen leicht endothermen Bereich. Die negativen Extremwerte der Mischungsenthalpie werden in der Reihenfolge Ag, Cu und Ni geringer (siehe Abbildung 18). Sie treten bei den Zusammensetzungen der stabilsten IMCs Ag₃Sn, Cu₃Sn und Ni₃Sn₂ in Erscheinung. [23]

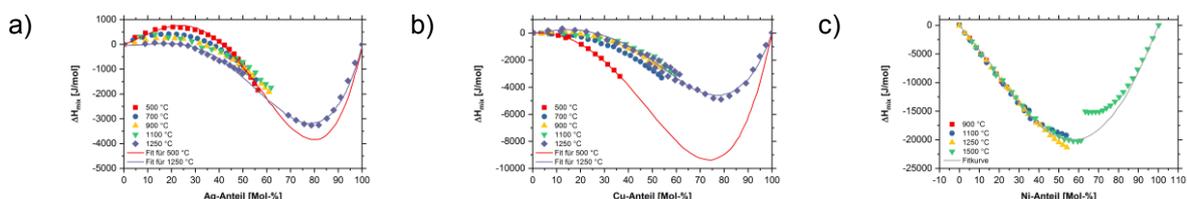


Abbildung 18: Mischungsenthalpie von flüssigen, binären Zinnlegierungen bei variierenden Temperaturen; a) Sn-Ag, b) Sn-Cu und c) Sn-Ni nach [23]

Im System Sn-Ag-Cu kommt es auf der zinnreichen Seite (Sn₄,7Ag_{1,7}Cu) zu einem ternären Eutektikum (Liq → Cu₆Sn₅ + Ag₃Sn + β-Sn) bei 216,8 ± 0,4 °C. An den binären Randsystemen

von Sn-Ag-Zn liegen die zuerst erstarrenden Phasen β -Sn, Ag_3Sn , Ag_4Sn , Ag, AgZn, Ag_5Zn_8 , AgZn_3 und Zn vor. Abbildung 19 stellt die mit Versuchen hinterlegten Bereiche in den jeweiligen Gebieten dar. [31, 42]

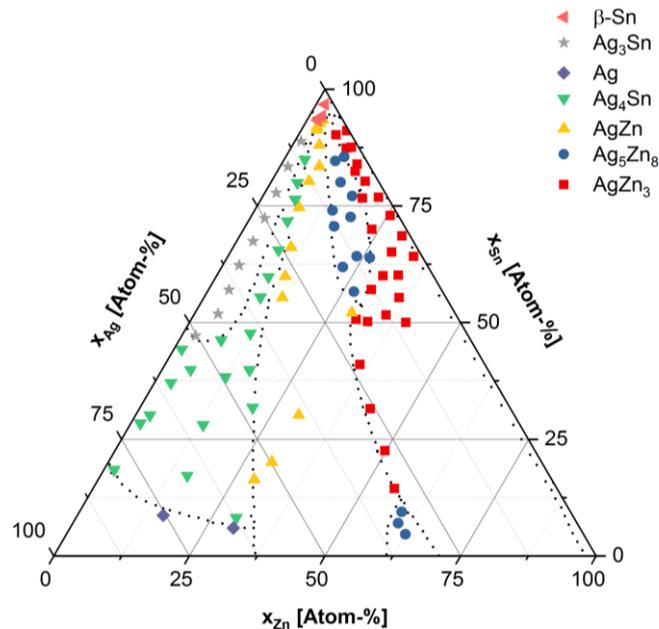


Abbildung 19: Liquidusprojektion des Systems Sn-Ag-Zn mit den experimentell hinterlegten ersten Festphasen nach [42]

Im System Sn-Ni kommen drei stöchiometrische Phasen vor: Ni_3Sn (β), Ni_3Sn_2 (γ) und Ni_3Sn_4 (δ). Zusätzlich zeigen einige Forschungsergebnisse Ausscheidungen mit 10–15 Massen-% Ni. Diese ähneln einer intermetallischen Verbindung der Stöchiometrie NiSn_4 . Letztere ist jedoch in den üblichen Phasendiagrammen nicht vorhanden, da es sich um eine metastabile Phase handelt. Das Element Ni verfügt des Weiteren über die Fähigkeit, sich mit Cu in IMCs auszutauschen. Dadurch entstehen intermetallische Mischkomponenten, wie zum Beispiel $(\text{Cu},\text{Ni})_6\text{Sn}_5$ oder $(\text{Ni},\text{Cu})_3\text{Sn}_4$. Eine ähnliche Möglichkeit liegt bei Ni-Zn-Phasen vor, nur dass hier nicht das Ni sondern Zn durch Sn substituiert wird. Demnach entstehen die Verbindungen $\text{Ni}_3(\text{Sn},\text{Zn})_4$, $\text{Ni}_3(\text{Sn},\text{Zn})_2$, $\text{Ni}(\text{Sn},\text{Zn})$, $\text{Ni}_5(\text{Zn},\text{Sn})_{21}$. Der Austausch der Elemente erfolgt an Plätzen der Untergitter. Der Grund ist das Fehlen einer dichtesten Kugelpackung und damit auch der Sensitivität gegenüber gleicher Atomradien. Durch Kombination von DSC-Messungen mit REM- und XRD-Analysen lassen sich Phasendiagramme konstruieren. Abbildung 20 stellt das auf Experimente gestützte Dreistoffsystem von Sn-Ni-Zn in Form eines isothermen Schnitts bei 600 °C dar. [32, 43, 44]

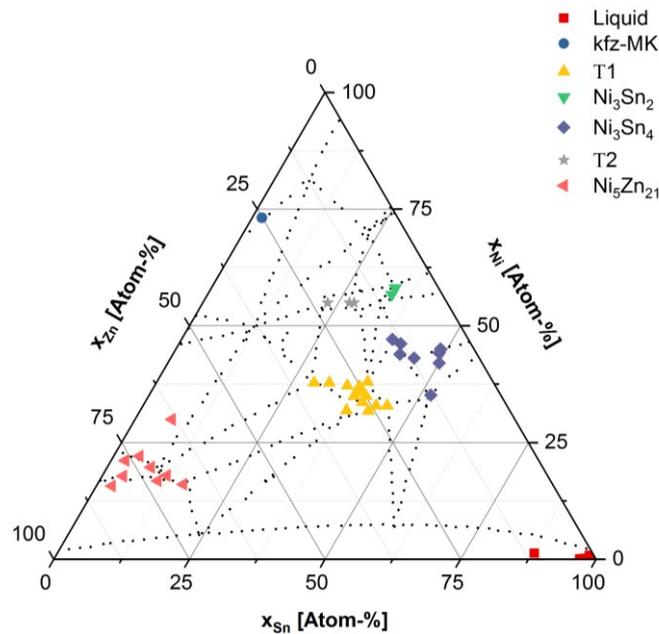


Abbildung 20: Auf Versuchsdaten basierender isothermer Schnitt bei 600 °C durch das Dreistoffsystem Sn-Ni-Zn nach [44]

Die Beimengung ternärer Elemente führt nicht nur zum Austausch einiger Atome im Kristallgitter intermetallischer Phasen, vielmehr bedingt ein Zusatz auch Veränderungen an den jeweiligen Stabilitätsbereichen von diversen Phasen. Durch Wismutadditive zu Sn₈Zn verbreitert sich beispielsweise der breiartige Bereich. Während der Erstarrung kommt es bereits ab 3 Massen-% Bi zum Auftreten von primärem Zink (siehe Abbildung 21). [34]

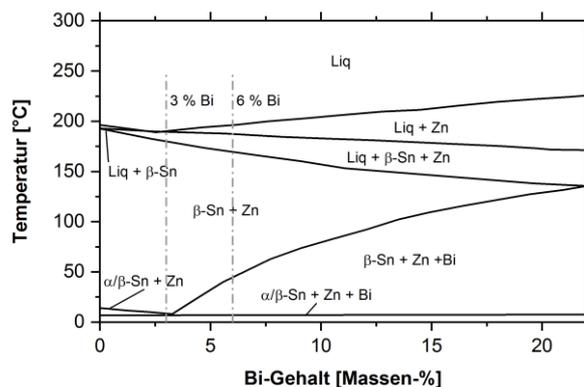


Abbildung 21: Sn-reiche Seite des quasibinären Phasendiagramms Sn₈Zn mit 0–22 Massen-% Bi berechnet mittels Pandat unter Verwendung der Datenbank Adamis nach [34]

Da die Legierung Sn₉Zn leicht über der eutektischen Zusammensetzung liegt, schlägt auch die thermodynamische Berechnung mittels Thermo-Calc bei der Abkühlung ein primäres Ausscheiden von Zink gefolgt von der eutektischen Reaktion der Restschmelze zu β -Sn und η -Zn vor. Sn₈Zn₁Bi und Sn₈Zn₂Bi erstarren laut Theorie durch Verfestigen von Sn-Primärphasen. Die letzte Flüssigphase wandelt erneut eutektisch in Zinn plus Zink um. [20]

Abbildung 22 stellt das quasibinäre Phasendiagramm für Sn-Zn-Ni-Materialien mit einem konstanten Ni-Anteil von 4 Atom-% dar. Zusätzlich sind die Proben S1–S5 aus Tabelle 9 gekennzeichnet. In den besagten Legierungen kommen keine Ni_3Sn_4 - und $\text{Ni}_2\text{Zn}_{15}$ -Phasenausscheidungen, wie laut thermodynamischer Berechnung mit der Datenbank COST 531 [45] ermittelt, vor. Die Absenz von Ni_3Sn_4 in S5 lässt sich durch den etwas geringeren Sn-Gehalt und dem resultierenden Verfehlen der Bereiche, die mit 2 gekennzeichnet sind, erklären. Für die Nukleation der $\text{Ni}_2\text{Zn}_{15}$ -Partikel liegen keine passenden Keime vor. Des Weiteren bleiben ternären Wechselwirkungsparameter in der Datenbank unberücksichtigt. [38]

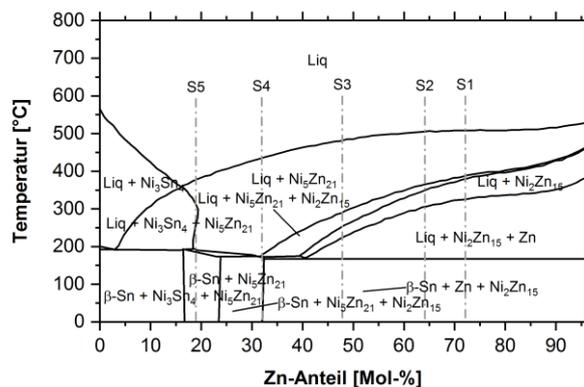


Abbildung 22: Vertikaler Schnitt durch das Dreistoffsystem Sn-Zn-Ni bei 4 Atom-% Ni samt Proben S1–S5 (vergleiche Tabelle 9) berechnet mit Datenbank COST 531 nach [38, 45, 46]

Für die Berechnungen von Gleitlagerlegierungen ist die Auswahl einer entsprechenden Datenbank nötig. Beispielsweise zeigt sich im Gleichgewichtsdiagramm von $\text{Sn}_{11}\text{Sb}_6\text{Cu}_2\text{Ag}$ mittels der Software JMatPro, dass die Ausscheidung von Cu_6Sn_5 zwischen 348 °C und 227 °C stattfindet. Die intermetallische Phase SnSb präzipitiert ab 238 °C, während die Segregation von Ag_3Sn in einem Temperaturintervall von 223–221 °C erfolgt (siehe Abbildung 23). [12]

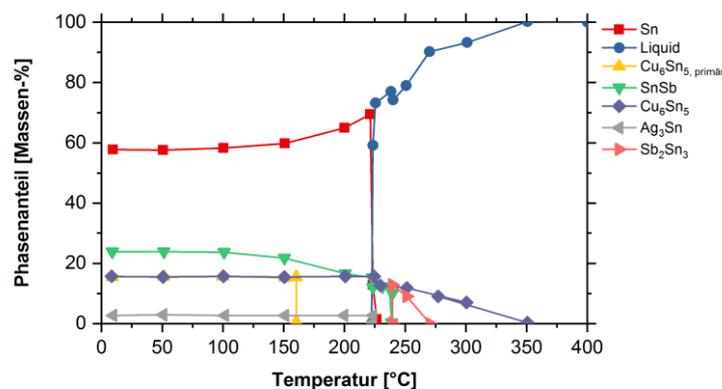


Abbildung 23: Gleichgewichtsdiagramm von $\text{Sn}_{11}\text{Sb}_6\text{Cu}_2\text{Ag}$ im Temperaturbereich von 0–400 °C berechnet mittels JMatPro nach [12]

2.4 Thermisches Verhalten

Wie einleitend bereits besprochen, zählt der Schmelzpunkt zu den wichtigsten Eigenschaften von Lotlegierungen. Dieser hängt vor allem von den auftretenden Phasen ab. Vielfach ist beim technischen Einsatz von Fügmaterialien auch nicht von einem thermodynamischen Gleichgewicht auszugehen. Somit erweist es sich als unabdingbar, die berechneten Werte experimentell zu überprüfen.

Bei thermischen Untersuchungen, im Besonderen bei der dynamischen Differenzkalorimetrie (DSC) oder Differenzthermoanalyse (DTA), erfolgt die Erwärmung und Abkühlung einer Probe mit konstanter Heizrate (HR). Die auftretenden Ausschläge im Thermogramm kennzeichnen Erstarrungs- oder Schmelzpunkte, Auflösungs- als auch Ausscheidungsvorgänge sowie Umwandlungsreaktionen. Die signifikanten Schwankungen sind entweder exotherm oder endotherm, je nachdem, ob für die Reaktion zusätzliche Energie benötigt oder frei wird. Im Vergleich zur DTA lässt sich nach Durchführung einer Sensitivitätskalibration die aufgezeichnete Thermospannung in eine Wärmestromdifferenz umrechnen. Die Fläche unterhalb eines Peaks ist dann proportional der Enthalpieänderung. Zur Bestimmung der jeweiligen Temperaturen findet klassisch die Onset-Methode Anwendung. Hierbei entspricht der Messwert dem Schnittpunkt der Tangenten an die Basislinie und an den Peak (siehe Abbildung 31). Teilweise ergeben sich überlappende Ausschläge, weshalb sich diese Methode als schwierig erweist und stattdessen die Peaktemperatur ausgewertet wird. Eine neuere Methode umfasst die Evaluierung der ersten Abweichung von der Basislinie, um den Einfluss von höheren Legierungsgehalten zu berücksichtigen. Das Gerät misst ständig die Wärmedifferenz zur Beibehaltung der gleichen Temperatur von Referenz- und Probenmaterial. Für die Referenz kommt ein leerer Probeniegel zum Einsatz. [47–49]

Da Pb-freie Lote meist Zinngehalte über 90 Massen-% aufweisen, orientieren sich die Legierungseigenschaften stark an jenen des Zinns. Bei der Erstarrung von reinem Sn treten Unterkühlungen (ΔT) von bis zu 120 °C auf. Typische Messwerte liegen im Bereich von 25 °C bis 30 °C. Bei derart hohen Werten erfolgt die Erstarrung der β -Sn-Phase bei Temperaturen unterhalb des Schmelzpunktes des Eutektikums beim Heizen. Hinsichtlich der mechanischen Eigenschaften und des Lötprozesses erweist sich eine Absenkung von ΔT als vorteilhaft, obwohl eine hohe Unterkühlung zu einem feineren Gefüge führt. Die Beimengung sekundärer Elemente verringert bereits ab Gehalten von 0,1 Massen-% die Unterkühlung während der Erstarrung, da die Fremdmetalle als heterogene Keime wirken. Bei einigen Elementen bestehen die Keime aus den Stanniden, wie z.B. α -CoSn₃, PtSn₄, PdSn₄ sowie β -IrSn₄ (vergleiche Tabelle 10), aufgrund der Übereinstimmung der Kristallgitter. Der Effekt auf den Unterschied der Onset-Temperaturen von Schmelzen und Erstarren lässt sich mittels thermischen Messungen gut darstellen. Bei einem Vergleich diverser Additive mit gleichen

Anteilen zeigen sich die besten Keimbildner für Zinn (siehe Tabelle 11). Mit Ausnahme der Elemente Cu und Pb ergibt sich mit allen Zusätzen eine Verringerung der Unterkühlung. Da viele Legierungselemente im Zinn einen höheren Schmelzpunkt haben, liegen diese schon vor der Erstarrung des β -Sn in Form von Clustern vor. In der Folge geschieht bevorzugt an diesen heterogenen Keimen die Verfestigung aufgrund der geringeren notwendigen Oberflächenenergie. Die Verringerung von ΔT beträgt bei hdp-Metallen über 25 °C. Damit hängt die Keimwirksamkeit von der Kristallstruktur ab. Geringe Ti-Zusätze senken die Unterkühlung signifikant, wobei eine Erhöhung der Zugabemenge nur noch geringen Einfluss hat. Die lokalen Energieminima treten bei hdp-Strukturen entlang der (1011)-Ebene auf. [21, 50, 51]

Tabelle 10: Keimbildungsunterkühlung eines Sn-Tropfens auf IMC-Substraten gemessen mittels DSC unter N₂-Atmosphäre; Heizrate: 10 °C/min, Kühlrate: 20 °C/min [51]

IMC-Substrat	ΔT [°C]	IMC-Substrat	ΔT [°C]
α -CoSn ₃	14 ± 4	Cu ₆ Sn ₅	53 ± 11
PtSn ₄	29 ± 8	Ni ₃ Sn ₄	35 ± 5
PdSn ₄	21 ± 6	Ag ₃ Sn	39 ± 8
β -IrSn ₄	19 ± 3		

Tabelle 11: Onset-Temperaturen der Erwärmung und Abkühlung mit 6 °C/min gemessen mittels DSC und resultierende Unterkühlung inklusive der Kristallstrukturen der Additive [50]

Legierung	Kristallstruktur der Beimengung	T _{Onset, Heizen}	T _{Onset, Kühlen}	Unterkühlung ΔT
[Massen-%]	[-]	[°C]	[°C]	[°C]
Sn	–	232,3	201,1	31,2
Sn0,2Cu	kfz	227,8	192,7	35,1
Sn0,2Pb	kfz	231,5	196,9	34,6
Sn0,2Cr	krz	232,5	211,1	21,4
Sn0,2Mn	krz	232,1	210,1	22,0
Sn0,2Co	hdp	232,2	225,9	6,3
Sn0,2Zn	hdp	228,0	226,6	1,4
Sn0,2In	trz	231,8	209,8	22,0
Sn0,2Bi	rhomb.	233,1	211,2	21,9
Sn0,2Sb	rhomb.	232,8	207,3	25,5
Sn0,2Ga	orthor.	231,8	208,3	23,5
Sn0,2Mg	hdp	223,6	217,3	6,3
Sn0,2Ti	hdp	232,3	226,9	5,4
Sn0,2Sc	hdp	232,7	228,6	4,1
Sn0,2Zr	hdp	232,2	226,9	5,3

kfz kubisch-flächenzentriert
 hdp hexagonal dicht gepackt
 rhomb rhomboedrisch

krz kubisch-raumzentriert
 trz tetragonal-raumzentriert
 orthor orthorhombisch

Teilweise treten in Zinnlegierungen mit untereutektischen Zusammensetzungen doppelte Schmelzpeaks auf (siehe Abbildung 24). Dabei handelt es sich um überlappende Ausschläge des Schmelzens von Eutektikum und β -Sn. Durch die Überlagerung ist es schwierig, die Onset-Temperatur zu bestimmen und es empfiehlt sich, die Peaktemperaturen auszuwerten. Bei einem Chemismus nahe dem Eutektikum kommt es teilweise zu einfachen Schmelzausschlägen. Der Zusatz von wirksamen Kristallisationskeimen führt in jedem Fall zu Änderungen im thermischen Verhalten von Lotlegierungen. Bei der Erstarrung ergibt die Messung einen Zusatzpeak bei allen Materialien, die Ti enthalten. [21]

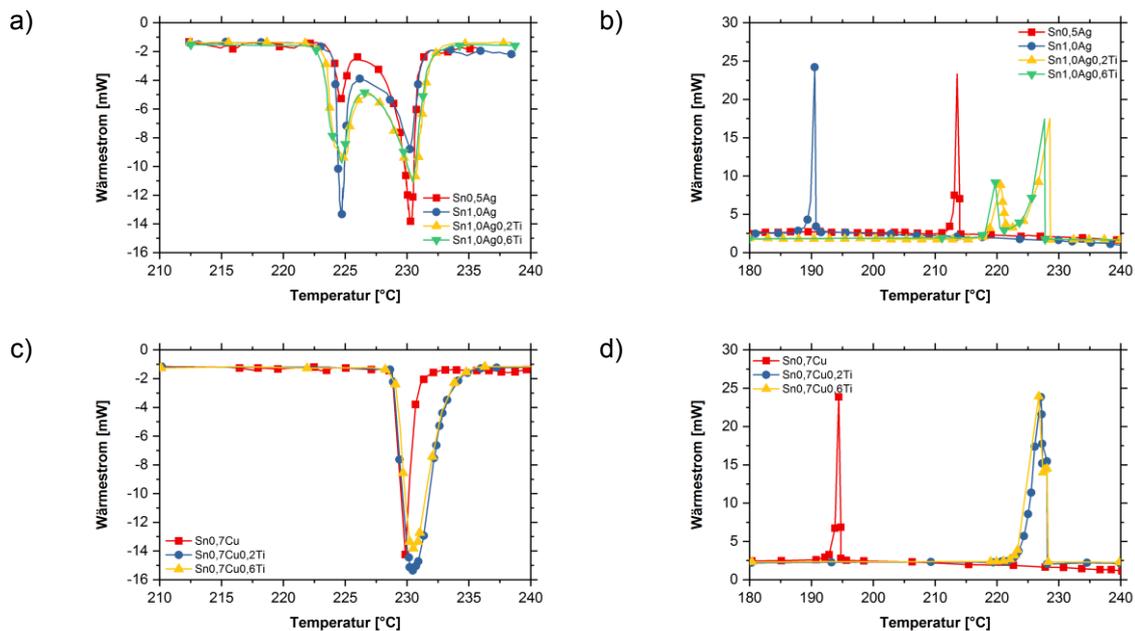


Abbildung 24: DSC-Kurven für Sn-Ag-(Ti)- und Sn-Cu-(Ti)-Legierungen während dem Heizen (links) und Kühlen (rechts) mit 6 °C/min unter N₂-Atmosphäre [21]

Tabelle 12 fasst die evaluierten Punkte zusammen. Der Effekt der Ti₂Sn₃-Keime auf die Unterkühlung ist deutlich zu erkennen. [21]

Tabelle 12: Schmelztemperaturen und Unterkühlung ausgewählter Sn-Ag- als auch Sn-Cu-Legierungen mit teilweise Zusatz von Ti gemessen mittels DSC mit 6 K/min in N₂-Atmosphäre [21]

Legierung	Heizen		Kühlen		Unterkühlung
	T _{Peak, Eutektikum} [°C]	T _{Peak, β-Sn} [°C]	T _{Peak, Eutektikum} [°C]	T _{Peak, β-Sn} [°C]	$\Delta T_{\beta\text{-Sn}}$ [°C]
Sn0,5Ag	224,5	230,3	–	213,6	16,7
Sn1,0Ag	224,5	230,2	190,7	–	39,5
Sn1,0Ag0,2Ti	224,5	230,8	218,	227,7	3,1
Sn-1,0Ag-0,6Ti	224,4	230,6	219,3	227,9	2,7
Sn-0,7Cu	229,4	–	194,9	–	34,5
Sn-0,7Cu-0,2Ti	230,2	–	226,3	–	3,9
Sn-0,7Cu-0,6Ti	230,2	–	226,6	–	3,6

Die Anwendung einer Differenzthermoanalyse auf zinnreiche Sn-Ag-Cu-Legierungen (siehe Tabelle 13) liefert die jeweilige Onset-Temperatur für das Schmelzen. Der mittlere Schmelzpunkt der Versuchswerkstoffe beläuft sich auf $216,8 \pm 0,4$ °C. Als Referenzmaterialien dienen eine binäre eutektische Sn-Ag-Legierung sowie reines Zinn. Die Übereinstimmung ist mit Abweichungen von 0,2–0,8 °C zu Literaturwerten gut. [31]

Tabelle 13: Zusammensetzungen und Onset-Temperaturen gemessen mittels DTA [31]

Probe	Gehalt an Element X [Massen-%]			gemessene Onset-Temperatur [°C]	Vergleichs-temperatur [°C]
	Ag	Cu	Sn		
1	3,6	1,5	Rest	217,0	–
2a	4,7	1,7	Rest	216,7	–
2b	4,7	1,7	Rest	216,8	–
3	4,1	0,9	Rest	216,5	–
Referenz 1	3,5	0	Rest	220,8	221,0 [52]
Referenz 2	0	0	Rest	231,2	232,0 [52]

Wie bereits erwähnt, lassen sich die thermodynamisch berechneten Solidus- und Liquidustemperaturen von Sn-Materialien mit den gemessenen Daten aus der DSC vergleichen. Eine Zusammenstellung ausgewählter Materialien zeigt Tabelle 14. Durch die Zugabe von Zn zu Ag- und Cu-haltigen Werkstoffen ergeben sich größere Abweichungen zwischen den gegenübergestellten Werten. Anders als angenommen, dringt Zink während der Erstarrung in Ag_3Sn ein und verändert dabei dessen Morphologie. Der Mischkristall ist dann im Wesentlichen frei von Zn. [16]

Tabelle 14: Vergleich der mittels Thermo-Calc berechneten Solidus- und Liquidustemperaturen mit den bei Heizraten von 5 °C/min in DSC-Versuchen bestimmten Werten [16]

Legierung	Solidustemperatur [°C]		Liquidustemperatur [°C]	
	berechnet	gemessen	berechnet	gemessen
Sn45Bi3Sb	147	145	168	178
Sn10Bi5Sb	186	193	228	232
Sn10Bi0,8Cu	178	185	218	217
Sn4Ag7Sb	229	230	230	230
Sn1Ag1Sb	222	222	232	232
Sn2Ag0,8Cu6Zn	190	217	195	217
Sn2Ag0,8Cu8Zn	191	215	200	215

Der Schmelzpunkt der binären Sn_{3,5}Ag von 221 °C verringert sich auf 217 °C durch Zusatz von 1 Massen-% Zn. Beimengungen von bis zu 10 Massen-% Bi oder In lassen eine weitere Verringerung auf rund 198 °C zu. [8, 30]

Das Ergebnis der DTA-Messung einer Sn_{5,3}Ag_{19,2}Zn ist in Abbildung 25 dargestellt. Die beim Aufheizen ablaufenden Reaktionen sind $\text{Sn} + \text{Zn} \rightarrow \text{Liq} + \text{AgZn}_3$ bei 198,8 °C als auch $\text{Sn} + \text{AgZn}_3 \rightarrow \text{Liq} + \text{Ag}_5\text{Zn}_8$ bei 214,5 °C. Beim Abkühlen kehren sich die Gleichgewichte in die Gegenrichtung um. Durch die Unterkühlung erfolgt eine Verschiebung zu tieferen Temperaturen. [42]

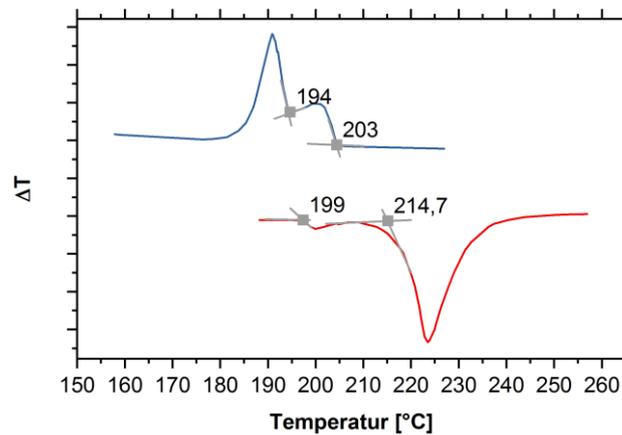


Abbildung 25: Heiz- (unten) und Kühlkurve (oben) der DTA-Messung mit 10 °C/min an Sn_{5,3}Ag_{19,2}Zn nach [42]

Im Fall von Sn-Ni-Legierungen gilt es neben den stabilen Ni₃Sn₄-Präzipitaten, die metastabilen NiSn₄-Phasen zu berücksichtigen, da letztere erst nach langer Auslagerung bei erhöhter Temperatur vollständig verschwinden. Der Unterschied der eutektischen Temperaturen im stabilen und metastabilen Zustand beträgt lediglich 0,4 °C. Dementsprechend schwierig ist es, zwei separate Schmelzpeaks für die Evaluierung der Onset-Temperaturen zu generieren. Die Ergebnisse der thermischen Analysen von Sn_{0,2}Ni mit verschiedenen Haltezeiten bei 230 °C sind in Abbildung 26 dargestellt. Der erste Schmelzpeak nimmt mit zunehmender Dauer der isothermen Phase ab, während das zweite, überlagernde Maximum an Intensität gewinnt. Schließlich treten bei zweimonatiger Auslagerung nur noch stabile Ni₃Sn₄-IMCs auf, was sich am Sprung der Onset-Temperatur beobachten lässt. [43]

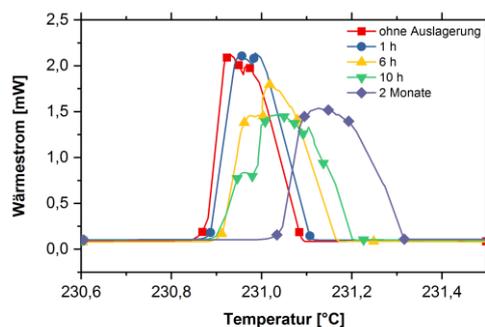


Abbildung 26: DSC-Heizkurven für Sn_{0,2}Ni im Bereich 230–232 °C mit einer Rate von 0,02 °C/min nach verschiedenen isothermen Haltezeiten bei 230 °C [43]

Auch zur Bestimmung der Enthalpieänderung bzw. der spezifischen Wärmekapazität von Sn_{8,8}Zn finden DSC-Analysen statt (siehe Abbildung 27). Die gemessene Peaktemperatur beläuft sich auf 205,0 °C. Über die Berechnung mit der Fläche unter der Kurve ergibt sich eine notwendige Enthalpiezufuhr von 73,1 J/g und weiter eine Änderung der Wärmekapazität von 0,357 J/g°C (siehe Gleichung (1) und (2)). [48, 53]

$$\Delta H = \frac{A_{\text{Peak}}}{m_{\text{Probe}}} \quad (1)$$

$$c_p = \frac{dH}{dT} = \frac{\Delta H}{T_{\text{Peak}}} \quad (2)$$

ΔH Enthalpieänderung [J/g]

A_{Peak} Fläche unter dem Schmelzpeak [mJ]

m_{Probe} Masse der Probe [mg]

c_p spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck [J/g°C]

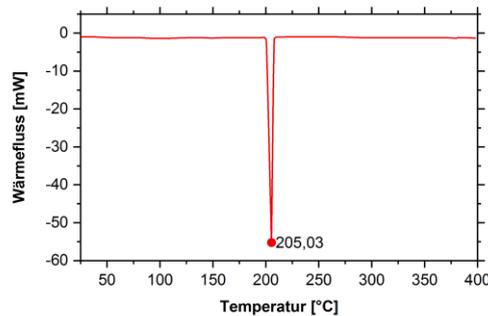


Abbildung 27: DSC-Kurve für Sn_{8,8}Zn bei einer Heizrate von 10 °C/min [53]

Durch Beimengung von 0,1 Massen-% Al zu Sn-Zn-Legierungen kann es aufgrund etwaiger Materialinhomogenität zu kleinen Zwischenmaxima kommen, welche für die Auflösung von Ausscheidungen stehen. Ein Gehalt von 0,02 Massen-% Al in Sn₉Zn führt zur Verringerung der eutektischen Temperatur (T_{Eut}) von 199 °C auf 197 °C. [25, 37]

DSC-Messungen der Legierungen Sn₉Zn sowie Sn₈Zn mit 1–8 Massen-% Bi bei Temperaturänderungsraten von 0,5 °C/min unter Ar-Atmosphäre im Intervall 25–300 °C liefern einen großen, endothermen Schmelzpeak beim Aufheizen. Während des Abkühlens ist teilweise ein kleiner Nebenpeak bei etwas höheren Temperaturen durch das Ausscheiden von primärem Zn zu beobachten (siehe Abbildung 28). Beim Aufheizen entspricht der Onset der Solidus (T_{Sol}) und der Offset (Schnittpunkt der Tangenten an den Peak nach Überschreiten des Maximums und an die Basislinie) der Liquidustemperatur (T_{Liq}). [20]

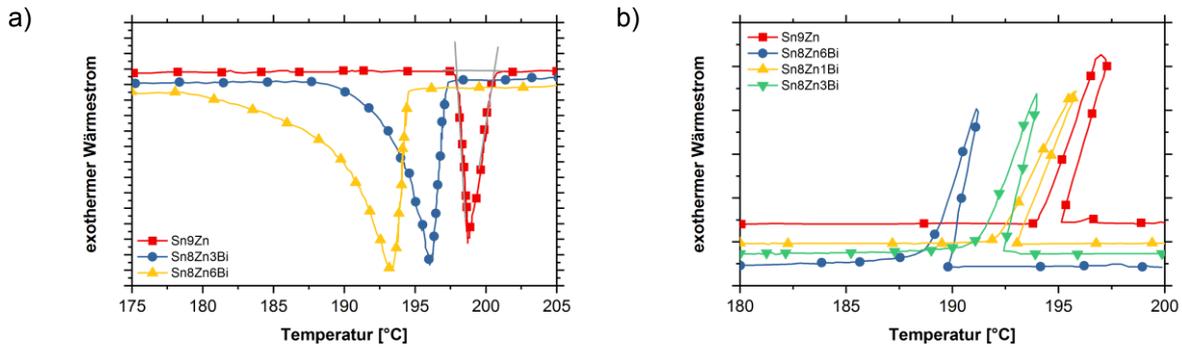


Abbildung 28: DSC-Kurven für Sn-9Zn-0Bi sowie Sn-8Zn-xBi (x = 1, 3 und 6) beim Aufheizen (links) und Abkühlen (rechts) mit 0,5 °C/min unter Argon nach [20]

Abbildung 29 stellt den Verlauf der Onset- und Offset-Punkte sowie der Peakwerte in Abhängigkeit des Wismutanteils für das Heizen und Kühlen dar. Mit Zunahme des ternären Elements sinken alle gemessenen, charakteristischen Temperaturen. Es ergeben sich Abnahmen der T_{Sol} von 198,4 °C auf 186,1 °C als auch von 200,8 °C auf 193,4 °C für T_{Liq} im gewählten Bereich. Damit nimmt der teigige Bereich von 2,36 °C auf 6,72 °C zu. [20]

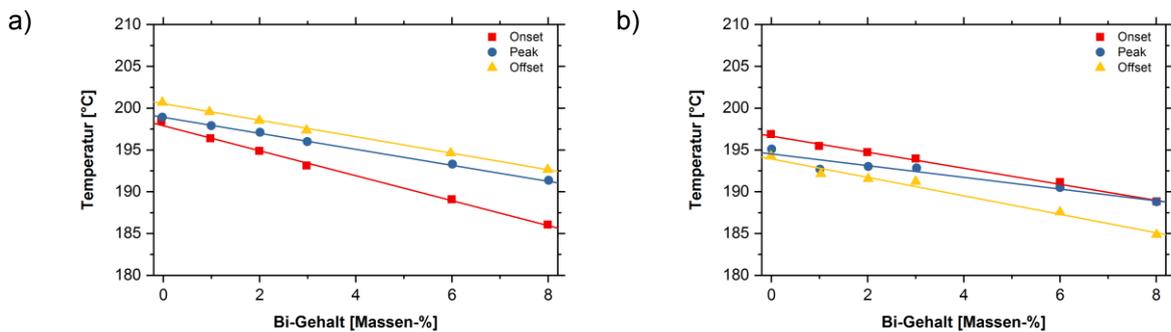


Abbildung 29: Charakteristische Punkte der DSC-Kurven in Abhängigkeit von der Bi-Konzentration beim Heizen (a) und Kühlen (b) nach [20]

Die Unterkühlung von Sn-Zn-Bi-Werkstoffen nimmt mit zunehmenden Wismutanteil leicht ab. Insgesamt ist diese deutlich geringer als bei Sn_{0,7}Cu oder Sn₃Ag mit gleichen Bi-Anteilen. Den Verlauf bei ansteigender Bi-Konzentration stellt Abbildung 30 dar. [34]

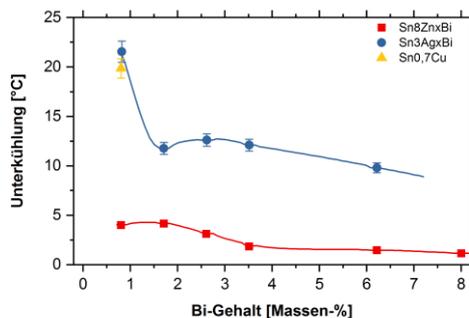


Abbildung 30: Unterkühlung als Funktion des Bi-Gehalts für Sn_{0,7}Cu sowie Sn₃Ag- und Sn₈Zn-Materialien [20, 34]

Anstelle von Wismut kann auch Indium als ternäres Legierungselement zugesetzt werden. Als Vergleichsmaterial für das thermische Verhalten von Sn9Zn und Sn9Zn5In dient Sn40Pb. Durch die Beimengung von 5 Massen-% Indium erfolgt eine Absenkung der Onset-Temperatur um 10 °C auf 188 °C (siehe Abbildung 31). Die anfänglich geringere Steigung des Schmelzpeaks der binären Sn9Zn lässt auf Auflösungsreaktionen innerhalb des Festkörpers schließen. Zu beachten sind niedrigschmelzende Phasen oder ternäre Eutektika, wie im vorliegenden System bei 52 Massen-% In, 46 Massen-% Sn als auch 2 Massen-% Zn und einer Temperatur von 108 °C. Segregationen während der Erstarrung können zu den unerwünschten Phasen in den interdendritischen Bereichen führen, indem sich die Zusammensetzung während der Abkühlung verschiebt. Kleine Volumina an Aufschmelzungen bei 108 °C sind bei In-Gehalten über 6 Massen-% zu beobachten. Die Legierung Sn8Zn10In2Sb zeigt diesen Schmelzausschlag lediglich bei niedrigen Heiz- und Kühlraten ($< 5 \text{ °C/min}$). Die Addition von 2 Massen-% Bi zum Sn-Zn-In-Werkstoff senkt die Phasenumwandlungstemperatur weiter auf 175 °C. Der Anteil des ternären Eutektikums verringert sich dadurch jedoch von 0,5 Vol.-% auf 0,02 Vol.-% der Gesamtmasse. In den vorliegenden Thermogrammen sind keine Anzeichen für niedrigschmelzende Eutektika zu finden. [54]

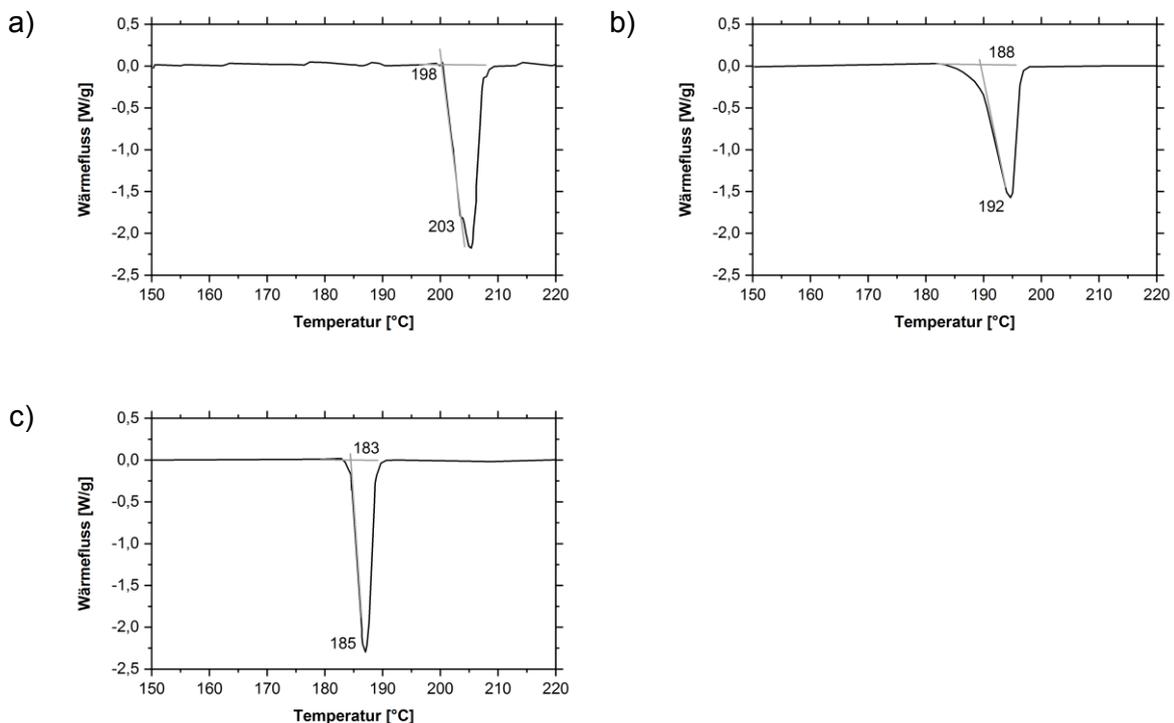


Abbildung 31: DSC-Kurven der Legierungen Sn9Zn (a), Sn9Zn5In (b) als auch Sn40Pb (c) nach [54]

Der Zusatz von geringen Gehalten eines quartären Elements beeinflusst ebenso das thermische Verhalten von Lotlegierungen. Im Fall einer Beimengung von 0,1 Massen-% Ag oder Cu zu Sn8Zn5In behält das Material den nah-eutektischen Schmelzcharakter bei. Eine

minimale Verringerung von 188 °C auf 187 °C ist für Silber zu beobachten. Dieser Effekt zeigt sich auch bei 0,5 Massen-%. Hingegen treten bei 0,5 Massen-% Cu geringe Anteile höher-schmelzender Phasen auf. Die Menge der erst bei 200–205 °C verflüssigenden Gefügebestandteile ist bei 1 Massen-% Ag oder Cu bereits beträchtlich. [30]

Der eutektische Schmelzpeak von Sn-Zn-Loten verschwindet mit zunehmendem Cu- und Ni-Gehalt (im Verhältnis 1:1) allmählich (siehe Abbildung 32), wobei geringere Gehalte (0,1 Massen-% von Cu und Ni) zu multiplen Maxima führen. Bei 5,0 Massen-% Cu und Ni bleibt der primäre Schmelzpeak nahezu völlig aus und die Solidustemperatur verschiebt sich auf 223 °C. Dies verdeutlicht das Abbinden von Zink in intermetallischen Phasen. [25]

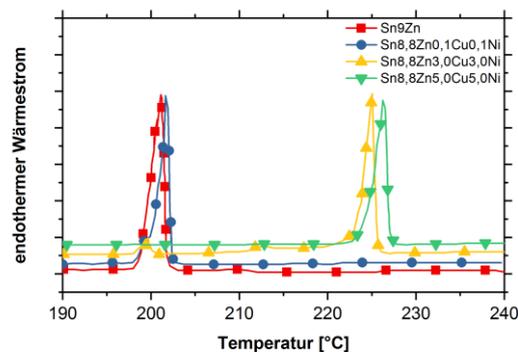


Abbildung 32: DSC-Heizkurven der Legierungen aus Tabelle 6 nach Legierungsherstellung nach [25]

Die Verringerung der eutektischen Phasenanteile von Sn9Zn lässt sich auch durch separaten Zusatz von Cu bzw Ni beobachten. Die Position des Schmelzausschlags verändert sich beim Legieren bis zu einem Grenzgehalt von 0,5–0,6 Massen-% nicht (siehe Abbildung 33). Ab 1,7 Massen-% Cu bzw. 1,6 Massen-% Ni tritt ein zusätzlicher Verflüssigungspeak bei erhöhten Temperaturen auf. Bei Sn8,8Zn2,8Cu beläuft sich die Solidustemperatur schließlich auf ca. 210 °C. In Sn8,8Zn2,6Ni bleibt ein Rest von Sn-Zn-Eutektikum erhalten und der Hauptanteil des Materials schmilzt bei rund 220 °C. Die Beimengung von 0,02 Massen-% Al zeigt keinen Einfluss auf die Legierungen während des Aufheizens. [37]

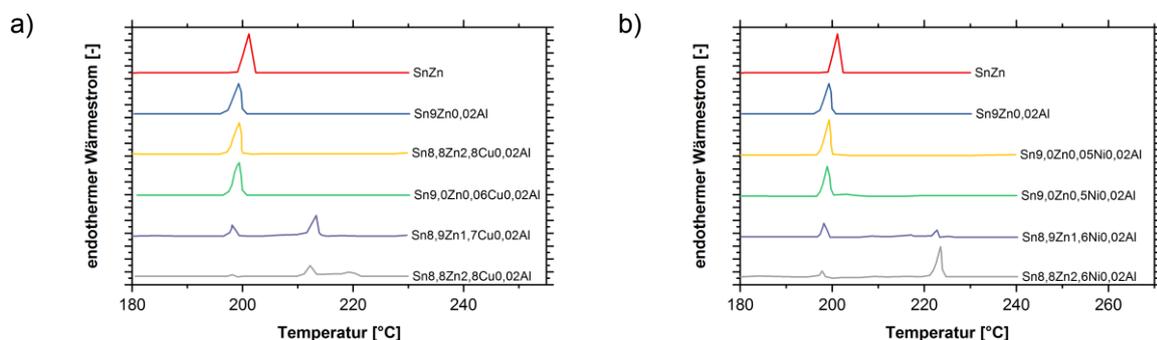


Abbildung 33: DSC-Heizkurven der in Tabelle 7 beschriebenen Sn-Zn-Cu- (a) und Sn-Zn-Ni-Legierungen (b) mit 0,02 Massen-% Al nach [37]

Sn-Zn-Ni-Legierungen mit Ni-Anteilen von 2–8 Massen-% und Zn-Gehalten über 8 Massen-% bis hin zu 60 Massen-% lassen sich in zwei Gruppen (vergleiche Tabelle 9) hinsichtlich ihres thermischen Verhaltens einteilen. Die Analysen finden bei Heiz- und Kühlraten von 5 °C/min in evakuierten und versiegelten Quarztiegeln statt. Zum Vergleich erfolgt die Messung des nah-eutektischen, binären Werkstoffs Sn_{8,2}Zn. Gruppe A weist einen vermutlich ternären eutektischen Peak bei 190–194 °C auf. Die mittels dynamischer Differenzkalorimetrie gemessene Temperatur der eutektischen Reaktion von Sn mit 8,2 Massen-% Zn geht bei $197,0 \pm 0,2$ °C vorstatten. Bei Gruppe B ist dieser Ausschlag im Signal nicht zu beobachten. Zusätzlich tritt bei einigen Materialien aus Gruppe A (S1, S2, S3, S6 und S7) ein Auflösungs-peak zwischen 315 ± 3 °C und 358 ± 6 °C auf (siehe Abbildung 34). Bei den drei Ausnahmen S4, S8 und S11 beträgt das Verhältnis ω_{Zn}/ω_{Ni} $6,0 \pm 0,3$. Diese sind niedriger als bei den Gruppenmitgliedern. Die zweite Gruppe verfügt über einen Phasenänderungspeak im Bereich von 210 ± 9 °C bis 218 ± 2 °C. Die weiteren Peaks für das Lösen von intermetallischen Phasen zeigen nur geringe Intensitäten und sind bei 402–490 °C bzw. bei 532–580 °C zu finden. [38]

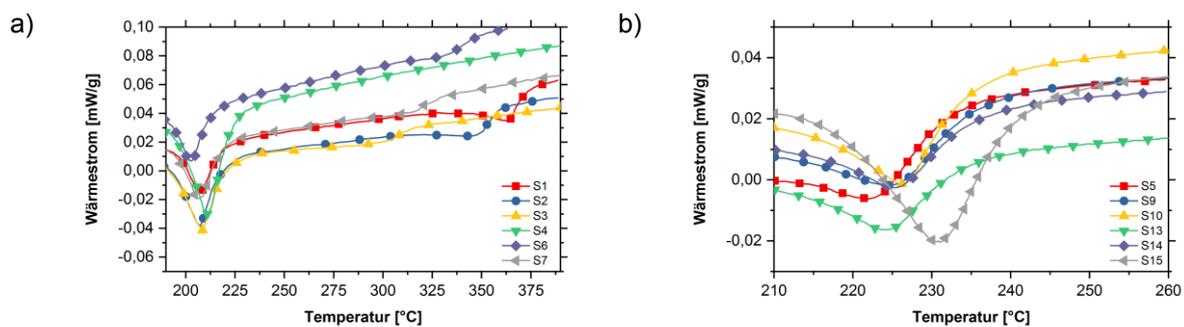


Abbildung 34: DSC-Kurven von Gruppe A (a) und Gruppe B (b) bei Heizraten von 5 °C/min; Probe S16 entspricht der binären Legierung SnZn_{8,2} [38]

Tabelle 15 stellt die charakteristischen Temperaturen einiger Sn-Basislegierungen für den Einsatz als Lotmaterial zusammen. Neben einigen Solidus- und Liquidustemperaturen sind mehrfach die eutektischen Temperaturen oder Schmelzpunkte angegeben. [7]

Tabelle 15: Schmelzpunkte ausgewählter, bleifreier Lotlegierungen [7]

Legierung	T_m [°C]	T_{Sol} [°C]	T_{Liq} [°C]	T_{Eut} [°C]	Quelle
Sn1Ag1Sb	–	222	232	–	[16]
Sn2,5Ag0,5Sb0,8Cu	210–216	–	217	–	[55, 56]
Sn2Ag	–	221	225	–	
Sn2Ag0,6Sb0,8Cu	210–216	–	–	–	
Sn6Zn2Ag0,8Cu	–	217	217	–	[16]
Sn8Zn2Ag0,8Cu	–	215	215	–	[16]
Sn3,5Ag	–	–	–	221	
Sn3,5Ag(< 6)Bi	–	211–221	212	–	[56]

Tabelle 15 (Fortsetzung)

Legierung	T _m [°C]	T _{sol} [°C]	T _{Liq} [°C]	T _{Eut} [°C]	Quelle
Sn1Zn3,5Ag	217	–	–	–	[57, 58]
Sn1Zn3,5Ag0,5Cu	216–217	–	–	–	[30, 57]
Sn3,6Ag1,5Cu	225	–	–	–	[16]
Sn4,7Ag1,7Cu	217	–	–	–	[31]
Sn4Ag	–	221	225	–	
Sn5Ag7Sb	–	–	230	–	[16]
Sn10Bi0,8Cu	–	185	217	–	[16]
Sn10Bi5Sb	–	193	232	–	[16]
Sn1Zn10Bi5Sb	–	–	–	–	
Sn2Ag7,5Bi0,5Cu	–	207	212	–	[59]
Sn0,75Cu	–	227	229	–	
Sn0,7Cu	–	–	–	227	
Sn0,2Ag0,8Sb2Cu	266–268	–	–	–	[55]
Sn3Cu	–	227	275	–	
Sn0,5Ag4Cu	–	216	222	–	[59–61]
Sn8,8In7,6Zn	181–187	–	–	–	
Sn2Mg	–	–	–	200	
Sn5Sb	–	234	240	–	
Sn8Zn4Sb	198–204	–	–	–	
Sn10In7Zn2Sb	181	–	–	–	[58]
Sn10In8Zn2Bi	175	–	–	–	[54]
Sn5In8Zn0,5Ag	187	–	–	–	[57]
Sn10In9Zn	178	–	–	–	[58]
Sn4,5In5,5Zn3,5Bi	185–188	–	–	–	
Sn6Zn6Bi	127	–	–	–	
Sn9Zn	–	–	–	198	
Sn5In9Zn	188	–	–	–	[54, 58]
Sn3,5Ag4Ti(Ce, Ga)		200,5*	224,5*	–	[62]
Sn3,5Ag4Ti(Ce, Ga)		217,8*	228,9**	–	[63]

*) Peaktemperatur, Heizrate: 5 K/min

**) Peaktemperatur, Heizrate: 10 K/min

Das thermische Verhalten spielt auch für Gleitlagerlegierungen eine wichtige Rolle, jedoch soll hier anders als bei Lotmaterialien nicht der gesamte Werkstoff verflüssigen, da dies zu einem Versagen führt. Vielmehr erweist sich das Schmelzen der Sn-Matrix für die Schmierung bei Notlauf als wesentlich. Dementsprechend fasst Tabelle 16 die Temperaturen des ersten Auftretens von liquiden Phasen und der vollständigen Erweichung von ausgewählten Sn-Sb-Cu-Werkstoffen zusammen. [64]

Tabelle 16: Schmelz- und Verflüssigungspunkte von Sn-Sb-Cu-Lagermetallen [64]

Gehalt an Element X [Massen-%]			Schmelzpunkt [°C]	komplette Verflüssigung [°C]
Sb	Cu	Sn		
7	6	Rest	240	400
7,5	3,5	Rest	241	254
8	8	Rest	240	422

2.5 Mechanische Eigenschaften

Die Festigkeit und Duktilität einer Lötverbindung ist entscheidend, da bei Bruch der leitende Kontakt verloren geht. Hierbei spielen sowohl die Leitfähigkeit für Strom als auch Wärme in Abhängigkeit vom jeweiligen Anwendungsgebiet eine große Rolle. Innerhalb der gefügten Bauteile treten Spannungen aufgrund unterschiedlicher thermischer Ausdehnungen auf. Des Weiteren kommt es zu äußeren mechanischen Einflüssen in Form von Druck-, Zug- oder Scherbeanspruchungen als auch durch Vibrationen. [7]

Durch Änderung des verwendeten Kühlmediums entstehen Gefüge unterschiedlicher Korngröße. Umso höher die Abkühlrate ist, desto feiner verteilt sind die β -Sn-Mischkristalle. Bei Lotlegierungen dient in erster Linie die Feinkornhärtung in Folge erhöhter Abkühlgeschwindigkeiten festigkeitssteigernd. Die höhere Dichte an Korngrenzen führt entsprechend der Hall-Petch-Beziehung (Gleichung (3) [36, 65]) zu Aufstauungen von Versetzungen und schließlich zur Härtezunahme. [21]

$$\sigma = \sigma_0 + \frac{k_y}{\sqrt{D_{KG}}} \quad (3)$$

σ Normalspannung [MPa]

σ_0 Normalspannung des Einkristalls [MPa]

k_y Hall-Petch-Konstante [MPa/m^{1/2}]

D_{KG} Korngröße [m]

Mechanische oder thermische Ermüdung tritt aufgrund der Belastungen bei teilweise erhöhten Temperaturen auf. Den Ursprung findet das Versagen meist in inhomogenen Mikrostrukturen. Demnach ist das Ziel, ein feines und gleichmäßiges Gefüge zu erzeugen und zu fixieren. Elemente hoher Löslichkeit im Mischkristall sind dafür bekannt, bei Temperaturanstieg nicht stabil zu sein. In der Folge breiten sich Risse im vergrößerten Bereich aus. [8]

Die tetragonal raumzentrierte Kristallstruktur des Zinns weist eine Anisotropie auf. Dementsprechend verhält sich auch die thermische Ausdehnung richtungsabhängig. In der Folge führen häufige Temperaturwechsel im Bereich von 30–75 °C zu plastischen

Deformationen und weiter zu Rissen entlang der Korngrenzen. Die thermische Ermüdung kann also ohne Einwirkung von äußeren Kräften erfolgen. [7]

Die Bildung von intermetallischen Phasen in der Zinnmatrix führt zu Degradierungen der Eigenschaften, sofern die IMCs (z.B. Ag_3Sn , Cu_6Sn_5) nicht entsprechend eingestellt sind. Unter einer korrosiven Atmosphäre lassen sich die Ausscheidungen auflösen und das entstehende Loch kann zur Rissinitiierung führen. Im schlimmsten Fall besteht die Möglichkeit des Bauteilversagens. [10]

Die sich aufgrund der geringen Löslichkeit von Silber in Zinn bildenden intermetallischen Phasen bedingen eine Resistenz gegen Kornvergrößerung. Durch Legieren von ternären Additiven zu $\text{Sn}_{3,5}\text{Ag}$ lassen sich die Beständigkeit gegen Kriechen und thermische Ermüdung weiter verbessern und der Schmelzpunkt gleichzeitig niedrig halten. Das Optimum ist hier durch Verwendung von Elementen zu erreichen, die keine Löslichkeit in Sn aufweisen, sich mit Ag jedoch in einen Mischkristall einfügen. Solche Metallbeimengungen wirken als Keime für gleichmäßig verteilte sowie kleine Ausscheidungen und diese schließlich als Gefügestabilisatoren. Ein guter Kandidat für die geforderten metallurgischen Eigenschaften ist Zink. Die Duktilität als auch die Bruchzähigkeit nehmen jedoch durch Zusatz von 1 Massen-% Zn aufgrund der ansteigenden Korngröße vor allem bei geringen Verformungsraten von 10^{-3} s^{-1} ab. [8, 30]

In Abbildung 35 sind die mechanischen Eigenschaften Zugfestigkeit (R_m), Dehngrenze ($R_{p0,2}$) und Dehnung (ϵ) dreier Sn-Ag-Zn-Legierungen mit ansteigenden Zn-Gehalten im Vergleich zur Sn-Ag, bestehend aus weichen und groben Zindendriten mit lamellarem Eutektikum aus Sn und Ag_3Sn , dargestellt. R_m zeigt einen Peak bei 1 Massen-% Zn mit einer Verbesserung um 48 %. $R_{p0,2}$ ist im Falle aller drei ternären Materialien höher als bei binärer eutektischer Zusammensetzung und auf einem ähnlichen Niveau. Die Dehnung sinkt ein wenig ab. [8]

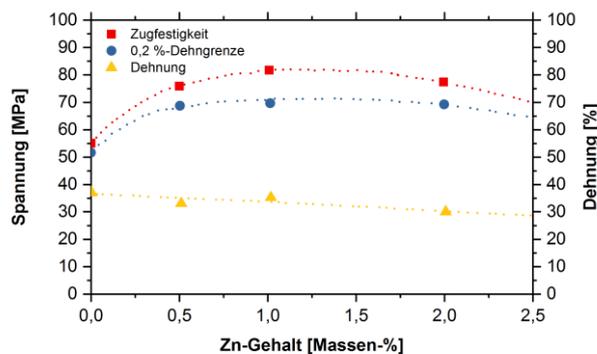


Abbildung 35: Mechanische Eigenschaften ausgewählter Sn-Ag-Zn-Materialien in Abhängigkeit vom Zinkanteil nach [8]

Eine Verbesserung der Dehnungseigenschaften erfolgt durch Verringerung der Korngröße infolge des Zulegierens von 0,5–1,0 Massen-% Kupfer. Das Verhalten der binären, ternären

und quartären Materialzusammensetzung ist in Abbildung 36 visualisiert. Im Bereich der plastischen Verformung ist die negative Steigung der Sn_{3,5}Ag viel stärker ausgeprägt als bei Sn_{3,5}Ag_{1,0}Zn_{0,5}Cu. Dieses Verhalten macht auf die vermehrte, lokale Einschnürung aufmerksam. Demnach verfügt die quartäre Legierung über eine höhere Bruchzähigkeit aufgrund der gleichmäßigeren Verformung. Bei darüber hinausreichenden Konzentrationen an Cu und Zn ist erneut mit Verschlechterungen der Verformungsfähigkeit zu rechnen, da sich Ag₃Sn-freie Zinndendriten in unmittelbarer Umgebung intermetallischer Ausscheidungen des Kupfers und Zinks bilden. [30]

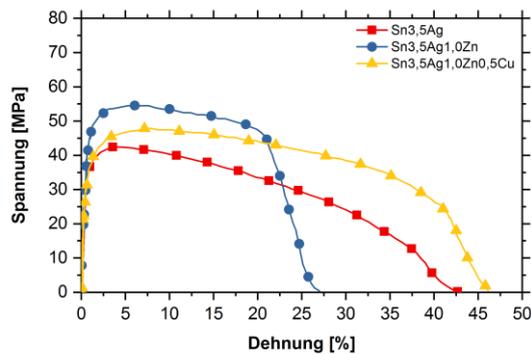


Abbildung 36: Spannungs-Dehnungskurven der Werkstoffe Sn_{3,5}Ag, Sn_{3,5}Ag_{1,0}Zn sowie Sn_{3,5}Ag_{1,0}Zn_{0,5}Cu an Rundproben (Durchmesser: 3 mm) bei Raumtemperatur und einer Dehnrates von 10⁻³ s⁻¹ nach [30]

Die Härte ist definiert als der Widerstand eines Materials gegen plastische Verformung. Es wird die Fläche des verbleibenden Eindrucks gemessen. Die Härte errechnet sich nach Gleichung (4). [32, 66]

$$HBW = k_{HBW} \cdot \frac{2 \cdot F}{\pi \cdot D^2 \cdot \left(1 - \sqrt{1 - \frac{d^2}{D^2}}\right)} \quad (4)$$

HBW..... Härte [HBW]

k_{HBW} Umrechnungskonstante [kgf/N] (= $\frac{1}{9,80665}$ = 0,102 kgf/N)

F..... Prüfkraft [N]

D Kugeldurchmesser [mm]

d..... mittlerer Eindruckdurchmesser [mm]

Einen stärkeren Beitrag zur Härtesteigerung als die Mischkristallverfestigung liefert die Ausscheidung von harten Partikeln. Im Falle von Sn-Ag-Materialien bedingen zu hohe Abkühlraten (Wasserabschreckung) eine Zwangslösung des Silbers im Mischkristall und die Bildung von Ag₃Sn wird unterdrückt. Die Dispersion von Ti-Phasen, im Speziellen der Ti₂Sn₃, ist von

der Erstarrungsgeschwindigkeit unabhängig, da die Partikel bereits im Flüssigen entstehen. Diese wirken als Keime für feine Körner, weshalb Ti-haltige Materialien über Feinkornhärtung verfestigen. Während hoher Auslagerungstemperaturen und -dauer bilden sich auch Ag_3Sn -Netzwerke, die zu einem Härteanstieg führen. Jedoch sind diese nicht über längere Zeit stabil und zerfallen unter Einbuße der Festigkeitserhöhung. [21]

Insgesamt sind für Sn0,7Cu-Legierungen höhere Härten als bei Sn1,0Ag-Materialien (vergleiche Abbildung 37) zu erwarten, da es sich bei ersteren um nah-eutektische und bei letzteren um untereutektische Werkstoffe handelt. [21]

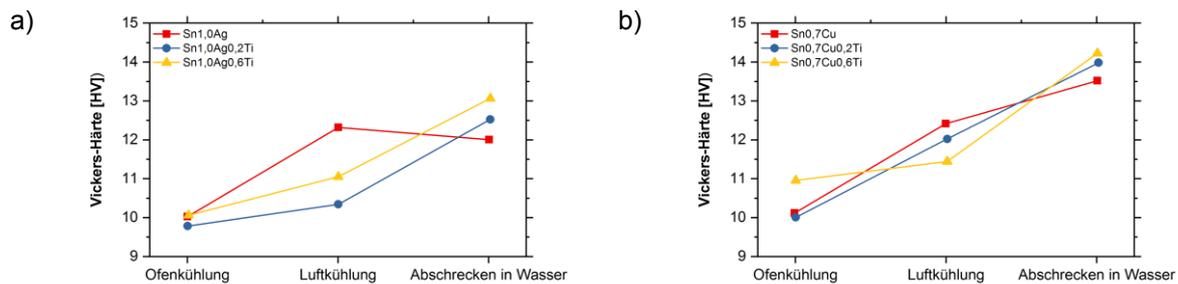


Abbildung 37: Ergebnisse der Mikrohärtmessungen für Sn-Ag-(Ti)- (a) und Sn-Cu-(Ti)-Materialien (b) in Abhängigkeit von der Kühlgeschwindigkeit nach [21]

Beim Vergleich der Legierungen Sn0,5Ag, Sn1,0Ag und Sn0,7Cu zeigen sich unterschiedliche Gefügeanteile an Eutektikum am Schliiff. Diese machen 7,3 %, 18,2 % sowie 42,4 % aus. Obwohl der Gehalt an eutektischen Phasen bei der Sn-Legierung mit 0,7 Massen-% Kupfer deutlich höher ist, erreicht die Mikrohärt niedrigere Werte, da bei den untereutektischen Sn-Ag-Werkstoffen die (Sn + Ag_3Sn)-Bereiche feiner und gleichmäßiger verteilt sind. Die Cu_6Sn_5 -IMCs wachsen aufgrund der geringeren Stabilität schneller als Ag_3Sn (siehe Abbildung 18). Dadurch ergibt sich bei erhöhten Temperaturen (200 °C) eine stärkere Härteabnahme für Sn-Cu als Sn-Ag, die auf die Mikrostrukturvergrößerung zurückzuführen ist. [67]

Die Zugfestigkeit von eutektischem Sn-Cu beläuft sich auf 17,8 MPa. Durch den Zusatz von 0,025–0,075 Massen-% Al nimmt diese zwar auf 13,0–16,6 MPa ab, bei der Dehnung ist hingegen aufgrund des gleichmäßigeren Gefüges ein Zuwachs zu verzeichnen (siehe Abbildung 38). [35]

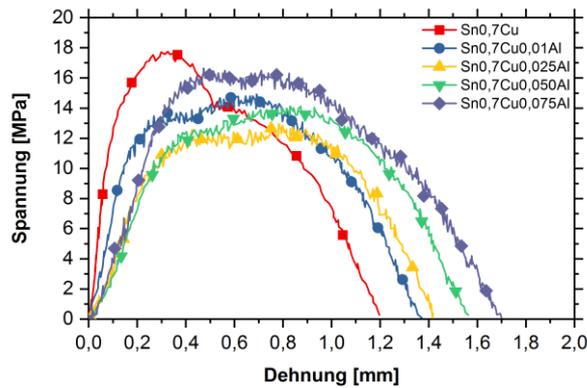


Abbildung 38: Zugkurven gemessen an Flachproben bei Dehnraten von 0,01 mm/s von eutektischen Sn-Cu-Legierungen inklusive Addition von 0,01–0,075 Massen-% Al [35]

Die Auswahl der gewünschten Erstarrungsrate (\dot{T}_{sol}) ermöglicht die Einstellung bestimmter physikalischer Eigenschaften in Abhängigkeit von der Feinkörnigkeit, da der Lamellenabstand der eutektischen Phasen mit zunehmender \dot{T}_{sol} geringer wird. Die Legierung Sn8,8Zn verfügt im Vergleich zu eutektischem Sn-Pb über eine höhere Mikrohärtigkeit und Zugfestigkeit. [53]

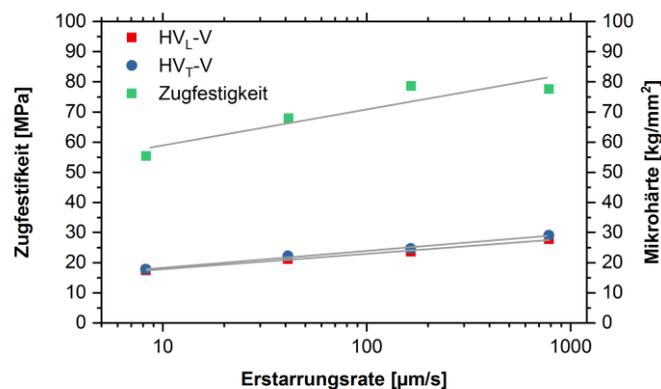


Abbildung 39: Einfluss der Erstarrungsrate auf die Mikrohärtigkeit in longitudinaler und transversaler Richtung sowie auf die Zugfestigkeit von Rundproben (Durchmesser: 2 mm) bei einer Dehnraten von 10^{-3} s^{-1} von Sn8,8Zn [53]

In Abhängigkeit des Bi-Zusatzes bei eutektischen Sn-Zn-Grundmaterialien verändern sich die mechanischen Eigenschaften Dehngrenze, Zugfestigkeit und Dehnung. R_m steigt von 50 MPa für Sn9Zn auf 90 MPa bei Sn8Zn8Bi an (vergleiche Abbildung 40 links). Auch $R_{p0,2}$ erhöht sich, während für die Dehnung eine Abnahme zu verzeichnen ist. Die Kennwerte sind dabei sensitiv auf die Geschwindigkeit der Formänderung (siehe Abbildung 40 rechts). [20, 34]

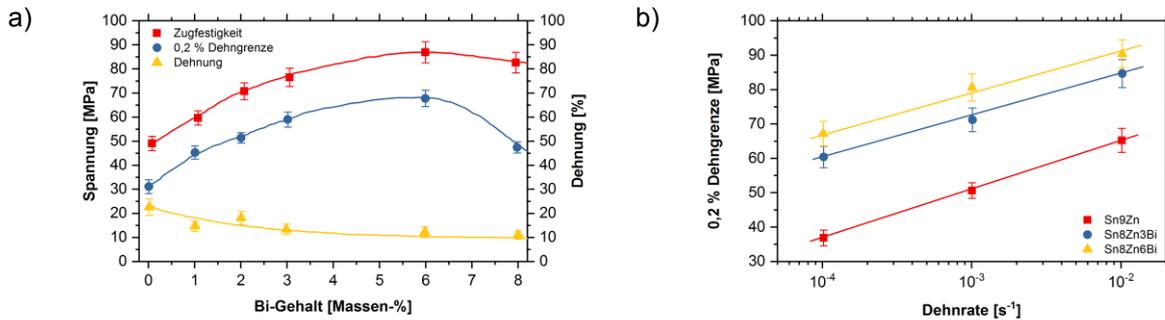


Abbildung 40: Einfluss des Bi-Anteils auf die mechanischen Kennwerte $R_{p0,2}$, R_m und ϵ (a) sowie Effekt der Verformungsgeschwindigkeit auf die 0,2 % Dehngrenze ausgewählter Legierungen (b) nach [20, 34]

Durch die Erhöhung des Bi-Anteils ändert sich die Bruchmorphologie von einem tiefen Grübchen bei duktilem Versagen hin zu ebeneren Oberflächen bei Sprödbbruch. Letzterer erfolgt entlang der groben Dendritenstämmen oder bei den langen Zinknadeln. Es lassen sich drei verschiedene Typen (siehe auch Abbildung 41) unterscheiden: [20]

- duktiler Bruch (Typ I): klassisch bei Metallen und eutektischen Legierungen mit großer Einschnürung und tiefen Grübchen,
- komplexes Bruchbild (Typ II): Mischform bei rasch erstarrten und daher feinen Gefügen sowie
- facettierter Bruch (Typ III): bei grob-dendritischer Mikrostruktur und Segregation spröder Partikel.

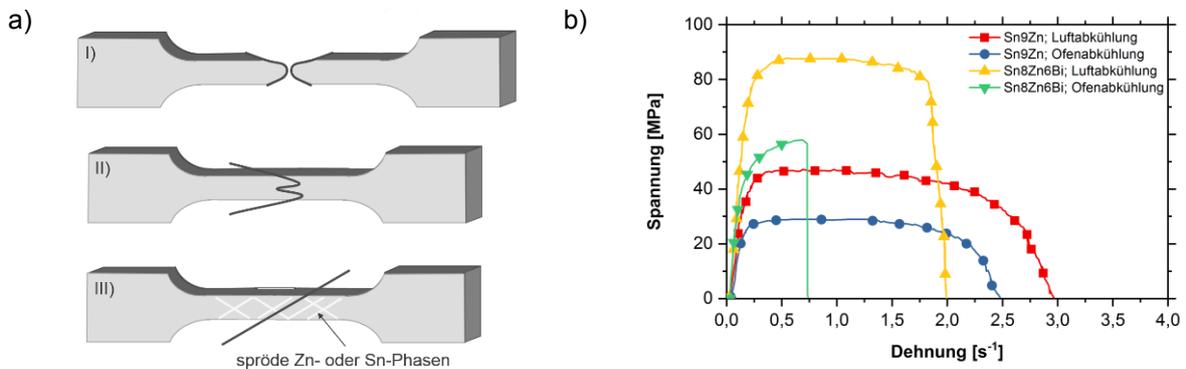


Abbildung 41: Schematische Darstellung der Bruchformen von Flachzugproben in Abhängigkeit des Bruchtyps (a) und Spannungs-Dehnungsgraphen für Sn9Zn und Sn8Zn6Bi bei rascher Luft- und langsamer Ofenabkühlung (b) nach [20]

Anstelle von Bi lässt sich auch In als ternäres Element in Sn-Zn-Legierungen verwenden. Das Spannungs-Dehnungsdiagramm in Abbildung 42 zeigt, dass bei 5 Massen-% Indium die Festigkeit und Dehnung abnehmen. Ein geringer Zusatz von 0,1 Massen-% Silber steigert hingegen die Bruchdehnung des Werkstoffs deutlich. Eine Erhöhung des Mikroelementgehalts bringt keine weitere Verbesserung, da bereits ab 0,5 Massen-% Ag das Abbinden von Zn in

intermetallischen Ag-Zn-Phasen erfolgt. Vielmehr ist bei diesem Anteil mit geringen Dehnungseinbußen zu rechnen, da die IMCs nicht als Erstarrungskeime zum Erreichen kleinerer Korngrößen wirksam sind. Die Beimengung von Kupfer in Höhe von 0,1 Massen-% zu Sn8Zn5In bedingt ähnliche Modifikationen wie Silber. Bei einer Konzentration von 1 Massen-% Cu nimmt die Duktilität im Vergleich zu 1 Massen-% Ag stärker ab. [30]

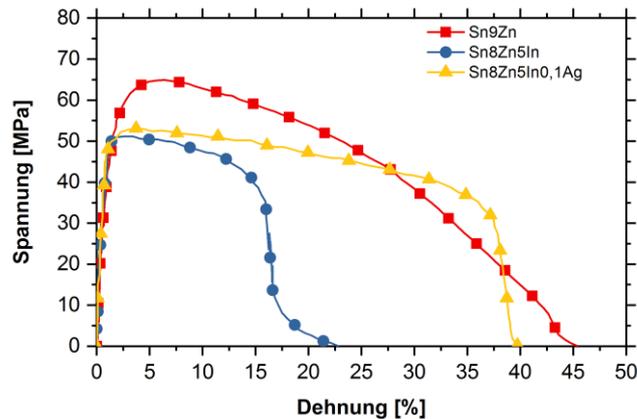


Abbildung 42: Spannungs-Dehnungsdiagramme der Legierungen Sn9Zn, Sn8Zn5In und Sn8Zn5In0,1Ag an Rundproben (Durchmesser: 3 mm) bei Raumtemperatur und einer Dehnrates von 10^{-3} s^{-1} nach [30]

Bei der Verwendung von Sn-Werkstoffen für Gleitlager kommt den Härten von Matrix und intermetallischen Phasen eine erhöhte Bedeutung zu. Die Auswahl von Weißmetallen als Lagerlegierung dient dem Kompromiss, mit einer geringeren Härte im Vergleich zu Cu- und Al-Legierungen auszukommen, um eine bessere Einbettbarkeit von Schmutzpartikeln und geringeren Verschleiß aufgrund der verbesserten Gleit- und Schmiereigenschaften zu erzielen. Die Brinell-Härten dreier Sn-Sb-Cu-Legierungen sind in Tabelle 17 angegeben. [64]

Tabelle 17: Härten von ausgewählten Sn-Sb-Cu-Lagermetallen [64]

Gehalt an Element X [Massen-%]			Härte [HB]
Sb	Cu	Sn	
7	6	Rest	26
7,5	3,5	Rest	24
8	8	Rest	27

Sowohl die Härte als auch die Festigkeit von Sn-basierten Gleitlagerwerkstoffen nehmen während des Betriebs aufgrund von erhöhten Temperaturen, Geschwindigkeiten und mechanischen Belastungen ab. Um das Leistungsvermögen von Sn-Sb-Cu-Legierungen zu verbessern, erfolgt die Zugabe von Mikrolegierungselementen, wie Cd, Ni, As, Pb, Al, Bi, Co oder Zn. Die genannten Elemente beeinflussen in erster Linie die Mikrostruktur. Während sich

die Mikrohärtigkeit im Falle einer Beimengung von Pb, Cu bzw. Zn verringert, wird die Materialeigenschaft mittels Ag gesteigert. Die Verschleißbeständigkeit sinkt beim Überschreiten eines Sb-Gehalts von 18 Massen-%. [12]

Ag-Gehalte von 0,1–1,0 Massen-% führen zu keiner wesentlichen Änderung der Mikrohärtigkeit von Matrix oder SnSb (vergleiche Abbildung 43 und Tabelle 18). Vielmehr sind bei 1,0 Massen-% die Minima feststellbar. Jedoch lassen sich bei 2,0 Massen-% Ag die Härtemaxima beider Phasen in den untersuchten Materialien messen. [12]

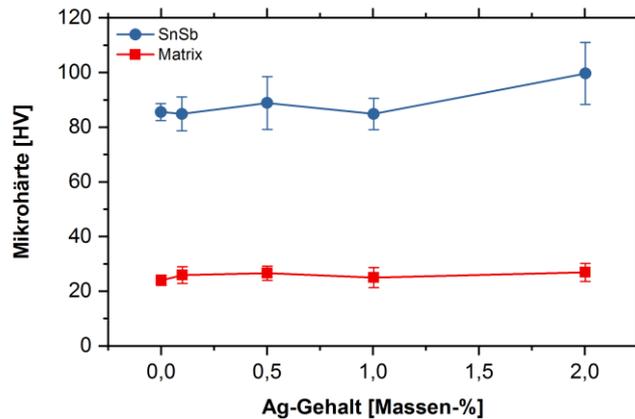


Abbildung 43: Verlauf der Mikrohärtigkeit von Matrix und intermetallischer SnSb-Phase in Abhängigkeit des Ag-Gehalts [12]

Tabelle 18: Mittelwerte der Mikrohärtigkeit einer Sn11Sb6Cu mit Ag-Gehalten von 0–2 Massen-% gemessen an der Sn-Matrix und den SnSb-Ausscheidungen [12]

Ag-Anteil [Massen-%]	Mikrohärtigkeit [HV]	
	Matrix	SnSb
0,0	24,05	85,77
0,1	26,06	84,96
0,5	26,60	90,73
1,0	25,11	85,08
2,0	27,41	96,64

Die Zugversuche bei Raumtemperatur finden an Rundproben statt. Abbildung 44 (links) zeigt den Anstieg der Duktilität durch das Legieren von Silber. Auch die Festigkeit und die Dehngrenze nehmen bei allen Varianten mit Ausnahme jener mit 0,1 Massen-% Ag zu. Abbildung 44 (rechts) veranschaulicht das Verhalten der Materialien in Abhängigkeit vom quartären Elementanteil. Ein Stagnieren der Kennwerte bei 2 Massen-% ist zu beobachten. Die Ergebnisse sind in Tabelle 19 dargestellt und die jeweiligen Druckfestigkeiten ergänzt. [12]

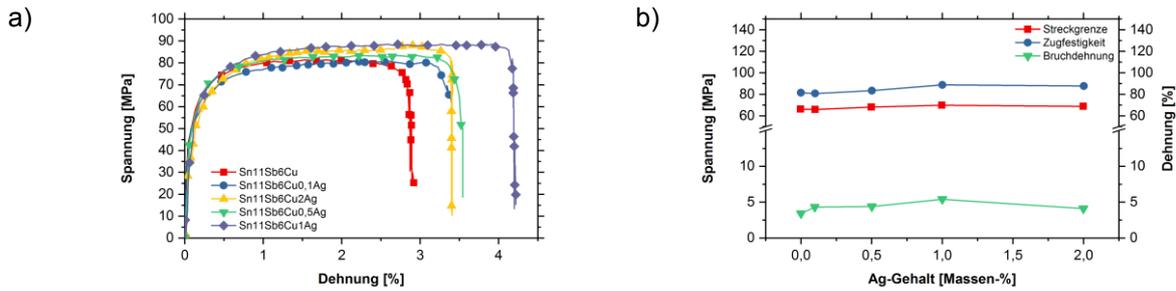


Abbildung 44: Spannungs-Dehnungsdiagramm an Rundproben (Durchmesser: 10 mm) (a) und Verläufe der mechanischen Eigenschaften (b) von Sn11Sb6Cu-Legierungen mit Ag-Gehalten von 0–2 Massen-% bei Raumtemperatur nach [12]

Tabelle 19: Mechanische Eigenschaften von Sn11Sb6Cu-Legierungen mit 0–2 Massen-% Ag bei Raumtemperatur [12]

Ag-Anteil [Massen-%]	Dehngrenze [MPa]	Zugfestigkeit [MPa]	Bruchdehnung [%]	Druckfestigkeit [MPa]
0,0	66,4	81,5	3,4	96,3
0,1	66,0	80,8	4,3	96,8
0,5	68,3	83,5	4,4	98,7
1,0	69,9	88,8	5,4	103,3
2,0	69,0	87,8	4,1	110,3

2.6 Benetzung und Grenzflächenreaktionen beim Löten

Das Fügen von Bauteilen mit Loten lässt sich auf die drei Schritte Schmelzen der verwendeten Legierung, Kontaktierung und Erstarrung sowie Altern des Lotes während des Einsatzes herunterbrechen. Einen großen Einfluss zeigen hier die physikalischen Phasenumwandlungen als auch die Reaktionen an den Kontaktflächen. Die entstehenden intermetallischen Bestandteile beeinflussen das Ergebnis in zweierlei Hinsicht. Einerseits ist die intermetallische Reaktionsschicht zwischen Substrat und Lot unabdingbar für die Verbindungsbildung und andererseits können die teilweise sehr spröden Ausscheidungen zu einem frühzeitigen Versagen führen. [23, 32]

Ein weiterer wichtiger Einflussfaktor für die Herstellung einer Verbindung ist die Benetzbarkeit des jeweiligen Substrates sowie des aufzulötenden Bauteils. Diese Materialeigenschaft lässt sich über den Kontaktwinkel (θ) ermitteln. Umso schlechter ein Material von einer Schmelze benetzt wird, desto höher ist θ , der in die Young-Dupré-Gleichung eingeht: [7, 68]

$$\gamma_{sg} = \gamma_{sl} + \gamma_{lg} \cdot \cos \theta \tag{5}$$

γ_{sg} Grenzflächenspannung zwischen Feststoff und Gas [N/m]

γ_{sl} Grenzflächenspannung zwischen Feststoff und Flüssigkeit [N/m]

γ_{fg} Grenzflächenspannung zwischen Flüssigkeit und Gas [N/m]

θ Kontaktwinkel [°]

Das Benetzungsverhalten ändert sich in Abhängigkeit von den vorliegenden Materialpaarungen (siehe Abbildung 45). So beeinflussen nicht nur Legierungselemente die jeweiligen Kontaktwinkel, sondern auch das verwendete Flussmittel, die angewendete Temperatur oder die Umgebungsatmosphäre wirken sich aus. Typische Fügetemperaturen liegen 20–40 °C über dem Schmelzpunkt des verwendeten Materials. Des Weiteren ist die Lötbarkeit an Luft unter Einsatz eines milden Flussmittels anzustreben. [7, 8, 16]

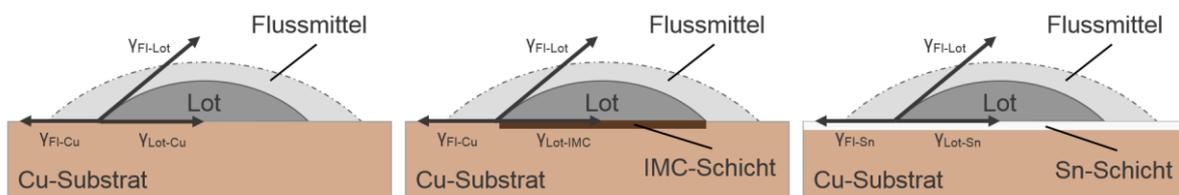


Abbildung 45: Benetzungssysteme in Abhängigkeit der Substratoberfläche; blankes Cu (links), intermetallische Reaktionsprodukte (mittig) und vorverzinnte Cu-Oberfläche (rechts) nach [16]

Die Young-Dupré-Gleichung variiert entsprechend der dargestellten Kombinationen in Abbildung 45 folgend: [16]

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{FI-Cu} - \gamma_{Lot-Cu}}{\gamma_{FI-Lot}} \quad (6)$$

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{FI-IMC} - \gamma_{Lot-IMC}}{\gamma_{FI-Lot}} \quad (7)$$

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{FI-Lot} - \gamma_{Lot-Sn}}{\gamma_{FI-Lot}} \quad (8)$$

θ Kontaktwinkel [°]

γ_{FI-Cu} Grenzflächenspannung zwischen Flussmittel und Kupfer [N/m]

γ_{Lot-Cu} Grenzflächenspannung zwischen flüssigem Lot und Kupfer [N/m]

γ_{FI-Lot} Grenzflächenspannung zwischen Flussmittel und flüssigem Lot [N/m]

γ_{FI-IMC} Grenzflächenspannung zwischen Flussmittel und IMCs [N/m]

$\gamma_{Lot-IMC}$ Grenzflächenspannung zwischen flüssigem Lot und IMCs [N/m]

γ_{FI-Sn} Grenzflächenspannung zwischen Flussmittel und Sn-Schicht [N/m]

γ_{Lot-Sn} Grenzflächenspannung zwischen flüssigem Lot und Sn-Schicht [N/m]

Die Oberflächenspannung ist gleichzeitig die Triebkraft für die Ausbreitung des flüssigen Materials. Dabei ändern sich die Benetzungswinkel und Größe der ausgebreiteten Fläche mit der Zeit und der Temperatur. Zusätzlich kommt es zu chemischen Reaktionen und damit zur Bildung von Grenzflächenprodukten. Für einen kleineren Kontaktwinkel erweist sich die Erhöhung von $\cos \theta$ als notwendig. Laut Gibbs'scher Adsorption (vergleiche Gleichung (9)) erfolgt eine Verringerung der Grenzflächenenergie, sofern gelöste Stoffe an der Berührungsstelle segregieren. [16]

$$\frac{d\gamma}{k_B \cdot T} = - \sum_i \Gamma_i \cdot d \ln(\alpha_i \cdot x_i) \quad (9)$$

- γ Grenzflächenspannung [N/m]
 k_B Boltzmann-Konstante [J/K] (= $1,381 \cdot 10^{-23}$ J/K)
 T Temperatur [K]
 Γ_i Grenzflächenkonzentration [mol/m²]
 α_i Aktivitätskoeffizient im Gesamtvolumen [-]
 x_i Atomkonzentration [mol/mol]

Weitere Varianten zur Grenzflächenmodifikation sind chemische Reaktionen unter Bildung intermetallischer Phasen (siehe Gleichung (7)) oder die Veränderung durch Aufbringen einer Beschichtung, wie z.B. Zinn (Gleichung (8)). Im ersten Fall bestehen die Möglichkeiten, dass die resultierende IMC-Schicht besser oder schlechter benetzbar ist. Sofern $\gamma_{\text{Lot-IMC}}$ größer als $\gamma_{\text{Lot-Cu}}$ wird, kann es auch zur Entnetzung kommen. Ein Negativbeispiel hierfür sind Sb-haltige Zinnlote, da sich nach kurzer Zeit Cu-Sb-IMCs mit dem Substrat bilden. Abhilfe verschafft in solchen Fällen das Vernickeln des Feststoffs. Das Verzinnen der Oberfläche sorgt für eine kleine $\gamma_{\text{Lot-Sn}}$, da das Cu-Substrat trotz Reinigung Oxide aufweist. Ähnliche Probleme sind durch die Oxidation des Sn möglich. Zur Entfernung der Sauerstoffverbindungen erfolgt der Einsatz von Flussmitteln. Im Fall von ZnCl_2 kommt es infolge der Reaktion mit Sn zur Bildung von SnCl_2 , das auf Stählen von Fe zu Sn reduziert wird. Schließlich verteilt sich die Flüssigphase über einen weiten Bereich. Auch in diesem Fall ist die Verbesserung durch die Bildung intermetallischer Phasen, genauer der Cu_3Sn und Cu_5Sn_6 , begründet. Somit erscheint das Aufbringen gezielter IMC-Lagen auf das Substrat als vielversprechender Ansatz zur Verbesserung der Verbindungsbildung. [16]

Bei Benetzungstests kommen Sn-Legierungszyylinder auf Cu-Streifen zum Einsatz. Anfänglich erfolgt der Auftrag des gewünschten Flussmittels. Nach Platzierung der Proben lassen sich erneut ein paar Tropfen des Flussmittels zufügen. Der gesamte Versuchskomplex ist vorsichtig auf einem vorgewärmten Cu-Block im Ofen zu platzieren. Nach einer Wartezeit von 4 min geschieht der Transport der Probe auf einen Al-Block bei Raumtemperatur. Die Winkel werden

an geschnittenen, eingebetteten und metallographisch präparierten Teilstücken mittels Lichtmikroskop bestimmt. [16]

Die Auswirkungen ternärer Elemente auf den Kontaktwinkel bei Sn_{3,5}Ag sind in Tabelle 20 zusammengefasst. Es kommen zwei unterschiedliche Flussmittel zum Einsatz: 20 % Harz in Isopropanol und ein mild aktiviertes Flussmittel auf Harzbasis (Kester Nr. 197). Die Abnahmen des Winkels, die sich mittels Bi-, In- oder Sb-Zusatz erreichen lassen, liegen innerhalb des Streubereiches der Messungen. Die Erhöhung des Wismutanteils auf 5 Massen-% bringt eher eine Verbesserung hinsichtlich der Korrosionsbeständigkeit als der Benetzung mit sich. [16]

Tabelle 20: Einfluss der Legierungszusätze auf den Benetzungswinkel der eutektischen Legierung Sn_{3,5}Ag bei 250 °C unter Verwendung zweier Flussmittel [16]

Flussmittel	Kester Nr. 197	20 % Harz in Isopropanol
Legierung	Benetzungswinkel [°]	
Sn _{3,5} Ag	38	45
Sn _{3,5} Ag1Sb	35	35
Sn _{3,5} Ag1Bi	31	42
Sn _{3,5} Ag5Bi	28	38
Sn _{3,5} Ag1Cu	36	44
Sn _{3,5} Ag1In	35	39

Benetzungsversuche lassen sich auch an verdrehten Cu-Drähten durchführen. Nach einer Reinigung mit wässriger Salpetersäure (30 Vol.-%) sowie Spülen mit Wasser, Aceton und Methanol erfolgt die Trocknung an Luft. Für die bessere Benetzung findet ein Flussmittel auf Basis von Zinkchlorid Anwendung. Das Drahtbündel wird nach Erwärmung der Versuchslegierung Sn_{4,7}Ag_{1,7}Cu auf 250 °C in diese getaucht. Das vorliegende System kühlt anschließend an Luft ab. Im Querschliff sind die intermetallischen Verbindungsschichten (vergleiche Abbildung 46) sichtbar. Innerhalb des Lotes entstehen grobe Ausscheidungen von Ag₃Sn sowie Cu₆Sn₅ aufgrund der langsamen Erstarrung. Im Vergleich zu einer Probe ohne Flussmittelverwendung erweist sich die Benetzung als besser. [31]

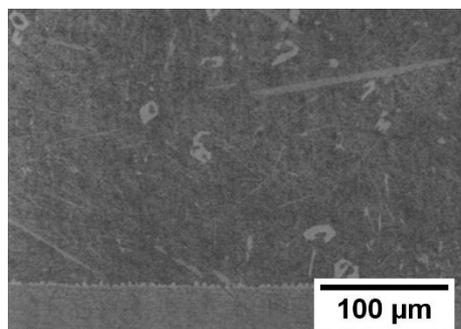


Abbildung 46: Lichtmikroskopische Aufnahme des Querschliffs eines in die Legierung Sn_{4,7}Ag_{1,7}Cu getauchten und erstarrten Cu-Drahtes (im Bild unten) mit dünner intermetallischer Verbindungsschicht nach [31]

Beim Benetzungstest an Luft mit Zn-haltigen Materialien empfiehlt sich die Entfernung der Krätze vor dem Eintauchen der Cu-Drähte. Als Kriterium wird die Benetzungskraft, die sich in 2 s erreichen lässt, herangezogen. Abbildung 47 (links) stellt die Kraft-Zeit-Verläufe der Flussmittel Lonco NF300 (wasserlöslich, organisch aktiviert; OA), Alpha 100 (nicht aktiviert, wässrig-weißes Harz; WWR), Alpha 611-TO (mild aktiviertes Harz; RMA) als auch Multicore X33-04 (halogenfrei, „no-clean“; NC) dar. Das Eintauchen der gefluxten Drähte erfolgt mit einer Geschwindigkeit von 20 mm/s. Die Kupferstücke verbleiben 10 s in der Schmelze bei 245 °C. Der Vergleich der Sn-Legierungen zeigt, dass die binäre Sn-Zn-Legierung schlechter benetzt als das Pb-haltige Material. Verbesserungen lassen sich wiederum durch Zusatz von ternären Elementen erreichen. Die Beimengung von 0,1 Massen-% Al führt zu besseren Benetzungseigenschaften, da die Oxidation von Zink vermindert wird. [25, 54]

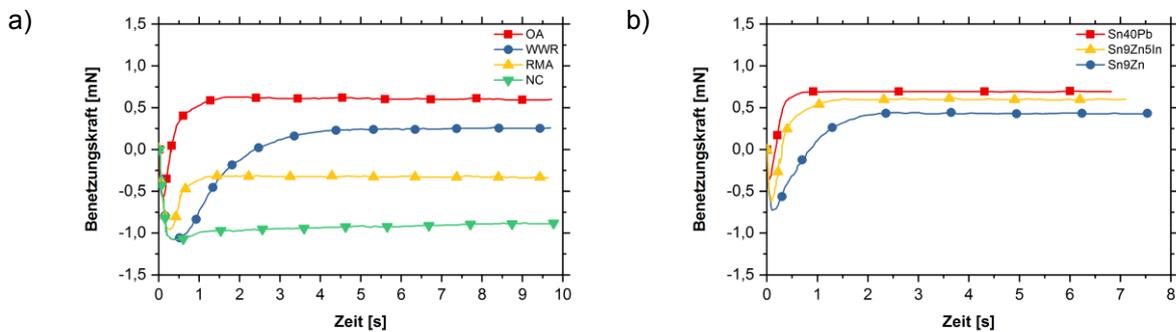


Abbildung 47: Benetzungskurven von Cu-Drähten an Luft bei 245 °C in Sn9Zn5In bei Verwendung diverser Flussmittel (a) bzw. in diversen Sn-Legierungen bei Einsatz von einem wasserlöslichen, organisch aktivierten Flussmittel (b) nach [54]

Die Beimengung von 1 Massen-% Zn zu Sn10Bi5Sb bedingt einen größeren Kontaktwinkel bei 265 °C. Dieser nimmt jedoch bei 340 °C entscheidend ab. Dieses wechselnde Verhalten lässt sich anhand der vermehrten Oxidation bei Anwesenheit von Zn erklären, wohingegen die chemische Reaktion der IMC-Bildung bei höheren Temperaturen rascher abläuft. Bei Ag-haltigen Legierungen ist kein Einfluss des Nebenelements auf den Kontaktwinkel bemerkbar. Einige Beispiele sind in Tabelle 21 angeführt. In jedem Fall sind Temperaturen von 340 °C für die Verbindung von elektronischen Komponenten zumeist nicht zulässig. [16]

Tabelle 21: Einfluss der Versuchstemperatur auf den Benetzungswinkel diverser Legierungen unter Verwendung des Flussmittels Kester Nr. 197 [16]

Versuchstemperatur [°C]	250	295	340
Legierung	Benetzungswinkel [°]		
Sn37Pb	–	–	14
Sn10Bi5Sb	39	–	48
Sn10Bi5Sb1Zn	50	42	29
Sn10Bi0,8Cu	32	–	42
Sn10Bi0,8Cu1Zn	33	38	27

Tabelle 21 (Fortsetzung)

Versuchstemperatur [°C]	250	295	340
Legierung	Benetzungswinkel [°]		
Sn4Ag7Sb	35	–	39
Sn4Ag7Sb1Zn	48	46	36
Sn1Ag1Sb	38	–	43
Sn1Ag1Sb1Zn	41	41	42
Sn2Ag0,8Cu6Zn	77	67	62
Sn2Ag0,8Cu8Zn	86	70	52

Das Löten begrenzt sich nicht auf metallische Bauteile. Vielfach sind bei Metall-Keramik-Verbindungen höhere Festigkeiten und thermische Stabilitäten gefordert, als mittels Kleben erreichbar ist. Das Benetzungsverhalten von Schmelzen auf keramischen Substraten lässt sich durch Zusatz von Legierungselementen stark beeinflussen. Der notwendige Gehalt für Modifikationen hängt von der Art des Additivs ab. Im ersten Fall verbleibt das zugesetzte Metall in Lösung und verändert dadurch die Grenzflächenenergie. Im Gegensatz dazu entsteht bei der zweiten Kategorie eine dünne Reaktionsschicht an der Grenzfläche. Folglich ist die Benetzung des Produkts relevant. Reaktive Elemente werden Aktivmetalle genannt. Ein typischer Vertreter ist Titan. Bereits geringste Ti-Konzentrationen führen zu Reaktionen mit den Oxiden, Nitriden oder Karbiden des Substrats. Beim Aktivlöten entstehen an der Grenzfläche Ti_6Sn_5 -Schichten. Teilweise erfolgt ein Austausch der Ti-Atome durch Seltene Erden. Die SE-Additive führen zu einer Verringerung der Energie durch Freiwerden von Bildungsenthalpie bei der Metallothermie des Ti. Da Al-Substrate an Luft sofort eine mehrere Nanometer dicke Oxidlage aufweisen, entspricht das Benetzungsverhalten jenem der Keramiken. Hier kommt es an der Zwischenschicht zur Bildung von Al_3Ti . Vorteilhaft wirkt auch die sehr geringe Löslichkeit von Titan in Sn-Ag- bzw. Sn-Cu-Legierungen, weil somit geringe Beimengungen weder die Aktivität der Komponenten noch die Stabilität der Reaktionsschicht zwischen Lot und Substrat beeinflussen. Weitere Metalle dieses Typs sind Chrom, Hafnium, Niob und Vanadium. [21, 68, 69]

Die Zuverlässigkeit einer Lötverbindung, im Sinne von Lebensdauer und Instandhaltung, hängt vielfach von der Bildung und dem Wachstum der spröden Phasen an der Grenzschicht ab. Nach der Benetzung eines Substrats mit einer Flüssigphase erfolgt die Erstarrung an Keimen. Dabei lassen sich drei Typen (vergleiche Abbildung 48) unterscheiden: [34, 51]

- homogene Keimbildung (1),
- heterogene Keimbildung an ebenen Oberflächen (2a) oder an Defekten (2b) sowie
- heterogene Keimbildung an anderen Phasen (3), wie z.B. IMCs, Verunreinigungen oder Oxiden.

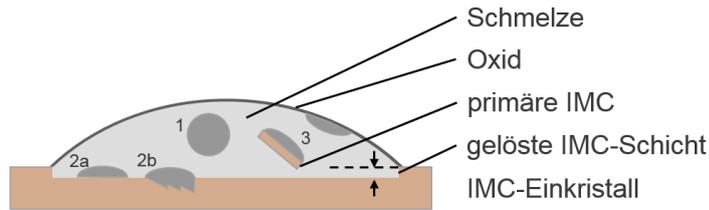


Abbildung 48: Schema der möglichen Erstarrungsmechanismen innerhalb eines Zinntropfens nach [51]

Ein Teil der intermetallischen Grenzschichtphasen geht bei Kontakt mit der Zinnschmelze in Lösung. Unter der Voraussetzung, dass Sn durch die IMC-Schale wandert und mit dem Substrat (meist Cu) an dessen Grenzfläche reagiert, geschieht das Wachstum der Zwischenschicht. Folglich gelten die Zusammenhänge (12)–(15) unter den Nebenbedingungen (10) und (11). Zusätzlich errechnet sich die Diffusivität entsprechend der Gleichung (16). [32, 51]

$$c_{Sn} = c_0 \text{ bei } x = 0 \tag{10}$$

$$c_{Sn} = c_{\delta} \text{ bei } x = -\delta \tag{11}$$

$$\left(c_{\delta} + \frac{v_{Sn} \cdot N_A}{V_{IMC}} \right) \cdot d\delta = D_{Sn} \cdot \frac{c_0 - c_{\delta}}{\delta} \cdot dt \tag{12}$$

$$\frac{d\vartheta}{dt} = \frac{k}{2 \cdot \delta} \tag{13}$$

$$k = \frac{2 \cdot D_{Sn} \cdot (c_0 - c_{\delta})}{c_{\delta} + \frac{v_{Sn} \cdot N_A}{V_{IMC}}} \tag{14}$$

$$\delta - \delta_0 = \sqrt{k \cdot t} \tag{15}$$

$$D_{Sn} = D_{Sn,0} \cdot e^{\frac{-Q}{k_B \cdot T}} \tag{16}$$

- c_{Sn} Sn-Konzentration an der aktuellen Position [mol/m³]
- c_0 Sn-Konzentration an der Position $x = 0$ [mol/m³]
- c_{δ} Sn-Konzentration an der Position $x = -\delta$ [mol/m³]
- v_{Sn} stöchiometrischer Koeffizient von Sn [-]
- N_A Avogadro-Zahl [1/mol] (= $6,022 \cdot 10^{23}$ mol⁻¹)
- V_{IMC} molares Volumen der intermetallischen Phase [m³/mol]
- δ aktuelle Schichtdicke [m]
- D_{Sn} Diffusivität von Zinn [m²/s]
- t Zeit [s]

- k..... Reaktionskonstante [m²/s]
- D_{sn, 0} Diffusivität von Zinn unter Standardbedingungen [m²/s]
- Q Aktivierungsenergie [J]
- k_B..... Boltzmann-Konstante [J/K] (= 1,381 · 10⁻²³ J/K)
- T..... Temperatur [K]

Das Wachstum der Cu-haltigen intermetallischen Schichten erfolgt linear mit t^{1/2}. Das Anlassen bei 150 °C entspricht einer homologen Temperatur (T_h) von 0,85 bei Sn-Ag-Materialien, während sich dies bereits auf eine T_h von 0,9 für Sn-Pb beläuft. Demnach weisen erstere eine langsamere Sn-Diffusion auf, wodurch die Cu₃Sn-Schicht am Substrat schneller wächst als jene des Cu₆Sn₅ auf der Lotseite. [32]

$$T_h = \frac{T}{T_m} \tag{17}$$

- T_h homologe Temperatur [-]
- T_m..... Schmelzpunkt [°C]

Tabelle 22 fasst die Aktivierungsenergien und Diffusionskonstanten einiger Sn-Materialien zusammen. [32]

Tabelle 22: Aktivierungsenergien und Diffusionskonstanten des intermetallischen Schichtwachstums von Zinn und Sn_{3,5}Ag auf verschiedenen Substraten [32]

Lot	Substrat	Aktivierungsenergie Q [kJ/mol]	Diffusionskonstante D ₀ [µm ² /s]
100Sn	plattiertes Ni	8,37 ± 0,42	0,43
100Sn	gewalztes Cu-Blech	6,49 ± 0,17	1,5
100Sn	plattiertes Cu	8,37 ± 0,13	3,4
Sn _{3,5} Ag	plattiertes Ni	11,68 ± 0,42	2,22
Sn-3,5Ag	gewalztes Cu-Blech	9,76 ± 0,29	5,3
Sn-3,5Ag	plattiertes Cu	13,94 ± 0,29	37,3

Das System Sn-Cu ist hinsichtlich des Fügens von Bauteilen am entscheidendsten, da die meisten Lotmaterialien das niedrighschmelzende Zinn enthalten. Andererseits kommen bei elektrischen und elektronischen Komponenten vermehrt Cu-Werkstoffe aufgrund ihrer guten elektrischen und Wärmeleitfähigkeit zum Einsatz. Kontaktschichten aus Nickel oder Palladium spielen eine untergeordnete Rolle. Direkt am Kupfer entsteht die Phase Cu₃Sn (ε) und darüber Cu₅Sn₆ (η), gefolgt vom Sn-Medium. Erstere zeigt hauptsächlich kolumnaren Charakter, wobei letztere größtenteils globulitisch ist. Während sich für die Bildung der ε-Phase eine erhöhte Temperatur als nötig erweist, wachsen die η-Kristalle bevorzugt bei einer geringen T. [23, 32]

Die Schichtdicke hängt von der Zeit sowie der Temperatur ab und folgt einem parabolischen Diffusionsgesetz: [32]

$$\delta = K \cdot \sqrt{t} \tag{18}$$

$$K = K_0 \cdot e^{\left(\frac{-Q}{R \cdot T}\right)} \tag{19}$$

- δ..... Schichtdicke [nm]
- K Wachstumskonstante [nm/s^{1/2}]
- t..... Zeit [s]
- K₀..... Wachstumskonstante bei Referenztemperatur [nm/s^{1/2}]
- Q Aktivierungsenergie [J/mol]
- R Gaskonstante [J/(mol·K)] (= 8,3145 J/(mol·K))

Die Wachstumskonstanten einiger IMCs sowie die Aktivierungsenergien für die Diffusion einiger Elemente in Zinn sind in Tabelle 23 und Tabelle 24 dargestellt. [32]

Tabelle 23: Wachstumskonstanten intermetallischer Schichten bei diversen Temperaturen [32]

Temperatur	20°C	100°C	135°C
Metallkombination	Wachstumskonstante [nm/ s ^{1/2}]		
Sn-Ag	0,08	17–35	–
Sn-Ni	0,08	1,0	5,0
Sn-Cu	0,26	1,4	3,8

Tabelle 24: Aktivierungsenergien für die Diffusion von Elementen in Zinn (ohne Angabe der Temperaturbereiche) [70]

Aktivierungsenergie des gelösten Elements X [kJ/mol]									
Ag	Au	Cd	Co	Cu	Hg	Sb	Sn	Ti	Zn
64,0	60,2	116,7	92,0	33,1	109,2	122,2	105,4	61,5	49,4

Die Aktivierungsenergie der Cu₃Sn-Schicht beträgt rund 58 kJ/mol, während sich jene der gesamten Multilage auf 21 kJ/mol verringert. Die Unterschiede bei der Verwendung anderer Materialien resultieren aus den abweichenden Diffusionsraten des Zinns im jeweiligen Lot (siehe Tabelle 25). [32]

Tabelle 25: Scheinbare Aktivierungsenergien der Cu-Sn-IMC-Schicht bei verschiedenen Lotten [71]

Aktivierungsenergie des gewählten Lots [kJ/mol]				
63Sn37Pb	Sn4,0Ag0,5Cu	Sn2,5Ag1,0Bi0,5Cu	Sn0,75Cu	Sn3,5Ag
48	33	68	50	31

Bei Ag-Sn-Legierungen segregiert hingegen die Ag_3Sn -Phase. Diese bildet bevorzugt nadelartige Formen und kann in Abhängigkeit vom relativen Gehalt zur Fügestellenbreite und vom Materialvolumen eine Schädigung in Form von Bruch bedingen. Die Verwendung von Nickel als Diffusionsbarriere zwischen Zinn und Kupfer resultiert aus der raschen Verbindungsschichtbildung bei niedrigen Temperaturen als auch der geringen Wachstumsrate bei erhöhtem thermischem Einfluss. Letztere erreicht bei 170 °C lediglich $5\text{ nm/s}^{1/2}$, während die Schichtzunahme bei Cu mit $10\text{ nm/s}^{1/2}$ voranschreitet. [32]

Das Verbindungsvermögen von Sn-Zn-Werkstoffen sinkt durch die Ausbildung spröder IMCs von Zink mit dem Kupfersubstrat und durch den starken Verschleiß vom an Legierungselementen verarmten Sn bei Temperaturanstieg. Aufgrund der hohen Reaktivität von Zn bildet sich an der Grenzfläche zuerst eine dicke intermetallische Cu_5Zn_8 -Schicht. Darunter liegt direkt am Cu-Substrat ein CuZn-Layer. Durch die erhöhten Temperaturen diffundiert ständig Zink durch die Zinnmatrix an die Grenzfläche. Nachdem das Zn aufgebraucht ist, kommt es zur Wanderung von Sn in Richtung des Substrats und folglich zur Entstehung von Cu_6Sn_5 . An der Gegenseite bleiben sogenannte Kirkendall-Fehlstellen (siehe Abbildung 49) übrig. Diese Lücken lassen eine Rissinitiation zu und führen unweigerlich zur Verschlechterung der Fügestelle. [25, 32, 34]

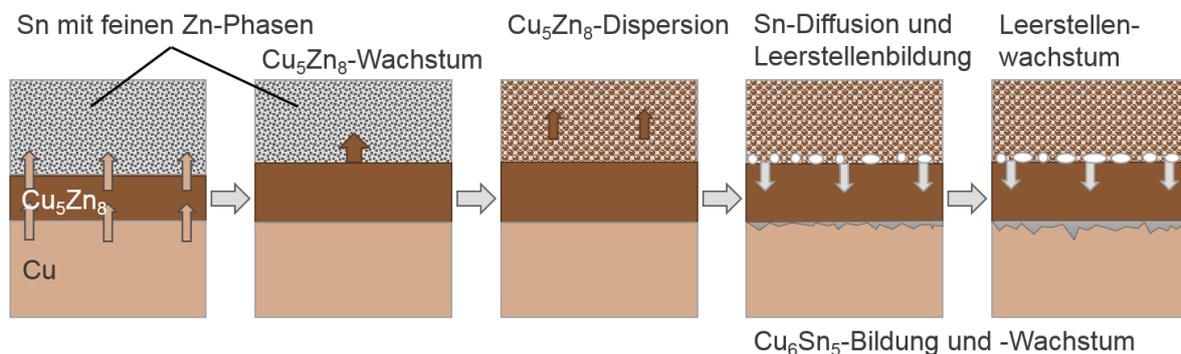


Abbildung 49: Schematische Darstellung der Grenzflächenreaktionen, Diffusionspfade und Bildung intermetallischer Schichten bei erhöhten Temperaturen zwischen Sn-Zn-Loten und Cu-Substraten nach [34]

Durch Erwärmung von Sn-Zn-Cu-(Al)- oder Sn-Zn-Ni-(Al)-Legierungen auf $230\text{--}240\text{ °C}$ und Verwendung von einem Flussmittel lässt sich eine Verbindung zu einem durch verdünnte NaOH gereinigten, sauerstofffreien Kupferplättchen herstellen. Eine Wärmebehandlung über 100 h bei 120 °C führt zu Veränderungen der Grenzschichtdicke zwischen Sn-Werkstoff und Cu-Substrat. Die Zwischenlage der angelassenen Proben besteht hauptsächlich aus Cu_5Zn_8 . Bei Cu- bzw. Ni-Additivkonzentrationen von $< 0,1\text{ Massen-\%}$ kommt es zu einem starken Anwachsen der Schicht (siehe Abbildung 50). Eine deutliche Steigerung des ternären Legierungselements bedingt geringere Ausdehnungen der IMC-Reaktionszone. Insgesamt wirken $2,6\text{ Massen-\% Ni}$ als stärkeres Einfangmittel als $2,8\text{ Massen-\% Cu}$. [37]

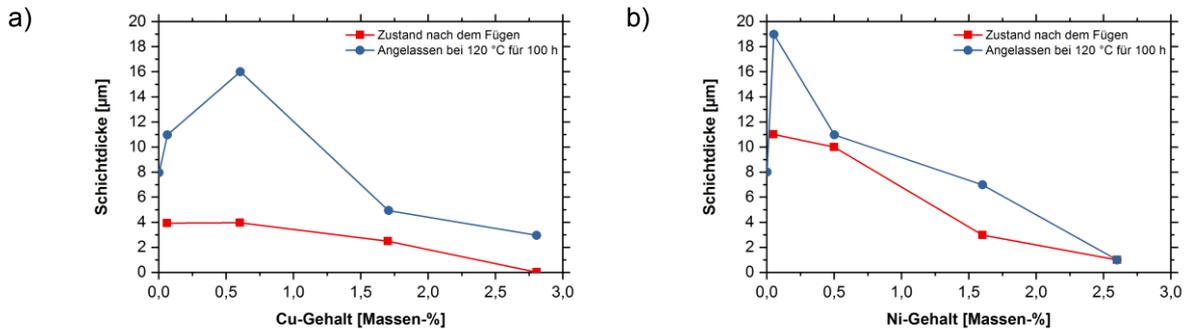


Abbildung 50: Dicke der intermetallischen Cu_5Zn_8 -Grenzschicht nach Anlassen bei 120 °C über 500 h in Abhängigkeit von der Konzentration an Cu (a) und Ni (b) nach [37]

Abbildung 51 zeigt schematisch, dass es auch bei höheren Gehalten von Cu und Ni zur Zinkdiffusion kommt, da die Präzipitate zu groß (30–100 μm) und dadurch zu ungleichmäßig verteilt sind, um Zn einzufangen. Etwa durch Gaszerstäubung besteht die Möglichkeit, kleinere Partikel und damit weniger Diffusionspfade für Zn zu erreichen. In der Folge kommt es zur Bildung einer Cu_6Sn_5 -Grenzschicht anstelle von Cu_5Zn_8 . [25]

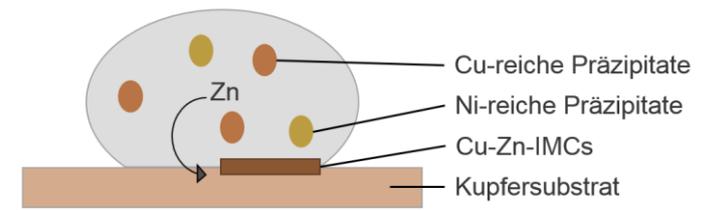


Abbildung 51: Schematische Darstellung der Additivaufgaben innerhalb der Fügestelle nach [25]

In Abbildung 52 sind die Verläufe der Grenzschichtdicke von Sn-Zn-Ni-Cu-(Al)-Werkstoffen in Abhängigkeit von Zeit und Elementkonzentrationen dargestellt. Für alle Materialien ergibt sich ein linearer Zuwachs mit $t^{1/2}$. Nach 500 h weisen die Werkstoffe mit höheren Cu- und Ni-Konzentrationen dünnere IMC-Lagen auf. In dieser Darstellung führen auch schon geringe Beimengungen von 0,1 Massen-% zu einer Abnahme. [25]

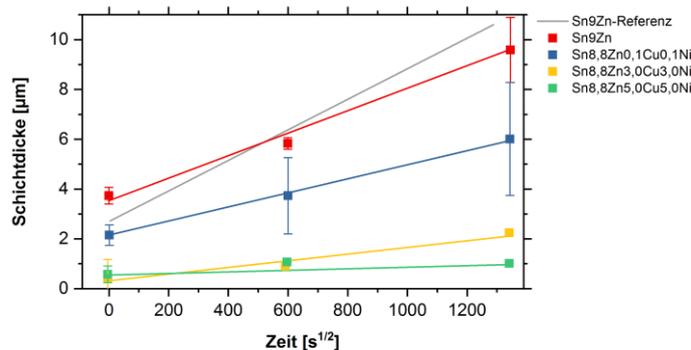


Abbildung 52: Verlauf der Grenzschichtdicke während der Wärmebehandlung bei 120 °C für bis zu 500 h in Abhängigkeit von der Legierungszusammensetzung [25]

3 Experimentelle Untersuchungen

Basierend auf einer statistischen Versuchsplanung mittels MODDE® Pro 12 erfolgt die Definition von zehn Legierungsgruppen, um gezielt die resultierenden Zusammenhänge als Einflüsse auf die Mikrostruktur sowie thermischen und mechanischen Eigenschaften zu untersuchen. Allen Systemen ist gemein, dass es sich beim Basismetall um Zinn handelt. Des Weiteren wird darauf geachtet, kein Blei zu verwenden, um mit den Grenzwerten laut Richtlinie 2011/65/EU konform zu gehen. Als metallische Additive kommen Ag, Bi, Cu, Ni und Zink zum Einsatz, da diese als potenzielle Kandidaten für die Senkung der Schmelztemperatur als auch zur Härtesteigerung identifiziert werden. Das Sn-Ausgangsmaterial beinhaltet bereits 0,08 Massen-% Bi, die in der Nomenklatur nicht berücksichtigt sind. So entstehen zehn binäre und 60 ternäre Werkstoffe und eine Probe des Grundmetalls mit vordefinierten Grenzwerten, welche aus grundlagenwissenschaftlichen Aspekten zu analysieren sind. Die hohe Anzahl von 60 resultiert aus den zweifachen Wiederholungen der Zentrumsversuche, um bei den Auswertungen die Reproduzierbarkeit ermitteln zu können. [1, 72]

Das Erschmelzen erfolgt mittels Induktionsofen MU700 von Nabertherm am Lehrstuhl für Nichteisenmetallurgie. Dem Basismetall werden nach Erreichen der voreingestellten Zieltemperatur von 750 °C die notwendigen Massen der reinen Metallzusätze beigemischt. Dabei ist eine Haltedauer der Legierungsschmelze von 30 min für Elemente mit höheren Schmelzpunkten (Ag, Cu und Ni) vorgesehen, um das vollständige Lösen sicherzustellen. Bei Verwendung von Bi als auch Zn lässt sich die Legierung bereits nach 10 min abgießen. Dies wirkt auch förderlich, um ein übermäßiges Abdampfen des Zinks zu vermeiden. [73]

Als Gießform dient ein Stahlzylinder mit einer konischen Zylinderöffnung (Grunddurchmesser: 30 mm, Höhe: 45 mm). Als Schlichte kommt Bornitrid zum Einsatz. Beim Abguss befindet sich die Form in einem Wasserbecken, um vergleichbare Abkühlbedingungen und eine rasche Erstarrung zu gewährleisten. Die kalten Proben lassen sich auf einen einheitlichen Durchmesser von 29,8 mm drehen und mit der Trennmaschine Discotom 100 von Struers entsprechend in Scheiben schneiden (vergleiche Abbildung 53). [73]

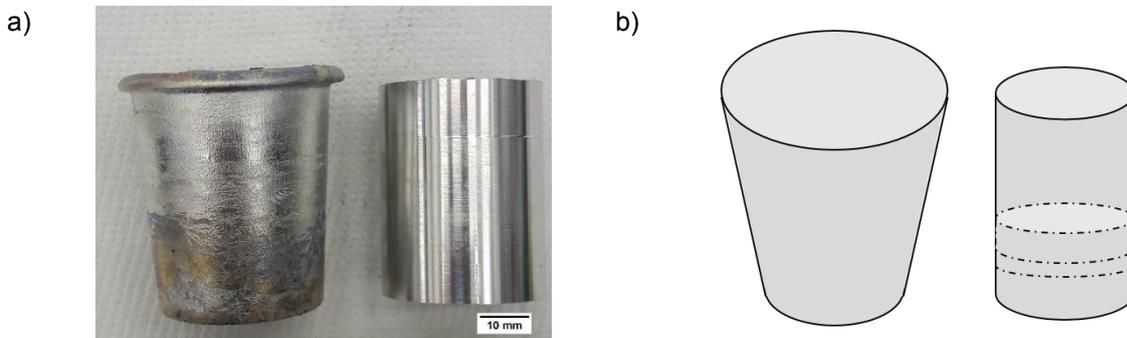


Abbildung 53: Probengeometrie vor und nach dem Drehen (a) und schematische Darstellung der Schnittpositionen (b)

Die chemische Analyse der Legierungen findet mittels Funkenspektrometer SPECTROMAXx (OES) an der Unterseite des obersten Teilstücks statt. Die Kalibrationsbereiche des Geräts geben die Grenzwerte der jeweiligen Legierungselemente vor, um die chemische Zusammensetzung jeder Probe mit einer einheitlichen und möglichst genauen Methode ermitteln zu können. [73]

Die unterste Scheibe wird mit Hilfe der Schleif- und Poliermaschine Tegramin 30 von Struers auf eine Rauigkeit von 5 µm geschliffen. Im Anschluss erfolgen Härtemessungen mittels EMCO Universalhärteprüfmaschine M4C/R G3 an der im Ausgangsmaterial innenliegenden Stirnseite. Aufgrund der geringen Härte von Zinnlegierungen kommt die nach DIN EN ISO 6506-1 genormte Methode HBW 2,5/6,25 mit einer Prüfkraft von 61,3 N zum Einsatz. [66, 73] Für die Untersuchungen der Mikrostruktur mittels Rasterelektronenmikroskop mit energie-dispersiver Röntgenspektroskopie (REM/EDX) am JSM-IT300 von JEOL ist die Probenoberfläche nach den Härteprüfungen erneut zu schleifen, bis die Eindrücke vollständig entfernt sind. Nachfolgend lassen sich die Scheiben mittels Feinstpoliersuspension Etosil E mit einer Al₂O₃-Korngröße von 0,06 µm polieren. Während die REM/EDX-Analyse der Feststellung der sich bildenden intermetallischen Phasen sowie der chemischen Analyse von Teilbereichen des Gefüges dient. [73, 74]

Darüber hinaus erfolgt der Einbau eines Heizmoduls (HT) von Kamrath & Weiss in das REM für In-Situ-Untersuchungen des Schichtwachstums zwischen den Zinnlegierungen und einem Reinkupfersubstrat. Hierzu werden von einer Kupferstange mit 8 mm Durchmesser 5 mm dicke Scheiben abgetrennt. In einem zweiten Schritt lassen sich Sacklochbohrungen mit einem Durchmesser von 3 mm herstellen. Im Anschluss findet das Verpressen von Zinnproben in die Bohrlöcher statt. Das Plandrehen der Stirnflächen ist notwendig, um die Grenzfläche Kupfer-Zinnlegierung im REM-HT beobachten zu können. [73]

Ferner werden aus der dünnen Scheibe mit einem Stanzwerkzeug Proben mit Durchmesser 3 mm rausgedrückt. Danach erfolgt ein Plandrehen beider Stirnflächen. Die derart erzeugten Legierungszylinder kommen sowohl bei der dynamischen Differenzkalorimetrie (DSC) mit einer DSC 204 F1 von Netzsch zur Anwendung. Des Weiteren lassen sich an diesen Proben die Dichten der Legierungen mittels Pyknometermessungen berechnen. [73]

Die thermischen Analysen erfolgen in Al₂O₃-Tiegeln mit den Heiz- bzw. Kühlraten 5 °C/min, 10 °C/min und 20 °C/min. Das Temperaturprogramm umfasst dabei das zweimalige Aufheizen jeder Probe unter Stickstoffatmosphäre auf 650 °C sowie das Abkühlen mit flüssigem N₂ auf 20 °C. Daraus ergeben sich 420 signifikante Schmelzpeaks und ebenso viele Erstarrungsausschläge. [73]

4 Ergebnisse

Die 71 im Induktionsofen erschmolzenen Materialien werden mittels Funkenspektrometer SPECTROMAXx hinsichtlich deren Chemismus analysiert. Die Tabelle 26 zeigt das Grundmaterial, das als Ausgangspunkt für die Legierungsherstellung dient. In Tabelle 27 finden sich die binären Sn-Legierungen. Die ternären Werkstoffe sind entsprechend der zwei Hauptlegierungselemente in Gruppen unterteilt und in Tabelle 28 bis Tabelle 37 dargestellt. [73]

Tabelle 26: Legierungszusammensetzung des Grundmaterials nach Schmelzen im Induktionsofen und Abguss in die Stahlform

Name	Gehalt Element X [Massen-%]					
	Ag	Bi	Cu	Ni	Zn	Sn
Grund	–	0,08	0,01	–	–	Rest

Tabelle 27: Legierungszusammensetzung der binären Zinnlegierungen nach Schmelzen im Induktionsofen und Abguss in die Stahlform (0,07 Massen-% Bi aus Grundmaterial)

Name	Gehalt Element X [Massen-%]					
	Ag	Bi	Cu	Ni	Zn	Sn
Ag_1	0,79	0,07	0,03	–	0,02	Rest
Ag_2	1,83	0,07	–	–	–	Rest
Bi_1	–	0,99	–	–	0,02	Rest
Bi_2	–	1,98	–	–	0,02	Rest
Cu_1	–	0,07	3,70	–	0,01	Rest
Cu_2	–	0,07	7,12	–	0,01	Rest
Ni_1	–	0,07	–	0,77	0,02	Rest
Ni_2	0,01	0,07	–	1,53	0,01	Rest
Zn_1	–	0,07	0,01	0,03	2,56	Rest
Zn_2	–	0,07	–	0,03	7,79	Rest

Tabelle 28: Legierungszusammensetzung der hergestellten Sn-Ag-Bi-Werkstoffe

Name	Gehalt Element X [Massen-%]					
	Ag	Bi	Cu	Ni	Zn	Sn
Ag-Bi_1	0,78	0,93	0,03	–	0,02	Rest
Ag-Bi_2	0,80	0,94	0,03	–	0,02	Rest
Ag-Bi_3	0,80	0,98	–	–	0,01	Rest
Ag-Bi_4	1,82	1,06	–	–	0,01	Rest
Ag-Bi_5	0,76	2,01	0,03	–	0,02	Rest
Ag-Bi_6	1,79	2,24	–	–	0,01	Rest

Tabelle 29: Legierungszusammensetzung der hergestellten Sn-Ag-Cu-Werkstoffe

Name	Gehalt Element X [Massen-%]					
	Ag	Bi	Cu	Ni	Zn	Sn
Ag-Cu_1	0,83	0,07	3,57	0,02	0,03	Rest
Ag-Cu_2	0,82	0,07	3,62	0,02	0,03	Rest
Ag-Cu_3	0,83	0,07	3,66	0,02	0,03	Rest
Ag-Cu_4	1,98	0,07	3,74	0,02	0,02	Rest
Ag-Cu_5	0,93	0,07	6,96	–	0,01	Rest
Ag-Cu_6	2,16	0,07	7,41	–	–	Rest

Tabelle 30: Legierungszusammensetzung der hergestellten Sn-Ag-Ni-Werkstoffe

Name	Gehalt Element X [Massen-%]					
	Ag	Bi	Cu	Ni	Zn	Sn
Ag-Ni_1	0,85	0,07	–	0,69	0,02	Rest
Ag-Ni_2	0,85	0,07	–	0,75	0,02	Rest
Ag-Ni_3	1,73	0,07	0,01	0,81	0,01	Rest
Ag-Ni_4	1,98	0,07	–	0,72	0,02	Rest
Ag-Ni_5	1,57	0,07	0,01	1,61	0,02	Rest
Ag-Ni_6	2,63	0,07	–	1,60	0,01	Rest

Tabelle 31: Legierungszusammensetzung der hergestellten Sn-Ag-Zn-Werkstoffe

Name	Gehalt Element X [Massen-%]					
	Ag	Bi	Cu	Ni	Zn	Sn
Ag-Zn_1	0,81	0,07	–	–	3,54	Rest
Ag-Zn_2	0,87	0,07	–	–	3,59	Rest
Ag-Zn_3	0,94	0,07	0,01	–	3,70	Rest
Ag-Zn_4	1,78	0,07	–	–	3,94	Rest
Ag-Zn_5	0,79	0,07	0,01	0,02	6,99	Rest
Ag-Zn_6	1,55	0,07	–	0,03	6,95	Rest

Tabelle 32: Legierungszusammensetzungen der hergestellten Sn-Bi-Cu-Werkstoffe

Name	Gehalt Element X [Massen-%]					
	Ag	Bi	Cu	Ni	Zn	Sn
Bi-Cu_1	–	1,03	3,56	–	0,01	Rest
Bi-Cu_2	–	1,01	3,61	–	0,01	Rest
Bi-Cu_3	–	1,02	3,61	–	0,01	Rest
Bi-Cu_4	–	1,90	3,67	–	0,02	Rest
Bi-Cu_5	–	1,03	7,68	–	0,01	Rest
Bi-Cu_6	–	1,85	7,38	–	0,01	Rest

Tabelle 33: Legierungszusammensetzungen der hergestellten Sn-Bi-Ni-Werkstoffe

Name	Gehalt Element X [Massen-%]					
	Ag	Bi	Cu	Ni	Zn	Sn
Bi-Ni_1	–	1,00	0,01	0,66	0,01	Rest
Bi-Ni_2	–	1,01	–	0,70	0,01	Rest
Bi-Ni_3	–	1,02	–	0,71	–	Rest
Bi-Ni_4	–	2,10	–	0,76	–	Rest
Bi-Ni_5	0,01	1,07	–	1,55	0,01	Rest
Bi-Ni_6	0,01	2,27	–	1,48	–	Rest

Tabelle 34: Legierungszusammensetzungen der hergestellten Sn-Bi-Zn-Werkstoffe

Name	Gehalt Element X [Massen-%]					
	Ag	Bi	Cu	Ni	Zn	Sn
Bi-Zn_1	–	0,93	–	0,03	2,31	Rest
Bi-Zn_2	–	0,94	–	0,02	2,40	Rest
Bi-Zn_3	–	0,92	0,01	–	3,22	Rest
Bi-Zn_4	–	2,22	0,01	–	2,63	Rest
Bi-Zn_5	–	0,91	–	0,02	7,38	Rest
Bi-Zn_6	–	1,99	–	0,03	7,16	Rest

Tabelle 35: Legierungszusammensetzungen der hergestellten Sn-Cu-Ni-Werkstoffe

Name	Gehalt Element X [Massen-%]					
	Ag	Bi	Cu	Ni	Zn	Sn
Cu-Ni_1	–	0,07	3,58	0,68	0,01	Rest
Cu-Ni_2	–	0,07	3,63	0,71	0,01	Rest
Cu-Ni_3	–	0,07	7,09	0,70	0,01	Rest
Cu-Ni_4	–	0,07	7,43	0,62	0,01	Rest
Cu-Ni_5	–	0,07	6,97	1,35	0,01	Rest
Cu-Ni_6	–	0,07	> 10,44*	1,20	–	Rest

*) Messwert außerhalb des Bereichs

Tabelle 36: Legierungszusammensetzungen der hergestellten Sn-Cu-Zn-Werkstoffe

Name	Gehalt Element X [Massen-%]					
	Ag	Bi	Cu	Ni	Zn	Sn
Cu-Zn_1	–	0,07	3,46	–	2,27	Rest
Cu-Zn_2	–	0,07	3,67	–	2,54	Rest
Cu-Zn_3	–	0,07	3,64	–	2,58	Rest
Cu-Zn_4	–	0,07	7,11	–	1,87	Rest
Cu-Zn_5	–	0,06	3,49	0,03	4,77	Rest
Cu-Zn_6	–	0,06	6,79	0,03	4,25	Rest

Tabelle 37: Legierungszusammensetzungen der hergestellten Sn-Ni-Zn-Werkstoffe

Name	Gehalt Element X [Massen-%]					
	Ag	Bi	Cu	Ni	Zn	Sn
Ni-Zn_1	–	0,08	0,01	0,77	3,33	Rest
Ni-Zn_2	–	0,08	0,01	0,82	3,45	Rest
Ni-Zn_3	–	0,07	–	0,95	3,70	Rest
Ni-Zn_4	–	0,07	–	1,83	3,34	Rest
Ni-Zn_5	–	0,07	0,01	0,85	7,01	Rest
Ni-Zn_6	–	0,06	0,01	1,80	7,00	Rest

4.1 Härtemessungen

Als Prüfmethode kommt die nach DIN EN ISO 6506-1 genormte Härtemessung HBW 2,5/6,25 zur Anwendung. Die Metallscheiben weisen eine Dicke von 5 mm auf. Des Weiteren werden sie auf beiden Seiten plan geschliffen und zusätzlich die Prüffläche auf 5 µm feinpräpariert. Somit ist eine normgerechte Analyse der Härte möglich. [66]

Nach der Messung von zumindest drei Eindrücken lassen sich die Mittelwerte (μ) sowie Standardabweichungen (σ) (siehe Tabelle 38 bis Tabelle 48) berechnen. Ferner erfolgt die Übertragung dieser sowie der chemischen Zusammensetzungen in die Software OriginPro 2017G [76]. Die Ausführung einer nichtlinearen Oberflächenapproximation nach der Formel

$$\text{Härte} = A + B \cdot \omega_X + C \cdot \omega_Y + D \cdot \omega_X^2 + E \cdot \omega_Y^2 + F \cdot \omega_X \cdot \omega_Y \quad (20)$$

A Konstante [HBW 2,5/6,25]

B, C Vorfaktoren [HBW/Massen-%]

D–F Vorfaktoren [HBW/Massen-%²]

ω_X, ω_Y Gehalt an Element X bzw. Y [Massen-%]

mit dem Levenberg-Marquardt-Iterationsalgorithmus liefert die Funktion der angepassten Oberfläche. Bei den Parametern ω_X und ω_Y handelt es sich jeweils um die Anteile der zwei Hauptlegierungselemente der Werkstoffe. Folglich gehen in die Berechnung nicht nur die sechs ternären Legierungen sondern auch vier binäre und das Grundmaterial ein. [76]

Tabelle 38: Gemittelte Härtewerte und Standardabweichung des Grundmaterials und der binären Legierungen nach Brinell (HBW 2,5/6,25)

Name	Chemismus	Härte [HBW]		Name	Chemismus	Härte [HBW]	
		μ	σ			μ	σ
Grund	Sn0,1Bi	6,67	0,12	Cu_1	Sn3,7Cu0,1Bi	14,68	0,88
Ag_1	Sn0,8Ag0,1Bi	10,63	0,30	Cu_2	Sn7,1Cu0,1Bi	17,85	0,37
Ag_2	Sn1,8Ag0,1Bi	11,93	0,40	Ni_1	Sn0,8Ni0,1Bi	11,87	0,15
Bi_1	Sn1,0Bi	12,37	0,35	Ni_2	Sn1,5Ni0,1Bi	13,33	0,21
Bi_2	Sn2,0Bi	15,33	0,57	Zn_1	Sn2,6Zn0,1Bi	17,13	0,06
				Zn_2	Sn7,8Zn0,1Bi	28,18	0,77

Die Approximation für alle Ag- und Bi-haltigen Materialien (Tabelle 38 und Tabelle 39) ist in Abbildung 54 exemplarisch dargestellt. Die roten Kugeln stellen die gemessenen Härten in Form der Mittelwerte mit Standardabweichung dar. Die Funktion der Oberfläche lautet:

$$\begin{aligned} \text{Härte [HBW 2,5/6,25]} = & (6,55 \pm 0,42) + (5,96 \pm 0,75) \cdot \omega_{\text{Ag}} + (6,12 \pm 0,66) \cdot \omega_{\text{Bi}} + \\ & + (-1,85 \pm 0,36) \cdot \omega_{\text{Ag}}^2 + (-0,81 \pm 0,29) \cdot \omega_{\text{Bi}}^2 + (-0,02 \pm 0,25) \cdot \omega_{\text{Ag}} \cdot \omega_{\text{Bi}} \end{aligned} \quad (21)$$

$$R^2 = 0,993$$

Die Fläche korreliert mit einem Bestimmtheitsmaß (R^2) von 0,993 sehr gut. Aus der Formel ist ersichtlich, dass die Wechselwirkungen zwischen Silber und Wismut nur einen geringen Einfluss auf die Härte haben. Insgesamt steigt der Werkstoffkennwert vor allem mit zunehmenden Gehalt von Silber bzw. Wismut an. Die zugehörigen Faktoren bewegen sich dabei in der gleichen Größenordnung. Bei hohen Anteilen geht die Härte aufgrund der negativen Parameter der quadratischen Terme zurück.

Tabelle 39: Härtewerte der ternären Sn-Ag-Bi-Legierungen nach Brinell (HBW 2,5/6,25)

Name	Chemismus	Härte [HBW]		Name	Chemismus	Härte [HBW]	
		μ	σ			μ	σ
Ag-Bi_1	Sn0,8Ag0,9Bi	15,10	0,56	Ag-Bi_4	Sn1,8Ag1,1,0Bi	16,33	0,35
Ag-Bi_2	Sn0,8Ag0,9Bi	15,50	0,26	Ag-Bi_5	Sn0,8Ag2,0Bi	18,83	0,39
Ag-Bi_3	Sn0,8Ag1,0Bi	15,10	0,14	Ag-Bi_6	Sn1,8Ag2,2,0Bi	21,17	0,21

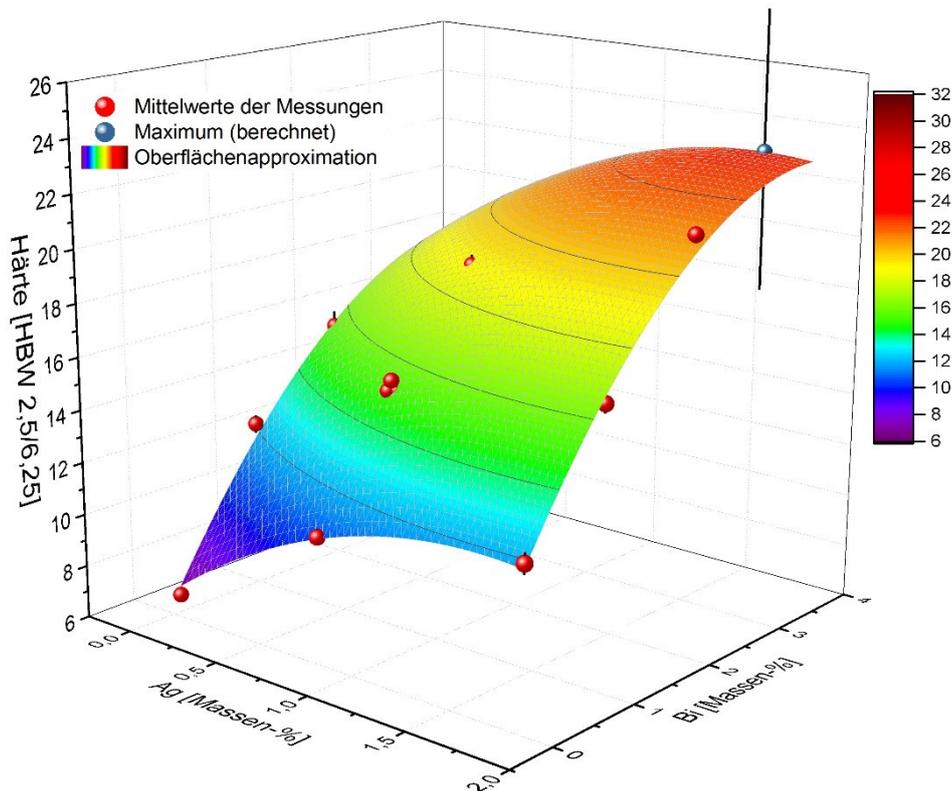


Abbildung 54: Angepasste Oberfläche der gemittelten Härtewerte von Grundmaterial, binären Sn-Ag- und Sn-Bi- sowie ternären Sn-Ag-Bi-Legierungen mittels OriginPro 2017G [76]

Die Berechnung der partiellen Ableitungen (siehe Gleichungen (36) und (37) in Anhang A) der Anpassungsformel nach den Gehalten an Ag und Bi liefern die Koordinaten der maximal erreichbaren Härte im Legierungssystem. Mit dem Gauß'schen Fehlerfortpflanzungsgesetz (siehe Gleichung (55) in Anhang A) lassen sich die Standardabweichungen der Werte bestimmen. Folglich beläuft sich das Maximum auf $22,84 \pm 5,27$ HBW 2,5/6,25 bei $1,59 \pm 0,45$ Massen-% Silber sowie $3,77 \pm 1,43$ Massen-% Wismut.

Die angepasste Oberfläche im Ag-Cu-Phasenraum der Härtewerte aus Tabelle 38 als auch Tabelle 40 folgt der Gleichung:

$$\begin{aligned} \text{Härte [HBW 2,5/6,25]} = & (7,45 \pm 0,62) + (3,25 \pm 1,02) \cdot \omega_{\text{Ag}} + (2,02 \pm 0,28) \cdot \omega_{\text{Cu}} + \\ & + (-0,43 \pm 0,48) \cdot \omega_{\text{Ag}}^2 + (-0,08 \pm 0,04) \cdot \omega_{\text{Cu}}^2 + (-0,11 \pm 0,10) \cdot \omega_{\text{Ag}} \cdot \omega_{\text{Cu}} \end{aligned} \quad (22)$$

$$R^2 = 0,986$$

Die Oberfläche startet bei einem leicht erhöhten Niveau im Vergleich zum vorherigen System. Der Einfluss der Reinelemente Ag bzw. Cu scheint jedoch kleiner zu sein. Die quadratischen bzw. der Wechselwirkungsterm führen jeweils zu einer leichten Verringerung der Härte bei zunehmenden Gehalten. Dadurch lässt sich erneut eine negative Krümmung beobachten. Die

gemessene Maximalhärte ist etwas höher als zuvor. Zu beachten gilt es hier aber, dass dafür deutlich höhere Legierungsanteile notwendig sind.

Tabelle 40: Härtewerte der ternären Sn-Ag-Cu-Legierungen nach Brinell (HBW 2,5/6,25)

Name	Chemismus	Härte [HBW]		Name	Chemismus	Härte [HBW]	
		μ	σ			μ	σ
Ag-Cu_1	Sn0,8Ag3,6Cu0,1Bi	15,47	0,06	Ag-Cu_4	Sn2Ag3,7Cu0,1Bi	17,40	0,17
Ag-Cu_2	Sn0,8Ag3,6Cu0,1Bi	15,77	0,23	Ag-Cu_5	Sn0,9Ag7Cu0,1Bi	19,38	0,63
Ag-Cu_3	Sn0,8Ag3,7Cu0,1Bi	16,00	0,39	Ag-Cu_6	Sn2,2Ag7,4Cu0,1Bi	21,90	0,91

Für die Ag-Ni-Legierungen lässt sich eine Anpassung entsprechen Gleichung (23) ermitteln.

$$\begin{aligned} \text{Härte [HBW 2,5/6,25]} = & (7,16 \pm 0,41) + (4,02 \pm 0,59) \cdot \omega_{\text{Ag}} + (7,79 \pm 0,85) \cdot \omega_{\text{Ni}} + \\ & + (-0,70 \pm 0,27) \cdot \omega_{\text{Ag}}^2 + (-2,48 \pm 0,51) \cdot \omega_{\text{Ni}}^2 + (0,16 \pm 0,32) \cdot \omega_{\text{Ag}} \cdot \omega_{\text{Ni}} \end{aligned} \quad (23)$$

$$R^2 = 0,991$$

Nickel beeinflusst dabei die Härtesteigerung mehr als Silber (vergleiche Tabelle 41). Andererseits tritt beim quadratischen Ni-Term ein hoher negativer Vorfaktor auf, der zu einer starken Negativkrümmung der Oberfläche führt. Die Wechselwirkungen beider Elemente bewegen sich in einem vernachlässigbaren Bereich.

Tabelle 41: Härtewerte der ternären Sn-Ag-Ni-Legierungen nach Brinell (HBW 2,5/6,25)

Name	Chemismus	Härte [HBW]		Name	Chemismus	Härte [HBW]	
		μ	σ			μ	σ
Ag-Ni_1	Sn0,9Ag0,7Ni0,1Bi	14,60	0,35	Ag-Ni_4	Sn2Ag0,7Ni0,1Bi	17,07	0,06
Ag-Ni_2	Sn0,8Ag0,8Ni0,1Bi	14,40	0,10	Ag-Ni_5	Sn1,6Ag1,6Ni0,1Bi	18,03	0,12
Ag-Ni_3	Sn1,7Ag0,8Ni0,1Bi	16,53	0,15	Ag-Ni_6	Sn2,6Ag1,6Ni0,1Bi	19,85	0,54

Die nach der Grundformel berechnete Gleichung für Ag-Zn-Legierungen lautet:

$$\begin{aligned} \text{Härte [HBW 2,5/6,25]} = & (8,65 \pm 1,70) + (-2,93 \pm 3,40) \cdot \omega_{\text{Ag}} + (2,87 \pm 0,87) \cdot \omega_{\text{Zn}} + \\ & + (2,83 \pm 1,67) \cdot \omega_{\text{Ag}}^2 + (-0,06 \pm 0,10) \cdot \omega_{\text{Zn}}^2 + (-1,22 \pm 0,33) \cdot \omega_{\text{Ag}} \cdot \omega_{\text{Zn}} \end{aligned} \quad (24)$$

$$R^2 = 0,931$$

Bei Legierungen ohne Zink nimmt die Härte mit ansteigendem Silbergehalt zu. Sobald jedoch im Material zusätzlich Zn vorhanden ist, zeigt sich eine Abnahme der Härte mit der Erhöhung

des Ag-Anteils (vergleiche Tabelle 42). Da sich eine dementsprechende Oberfläche mit der verwendeten Grundform nicht beschreiben lässt, ist eine Gleichung der Struktur

$$\begin{aligned} \text{Härte} = & A + B \cdot \omega_{\text{Ag}} + C \cdot \omega_{\text{Zn}} + D \cdot \omega_{\text{Ag}}^2 + E \cdot \omega_{\text{Zn}}^2 + F \cdot \omega_{\text{Ag}} \cdot \omega_{\text{Zn}} + G \cdot \omega_{\text{Ag}}^2 \cdot \omega_{\text{Zn}} + \\ & + H \cdot \omega_{\text{Ag}} \cdot \omega_{\text{Zn}}^2 \end{aligned} \quad (25)$$

nötig. Folglich beschreibt Gleichung (26) die Oberflächenapproximation. Der Graph ist in Abbildung 55 dargestellt. Die negativen Vorfaktoren der Wechselwirkungen von Ag in Zn treten hier deutlicher hervor. Obgleich der lineare Steigungsanteil von Silber höher als jener des Zinks ist, wirkt der negative quadratische Teil der Gleichung der Zunahme stärker entgegen.

$$\begin{aligned} \text{Härte [HBW 2,5/6,25]} = & (6,83 \pm 0,40) + (5,71 \pm 1,09) \cdot \omega_{\text{Ag}} + (4,51 \pm 0,30) \cdot \omega_{\text{Zn}} + \\ & + (-1,57 \pm 0,56) \cdot \omega_{\text{Ag}}^2 + (-0,23 \pm 0,04) \cdot \omega_{\text{Zn}}^2 + (-5,34 \pm 0,43) \cdot \omega_{\text{Ag}} \cdot \omega_{\text{Zn}} + \\ & + (1,55 \pm 0,15) \cdot \omega_{\text{Ag}}^2 \cdot \omega_{\text{Zn}} + (0,21 \pm 0,04) \cdot \omega_{\text{Ag}} \cdot \omega_{\text{Zn}}^2 \end{aligned} \quad (26)$$

$$R^2 = 0,998$$

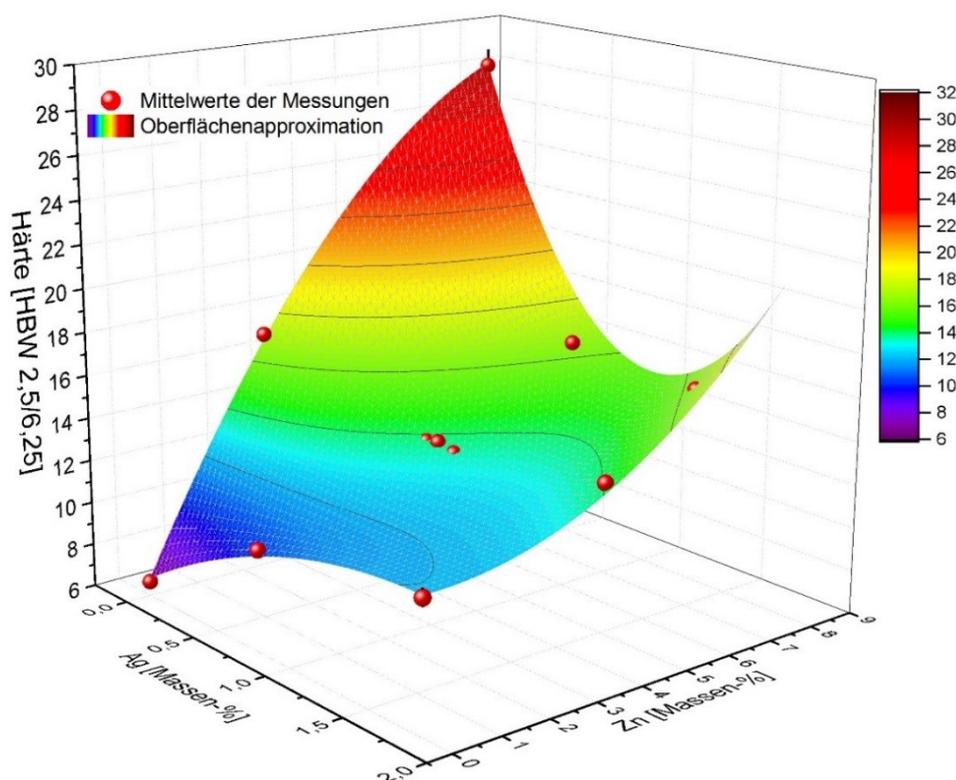


Abbildung 55: Angepasste Oberfläche der gemittelten Härtewerte von Grundmaterial, binären Sn-Ag- und Sn-Zn- sowie ternären Sn-Ag-Zn-Legierungen mittels OriginPro 2017G [76]

Materialwissenschaftlich lässt sich das Verhalten der Ag- und Zn-haltigen Legierungen so erklären, dass sich Zn bei Abwesenheit von Ag mit zunehmenden Gehalten nach Überschreitung der Löslichkeitsgrenze eutektisch in Lamellen ausscheidet. Silber hat eine sehr geringe Löslichkeit in Zinn. Folglich entsteht auch hier ein Eutektikum. Im Gegensatz dazu zeigt Ag einen Mischkristall mit bis zu 29 Massen-% Zn. Des Weiteren existieren mehrere intermetallische Phasen. Welche IMCs jedoch auftreten, gilt es mittels REM/EDX abzuklären. In jedem Fall führen die Zn-Lamellen zu der deutlichsten Härtesteigerung. Die Druckfestigkeit des Gefüges nimmt bei Anwesenheit der IMCs im Vergleich zum Ag-Sn-Eutektikum zu. [77]

Tabelle 42: Härtewerte der ternären Sn-Ag-Zn-Legierungen nach Brinell (HBW 2,5/6,25)

Name	Chemismus	Härte [HBW]		Name	Chemismus	Härte [HBW]	
		μ	σ			μ	σ
Ag-Zn_1	Sn0,8Ag3,5Zn0,1Bi	13,70	0,10	Ag-Zn_4	Sn1,8Ag3,9Zn0,1Bi	14,30	0,10
Ag-Zn_2	Sn0,9Ag3,6Zn0,1Bi	13,78	0,38	Ag-Zn_5	Sn0,8Ag7Zn0,1Bi	16,60	0,17
Ag-Zn_3	Sn0,9Ag3,7Zn0,1Bi	13,40	0,17	Ag-Zn_6	Sn1,5Ag7Zn0,1Bi	16,27	0,06

Entsprechend Gleichung (27) steigert Wismut schon bei geringen Gehalten die Härte stärker als Kupfer. Da der quadratische Vorfaktor von Bi negativ ist, wird die Zunahme bei größeren Konzentrationen kleiner. Der Härtezuwachs erfolgt weitestgehend linear mit dem Cu-Anteil. Die Wechselwirkungen zwischen Bi und Cu bringen eine zusätzliche Erhöhung. Folglich summieren sich die Einflüsse beider Elemente auf. Der maximale Wert liegt oberhalb des gewählten Legierungsfeldes. Insgesamt zeigt jedoch der Werkstoff Bi-Cu_6 (siehe Tabelle 43) die höchste Härte aller hergestellten Materialien.

$$\begin{aligned} \text{Härte [HBW 2,5/6,25]} = & (6,34 \pm 0,40) + (6,77 \pm 0,69) \cdot \omega_{\text{Bi}} + (2,53 \pm 0,16) \cdot \omega_{\text{Cu}} + \\ & + (-1,09 \pm 0,31) \cdot \omega_{\text{Bi}}^2 + (-0,14 \pm 0,02) \cdot \omega_{\text{Cu}}^2 + (0,38 \pm 0,06) \cdot \omega_{\text{Bi}} \cdot \omega_{\text{Cu}} \end{aligned} \quad (27)$$

$$R^2 = 0,998$$

Tabelle 43: Härtewerte der ternären Sn-Bi-Cu-Legierungen nach Brinell (HBW 2,5/6,25)

Name	Chemismus	Härte [HBW]		Name	Chemismus	Härte [HBW]	
		μ	σ			μ	σ
Bi-Cu_1	Sn1,0Bi3,6Cu	20,13	0,21	Bi-Cu_4	Sn1,9Bi3,7Cu	25,58	0,59
Bi-Cu_2	Sn1,0Bi3,6Cu	20,88	0,74	Bi-Cu_5	Sn1,0Bi7,7Cu	26,50	0,17
Bi-Cu_3	Sn1,0Bi3,6Cu	21,00	0,84	Bi-Cu_6	Sn1,8Bi7,4Cu	31,38	0,63

Im Falle der Zinnlegierungen mit Bi und Ni führen beide Elemente zu einer beträchtlichen Härtesteigerung (siehe auch Tabelle 44). Jedoch nehmen die Effekte jeweils bei höheren

Konzentrationen ab. Dies lässt sich an den negativen Vorfaktoren der quadratischen Terme erkennen. Neuerlich sind die Wechselwirkungen der Additivmetalle gering.

$$\begin{aligned} \text{Härte [HBW 2,5/6,25]} = & (6,32 \pm 0,29) + (7,22 \pm 0,43) \cdot \omega_{\text{Bi}} + (8,09 \pm 0,57) \cdot \omega_{\text{Ni}} + \\ & + (-1,36 \pm 0,18) \cdot \omega_{\text{Bi}}^2 + (-2,48 \pm 0,33) \cdot \omega_{\text{Ni}}^2 + (0,15 \pm 0,20) \cdot \omega_{\text{Bi}} \cdot \omega_{\text{Ni}} \end{aligned} \quad (28)$$

$$R^2 = 0,998$$

Nach Anwenden des in Anhang A beschriebenen Ableitungsschemas und Einsetzen der bestimmten Koordinaten in Gleichung (28) ergibt sich die Maximalhärte innerhalb des Systems bei $2,75 \pm 0,42$ Massen-% Bi und $1,71 \pm 0,28$ Massen-% Ni zu $23,17 \pm 2,47$ HBW 2,5/6,25.

Tabelle 44: Härtewerte der ternären Sn-Bi-Ni-Legierungen nach Brinell (HBW 2,5/6,25)

Name	Chemismus	Härte [HBW]		Name	Chemismus	Härte [HBW]	
		μ	σ			μ	σ
Bi-Ni_1	Sn1,0Bi0,7Ni	16,17	0,12	Bi-Ni_4	Sn2,1,0Bi0,8Ni	20,23	0,21
Bi-Ni_2	Sn1,0Bi0,7Ni	17,03	0,39	Bi-Ni_5	Sn1,1,0Bi1,5Ni	19,23	0,50
Bi-Ni_3	Sn1,0Bi0,7Ni	16,93	0,23	Bi-Ni_6	Sn2,3Bi1,5Ni	22,90	0,81

Aufgrund der geringeren Härte von Legierung Bi-Zn_3 im Vergleich zu Bi-Zn_1 und Bi-Zn_2 trotz des höheren Anteils an Zink ergibt die mathematische Anpassung (Gleichung (29)) die Maximaldruckfestigkeit bei einem negativen Wismutgehalt. Die Streubreite ist dabei um den Faktor 15 größer als der Wert selbst.

$$\begin{aligned} \text{Härte [HBW 2,5/6,25]} = & (6,94 \pm 1,15) + (5,16 \pm 1,85) \cdot \omega_{\text{Bi}} + (3,89 \pm 0,55) \cdot \omega_{\text{Zn}} + \\ & + (-0,40 \pm 0,75) \cdot \omega_{\text{Bi}}^2 + (-0,15 \pm 0,06) \cdot \omega_{\text{Zn}}^2 + (-0,42 \pm 0,17) \cdot \omega_{\text{Bi}} \cdot \omega_{\text{Zn}} \end{aligned} \quad (29)$$

$$R^2 = 0,986$$

Durch Vernachlässigen des Messwerts vom Material Bi-Zn_3 ändert sich die Anpassungsformel zu:

$$\begin{aligned} \text{Härte [HBW 2,5/6,25]} = & (6,51 \pm 0,39) + (6,24 \pm 0,65) \cdot \omega_{\text{Bi}} + (4,34 \pm 0,20) \cdot \omega_{\text{Zn}} + \\ & + (-0,90 \pm 0,27) \cdot \omega_{\text{Bi}}^2 + (-0,20 \pm 0,02) \cdot \omega_{\text{Zn}}^2 + (-0,44 \pm 0,06) \cdot \omega_{\text{Bi}} \cdot \omega_{\text{Zn}} \end{aligned} \quad (30)$$

$$R^2 = 0,999$$

Sowohl Wismut als auch Zink führen in Sn-Bi-Zn-Legierungen zu einer Härtesteigerung (siehe Tabelle 45), wobei sich der Wismutanteil bei geringeren Konzentrationen stärker auswirkt. Hohe Gehalte bedingen einen Rückgang, wodurch das berechnete Maximum von $30,80 \pm 3,00$ HBW 2,5/6,25 bei $1,16 \pm 0,86$ Massen-% Bi und $9,52 \pm 1,77$ Massen-% Zn liegt.

Tabelle 45: Härtewerte der ternären Sn-Bi-Zn-Legierungen nach Brinell (HBW 2,5/6,25)

Name	Chemismus	Härte [HBW]		Name	Chemismus	Härte [HBW]	
		μ	σ			μ	σ
Bi-Zn_1	Sn0,9Bi2,3Zn	19,23	0,06	Bi-Zn_4	Sn2,2,0Bi2,6Zn	23,45	0,41
Bi-Zn_2	Sn0,9Bi2,4Zn	19,63	0,12	Bi-Zn_5	Sn0,9Bi7,4Zn	29,70	0,10
Bi-Zn_3	Sn0,9Bi3,2Zn*	18,93	0,21	Bi-Zn_6	Sn2,0Bi7,2Zn	29,93	1,11

*) Zn-Gehalt höher als bei den Wiederholungsversuchen Bi-Zn_1 und Bi-Zn_2

Ähnlich dem Legierungssystem Sn-Ag-Zn lässt sich die Härteoberfläche der Sn-Cu-Ni-Legierungen mit dem Ansatz aus Gleichung (20) nur unzureichend darstellen (vergleiche Gleichung (31)).

$$\begin{aligned} \text{Härte [HBW 2,5/6,25]} = & (8,35 \pm 1,77) + (0,59 \pm 0,82) \cdot \omega_{\text{Cu}} + (2,78 \pm 1,19) \cdot \omega_{\text{Ni}} + \\ & + (0,12 \pm 0,10) \cdot \omega_{\text{Cu}}^2 + (-0,03 \pm 0,14) \cdot \omega_{\text{Ni}}^2 + (-0,44 \pm 0,13) \cdot \omega_{\text{Cu}} \cdot \omega_{\text{Ni}} \end{aligned} \quad (31)$$

$$R^2 = 0,928$$

Deshalb ist erneut auf die Form aus Gleichung (25) überzugehen. Ferner liegt der Werkstoff Cu-Ni_6 in Tabelle 46 außerhalb der ursprünglichen Elementgrenzen und wird bei der Oberflächenapproximation in Gleichung (32) vernachlässigt. Beim Vergleich des Ergebnisses mit der berechneten Anpassung inklusive Cu-Ni_6 zeigt sich, dass die Flächen nahezu deckungsgleich sind. Demnach bestätigt sich im vorliegenden System, die Zulässigkeit einer Extrapolation auf höhere Cu-Anteile.

$$\begin{aligned} \text{Härte [HBW 2,5/6,25]} = & (6,64 \pm 0,67) + (2,80 \pm 0,48) \cdot \omega_{\text{Cu}} + (9,19 \pm 2,23) \cdot \omega_{\text{Ni}} + \\ & + (-0,17 \pm 0,06) \cdot \omega_{\text{Cu}}^2 + (-3,15 \pm 1,41) \cdot \omega_{\text{Ni}}^2 + (-2,31 \pm 0,96) \cdot \omega_{\text{Cu}} \cdot \omega_{\text{Ni}} + \\ & + (0,14 \pm 0,12) \cdot \omega_{\text{Cu}}^2 \cdot \omega_{\text{Ni}} + (0,59 \pm 0,29) \cdot \omega_{\text{Cu}} \cdot \omega_{\text{Ni}}^2 \end{aligned} \quad (32)$$

$$R^2 = 0,993$$

Nickel erweist sich bei geringen Gehalten als stärker aushärtendes Element als Kupfer. Der Effekt schwächt sich bei höheren Anteilen aufgrund des negativen Vorfaktors des quadratischen Terms jedoch ab.

Tabelle 46: Härtewerte der ternären Sn-Cu-Ni-Legierungen nach Brinell (HBW 2,5/6,25)

Name	Chemismus	Härte [HBW]		Name	Chemismus	Härte [HBW]	
		μ	σ			μ	σ
Cu-Ni_1	Sn3,6Cu0,7Ni0,1Bi	15,20	0,17	Cu-Ni_4	Sn7,4Cu0,6Ni0,1Bi	18,50	0,36
Cu-Ni_2	Sn3,6Cu0,7Ni0,1Bi	16,60	0,44	Cu-Ni_5	Sn7Cu1,3Ni0,1Bi	19,67	0,06
Cu-Ni_3	Sn7,1Cu0,7Ni0,1Bi	18,28	0,30	Cu-Ni_6	Sn10,4Cu1,2Ni0,1Bi	23,67	0,40

Im System Sn-Cu-Zn ist bei zunehmenden Legierungsgehalten ein steiler Anstieg in der Approximation zu verzeichnen. Demnach wäre die Gültigkeit von Gleichung (33) gegenüber Gleichung (34) mit einer Versuchslegierung mit rund 7 Massen-% Cu und 8 Massen-% Zn nachzuweisen. Von den Trends innerhalb der hergestellten Materialien korreliert die Oberfläche jedoch besser, da die Terme höherer Ordnung, obgleich ihrer geringen Vorfaktoren, eine zusätzliche Krümmung zulassen. Die Notwendigkeit ergibt sich erneut aus der Tatsache, dass Zink in Abwesenheit weiterer Elemente zum stärksten Härtezuwachs führt. Das Kupfer bewirkt eine geringere Zunahme. Vielmehr fällt hier jedoch der stark negative Wechselwirkungsparameter ins Gewicht (vergleiche Tabelle 47).

$$\begin{aligned} \text{Härte [HBW 2,5/6,25]} = & (6,74 \pm 0,52) + (2,56 \pm 0,34) \cdot \omega_{\text{Cu}} + (4,63 \pm 0,40) \cdot \omega_{\text{Zn}} + \\ & + (-0,13 \pm 0,04) \cdot \omega_{\text{Cu}}^2 + (-0,24 \pm 0,05) \cdot \omega_{\text{Zn}}^2 + (-1,81 \pm 0,17) \cdot \omega_{\text{Cu}} \cdot \omega_{\text{Zn}} \\ & + (0,13 \pm 0,02) \cdot \omega_{\text{Cu}}^2 \cdot \omega_{\text{Zn}} + (0,10 \pm 0,02) \cdot \omega_{\text{Cu}} \cdot \omega_{\text{Zn}}^2 \end{aligned} \quad (33)$$

$$R^2 = 0,997$$

$$\begin{aligned} \text{Härte [HBW 2,5/6,25]} = & (8,35 \pm 1,77) + (0,59 \pm 0,82) \cdot \omega_{\text{Cu}} + (2,78 \pm 1,19) \cdot \omega_{\text{Zn}} + \\ & + (0,12 \pm 0,10) \cdot \omega_{\text{Cu}}^2 + (-0,03 \pm 0,14) \cdot \omega_{\text{Zn}}^2 + (-0,44 \pm 0,13) \cdot \omega_{\text{Cu}} \cdot \omega_{\text{Zn}} \end{aligned} \quad (34)$$

$$R^2 = 0,928$$

Tabelle 47: Härtewerte der ternären Sn-Cu-Zn-Legierungen nach Brinell (HBW 2,5/6,25)

Name	Chemismus	Härte [HBW]		Name	Chemismus	Härte [HBW]	
		μ	σ			μ	σ
Cu-Zn_1	Sn3,5Cu2,3Zn0,1Bi	14,13	0,12	Cu-Zn_4	Sn7,1Cu1,9Zn0,1Bi	16,70	0,10
Cu-Zn_2	Sn3,7Cu2,5Zn0,1Bi	14,17	0,31	Cu-Zn_5	Sn3,5Cu4,8Zn0,1Bi	16,07	0,21
Cu-Zn_3	Sn3,6Cu2,6Zn0,1Bi	13,85	0,47	Cu-Zn_6	Sn6,8Cu4,3Zn0,1Bi	17,67	0,25

Das Ni-Zn-Legierungssystem ähnelt dem vorherigen mit Cu und Zn. Ein Übergang zur höheren Gleichungsordnung erweist sich erneut als nötig. Hohe Nickelgehalte (siehe auch Tabelle 48) drosseln den Härteanstieg stärker, als dies bei zunehmendem Zink der Fall ist. Der zweithöchste negative Wechselwirkungsparameter nach Ag-Zn lässt sich verzeichnen. Der Vorfaktor von $\omega_{\text{Ni}}^2 \cdot \omega_{\text{Zn}}$ tritt deutlicher in Erscheinung als jener von $\omega_{\text{Ni}} \cdot \omega_{\text{Zn}}^2$.

$$\begin{aligned} \text{Härte [HBW 2,5/6,25]} = & (7,15 \pm 0,97) + (5,64 \pm 2,67) \cdot \omega_{\text{Ni}} + (4,14 \pm 0,71) \cdot \omega_{\text{Zn}} + \\ & + (-0,85 \pm 1,65) \cdot \omega_{\text{Ni}}^2 + (-0,17 \pm 0,08) \cdot \omega_{\text{Zn}}^2 + (-4,46 \pm 0,86) \cdot \omega_{\text{Ni}} \cdot \omega_{\text{Zn}} \\ & + (1,18 \pm 0,36) \cdot \omega_{\text{Ni}}^2 \cdot \omega_{\text{Zn}} + (0,13 \pm 0,08) \cdot \omega_{\text{Ni}} \cdot \omega_{\text{Zn}}^2 \end{aligned} \quad (35)$$

$$R^2 = 0,988$$

Tabelle 48: Härtewerte der ternären Sn-Ni-Zn-Legierungen nach Brinell (HBW 2,5/6,25)

Name	Chemismus	Härte [HBW]		Name	Chemismus	Härte [HBW]	
		μ	σ			μ	σ
Ni-Zn_1	Sn _{0,8} Ni _{3,3} Zn _{0,1} Bi	14,13	0,40	Ni-Zn_4	Sn _{1,8} Ni _{3,3} Zn _{0,1} Bi	15,60	0,26
Ni-Zn_2	Sn _{0,8} Ni _{3,5} Zn _{0,1} Bi	14,23	0,31	Ni-Zn_5	Sn _{0,9} Ni ₇ Zn _{0,1} Bi	17,23	0,34
Ni-Zn_3	Sn _{0,9} Ni _{3,7} Zn _{0,1} Bi	14,68	0,54	Ni-Zn_6	Sn _{1,8} Ni ₇ Zn _{0,1} Bi	16,80	0,20

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass alle zugesetzten Additive zu einer Steigerung der Härte im Vergleich zum Grundmaterial führen. Die berechneten Oberflächenapproximationen korrelieren sehr gut mit den Messergebnissen. Bei den Anpassungsgleichungen sind die Einflüsse der Elemente an den Vorfaktoren ersichtlich. Bei den meisten Systemen bedingen die quadratischen Terme ein Stagnieren des Härtezuwachses bei hohen Elementkonzentrationen. Die festigkeitssteigernden Mechanismen, die den Zunahmen zugrunde liegen, sollen mit Hilfe der REM/EDX-Analyse geklärt werden. Die fünf maximalen Werte in absteigender Reihenfolge erreichen die Legierungen

- Sn_{1,8}Bi_{7,4}Cu (31,4 ± 0,6 HBW 2,5/6,25),
- Sn_{2,0}Bi_{7,2}Zn (29,9 ± 1,1 HBW 2,5/6,25),
- Sn_{0,9}Bi_{7,4}Zn (29,7 ± 0,1 HBW 2,5/6,25),
- Sn_{7,8}Zn_{0,1}Bi (28,2 ± 0,8 HBW 2,5/6,25) sowie
- Sn_{1,0}Bi_{7,7}Cu (26,5 ± 0,2 HBW 2,5/6,25).

Auffällig ist, dass vier der genannten Werkstoffe Wismut enthalten, welches demnach wesentlich an der Steigerung beteiligt ist. Die Plätze 2–3 sind Legierungen mit hohen Zn-Gehalten von 7,2–7,4 Massen-% zuzuordnen. Ferner finden sich unter den Top 5 zwei ternäre Sn-Bi-Cu-Materialien, wobei sich bei hohem Bi- und Cu-Anteil die höchste gemessene Härte ergibt.

4.2 Thermodynamische Berechnungen

Die thermodynamischen Berechnungen mit FactSage™ 7.2 erfolgen unter Anwendung der Datenbank SGTE [78]. Alle Systeme sind auf den Bereich von 90–100 Massen-% Zinn sowie 0–10 Massen-% zweier Legierungselemente X und Y (X, Y = Ag, Bi, Cu, Ni oder Zn) beschränkt. Es lassen sich Liquidus- und Solidusprojektionen darstellen. Eine vollständig flüssige Legierung erweist sich beispielsweise als relevant für Lötanwendungen. Im Gegensatz dazu wirkt das erste Auftreten einer Schmelzphase bei mechanisch belasteten Bauteilen zum Versagen und ist zu vermeiden.

Tabelle 49: Minimale sowie maximale Liquidustemperaturen in den Dreistoffsystemen im Bereich von 0–10 Massen-% der Additive und 90–100 Massen-% Sn berechnet mittels FactSage™ 7.2 [78]

System	T _{min} [°C]	T _{max} [°C]	System	T _{min} [°C]	T _{max} [°C]
Sn-Ag-Bi	205,83	307,78	Sn-Bi-Ni	206,41	688,21
Sn-Ag-Cu	217,43	385,99	Sn-Bi-Zn	205,60	231,93
Sn-Ag-Ni	221,12	688,21	Sn-Cu-Ni	227,18	688,21
Sn-Ag-Zn	206,33	307,78	Sn-Cu-Zn	206,33	389,72
Sn-Bi-Cu	205,34	385,99	Sn-Ni-Zn	206,33	688,20

4.2.2 Solidusprojektionen

Das Auftreten erster flüssiger Phasen ist beispielsweise für mechanische Belastungen von großer Relevanz. In den jeweiligen Gebieten von Abbildung 57 sind die Phasen angeführt, welche sich im Gefüge eines Materials beim thermodynamischen Gleichgewicht einstellen. Einige, wie beispielsweise α -Bi oder $\text{Cu}_{21}\text{Zn}_{79}$, kommen in der Darstellung der ersten Erstarrungsphasen nicht vor, was auf deren niedrige Schmelztemperaturen hindeutet. Die wiederum farblich dargestellten Isothermen kennzeichnen, dass der Start der Verflüssigung nicht bei einer einheitlichen Temperatur erfolgt. Da die berechneten Solidus- und Liquidustemperaturen in Ni-haltigen Systemen weit auseinander liegen, sind breite teigige Bereiche in den nachfolgenden thermischen Messungen zu erwarten.

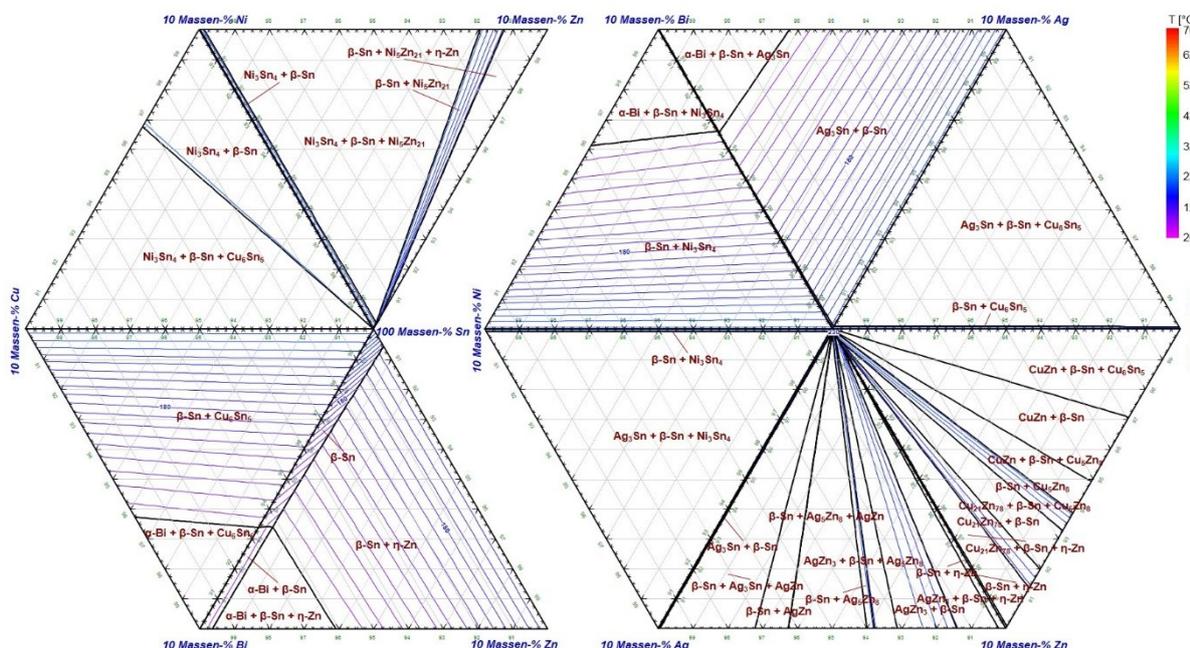


Abbildung 57: Solidusprojektionen der Systeme Sn-X-Y (X, Y = Ag, Bi, Cu, Ni oder Zn) im Bereich von 0–10 Massen-% der Additive und 90–100 Massen-% Sn berechnet mittels FactSage™ 7.2 (Datenbank: SGTE) [78]

Die Solidustemperaturen bewegen sich in den dargestellten Gebieten von 131,7 °C bis 231,9 °C. Einen Überblick der Minima und Maxima gibt Tabelle 50. [78]

Tabelle 50: Minimale sowie maximale Solidustemperaturen in den Dreistoffsystemen im Bereich von 0–10 Massen-% der Additive und 90–100 Massen-% Sn berechnet mittels FactSage™ 7.2 [78]

System	T _{min} [°C]	T _{max} [°C]	System	T _{min} [°C]	T _{max} [°C]
Sn-Ag-Bi	136,87	231,91	Sn-Bi-Ni	138,38	231,91
Sn-Ag-Cu	217,46	227,22	Sn-Bi-Zn	131,68	231,92
Sn-Ag-Ni	221,12	231,90	Sn-Cu-Ni	227,23	231,84
Sn-Ag-Zn	198,55	231,91	Sn-Cu-Zn	198,55	227,22
Sn-Bi-Cu	138,30	227,23	Sn-Ni-Zn	198,55	231,91

4.3 Thermoanalyse

Die thermischen Messungen werden durchgeführt, um die theoretisch berechneten Temperaturen zu überprüfen. Die Legierungszylinder für die dynamische Differenzkalorimetrie haben einen Durchmesser von 3 mm. Dadurch ergeben sich in Abhängigkeit der Probendichte und -höhe Massen von 73,4 mg bis 127,3 mg. Bei den Messtiegeln kommt eine dünne BN-Schicht zum Einsatz, um ein Anhaften der Probe zu vermeiden. Das Aufheizen und Abkühlen unter N₂-Atmosphäre erfolgt bei Raten von 5 °C/min, 10 °C/min sowie 20 °C/min. Jede Messung beinhaltet zwei Zyklen. Der erste ist vor allem für die Anwendung des Materials unter realen Bedingungen relevant, während sich der zweite für den Vergleich mit den Berechnungen heranziehen lässt, um einen Einfluss der Materialherstellung auszuschließen. Die Daten werden exportiert und mittels OriginPro 2017G ausgewertet [76]. Dabei erfolgt die Bestimmung der Temperaturen der ersten Abweichung von der Basislinie als auch der Peaks. Letztere legen den Punkt fest, bei der die Phasenumwandlung. Danach fällt das Signal exponentiell auf die Basislinie ab. Die entsprechenden Messwerte finden sich in Anhang B.

In Abbildung 58 bis Abbildung 60 sind die DSC-Kurven bei Heiz- und Kühlraten von 10 °C/min unter N₂-Atmosphäre des Grundmaterials und der binären Legierungen dargestellt. Die evaluierten Temperaturen für das Schmelzen finden sich in Tabelle 62 (Anhang B), jene der Erstarrung in Tabelle 63 (Anhang B). Tabelle 64 fasst die resultierenden Unterkühlungen als auch Intervalle im teigigen Bereich zusammen. Letztere lassen sich für die Erwärmung (T_{Int, Liq}) bzw. das Abkühlen (T_{Int, Sol}) separat angeben. Die Solidustemperatur beim Erwärmen von Grund beträgt im Mittel über alle Heizraten 230,4 ± 0,8 °C. Die Liquidustemperatur beläuft sich auf 243,8 ± 3,2 °C. Beim Abkühlen ergeben sich für beide deutlich größere Schwankungen aufgrund der Unterkühlungsvariation (T_{Sol} = 194,7 ± 9,1 °C und T_{Liq} = 196,4 ± 9,5 °C). Letztere nimmt vor allem beim zweiten Zyklus der langsamen Heiz- und Kühlrate zu. Im Gegensatz dazu verringert sich der zweiphasige Bereich von 13,3 ± 2,9 °C bei Temperaturzunahme auf

$1,7 \pm 0,8$ °C bei der Abnahme. Bei diesem Material tritt aufgrund der geringen Beimengungen kein Eutektikum auf. Aufgrund des Rauschens im ersten Zyklus bei 5 °C/min erfolgt die Wiederholung der entsprechenden Analyse (Grund_2).

Bei den binären Sn-Ag-Legierungen mit rund 0,1 Massen-% Bi ergibt sich für beide Werkstoffe ein Doppelpeak. Demnach tritt neben β -Sn eine eutektische Phase auf. Die Temperaturen für das Eutektikum, β -Sn und die vollständige Verflüssigung betragen in dieser Reihenfolge für das Heizen bei Ag_1 $216,9 \pm 0,5$ °C, $231,2 \pm 3,3$ °C und $239,5 \pm 5,1$ °C sowie $219,7 \pm 0,6$ °C, $232,9 \pm 2,6$ °C und $235,0 \pm 2,9$ °C bei Ag_2. Der teigige Bereich vergrößert sich dadurch im Vergleich zum Grundmaterial auf $22,6 \pm 5,3$ °C bzw. $15,3 \pm 3,3$ °C.

Die Abkühlkurven sind aufgrund einzelner stark abweichender Peaks genauer zu betrachten. Bei Sn_{0,8}Ag_{0,1}Bi ergibt sich eine Unterkühlung von $49 \pm 6,9$ °C. Diese bleibt für Sn_{1,8}Ag_{0,1}Bi mit $47 \pm 3,9$ °C nahezu gleich, sofern ΔT der zweiten Abkühlung mit 5 °C/min ausgenommen wird. Hierbei kommt es zu einer Verzögerung des Erstarrungsbeginns um 68,2 °C und einer dementsprechenden Liquidustemperatur von 163,6 °C. Diese Kurve zeigt als einzige anstelle eines Doppelpeaks einen scharfen Ausschlag mit einem teigigen Bereich von lediglich 1,1 °C auf. Eine mögliche Begründung hierfür ist das Fehlen von Erstarrungskeimen.

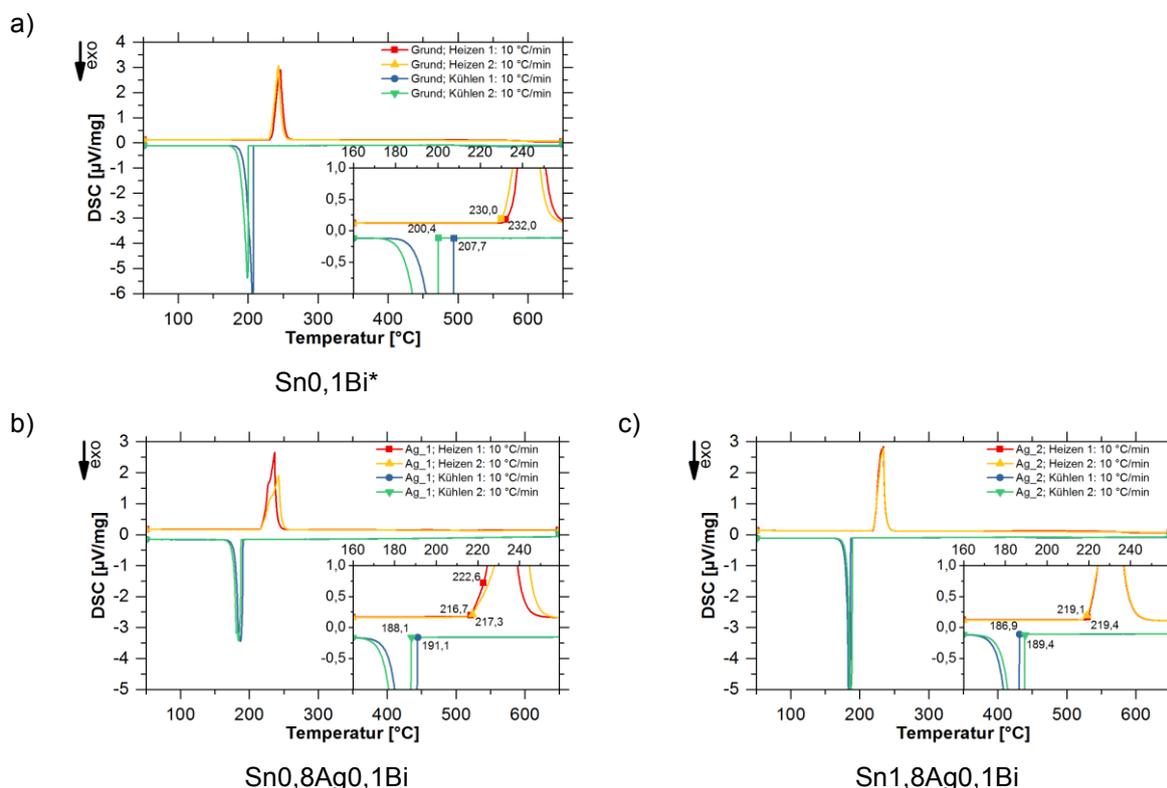


Abbildung 58: DSC-Kurven der binären Sn-Legierungen bei 10 °C/min unter N₂-Atmosphäre; a) Grund*, b) Ag_1 und c) Ag_2; *) abweichende Skalierung

Durch Legieren von 1,0 Massen-% Wismut zu Zinn verringert sich die Solidustemperatur der β -Sn-Phase auf $226,4 \pm 1,1$ °C. Der Versuch mit der Heizrate von 5 °C/min weist ein Rauschen im Abkühlmodus auf, weshalb dieser wiederholt und in den Berechnungen berücksichtigt wird.

Eine Erhöhung auf Sn_{2,0}Bi führt zur Absenkung der selben auf $221,7 \pm 1,3$ °C. Die letzten festen Materialanteile schmelzen bei $246,3 \pm 6,1$ °C bzw. $244,9 \pm 5,9$ °C. ΔT beträgt für Bi_1 $52,4 \pm 6,1$ °C und $58,6 \pm 7,1$ °C für Bi_2. In der Folge erniedrigen sich die Erstarrungsintervalle neuerlich auf Bereiche von rund 6 °C. Schließlich belaufen sich die Solidustemperaturen der Erstarrung auf $188,2 \pm 3,9$ °C und $180,8 \pm 4,9$ °C. Aufgrund der niedrigen Anteile des beigemengten Elements sind keine Eutektika zu beobachten.

Die Sn-Cu-Legierungen beginnen bei $227,1 \pm 0,6$ °C bzw. $227,7 \pm 1,4$ °C zu schmelzen. Der Vorgang ist nach einem Intervall von $17,5 \pm 4,8$ °C für Cu_1 und nach $17,9 \pm 4,9$ °C für Cu_2 abgeschlossen. Beim Abkühlen beider Materialien scheiden sich intermetallische Phasen (siehe Tabelle 65 in Anhang B) bei höheren Temperaturen ($328,9 \pm 7,0$ °C für Sn_{3,7}Cu_{0,1}Bi sowie $398,1 \pm 6,0$ °C für Sn_{7,1}Cu_{0,1}Bi) aus. Die Erstarrung startet mit einer Unterkühlung von $50,3 \pm 4,5$ C bis $53,4 \pm 9,9$ °C bei $194,3 \pm 3,1$ °C (Cu_1) als auch $192,2 \pm 4,2$ °C (Cu_2). Die teigigen Bereiche machen dabei nur noch rund 6 °C aus.

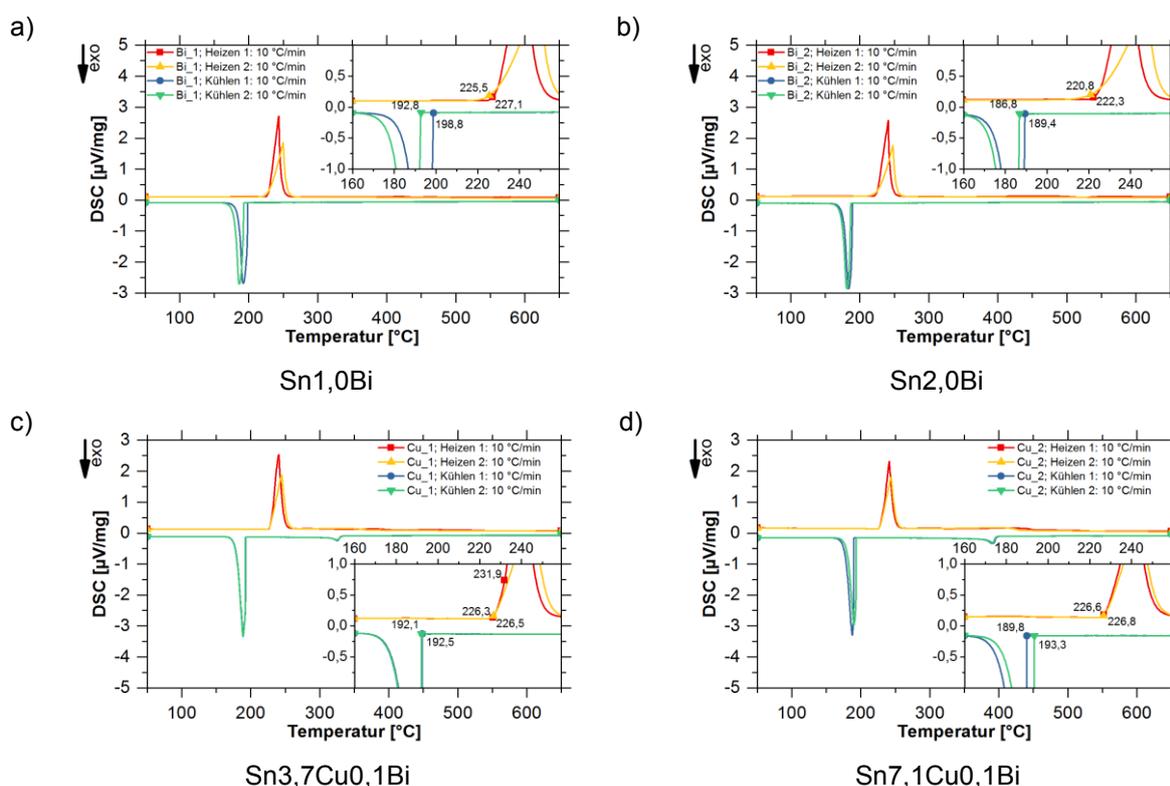


Abbildung 59: DSC-Kurven der binären Sn-Legierungen bei 10 °C/min unter N₂-Atmosphäre; a) Bi_1, b) Bi_2, c) Cu_1 und d) Cu_2

Die Solidustemperaturen der binären Sn-Ni-Materialien betragen beim Aufheizen über die verschiedenen Heizraten hinweg $230,3 \pm 0,6$ °C und $230,1 \pm 0,8$ °C. Die vollständige Verflüssigung tritt dann bei $247,5 \pm 3,6$ °C bzw. $247,1 \pm 4,3$ °C ein. Die Unterkühlungen sind bei den zweiten Versuchszyklen bei Ni_1 um $8,6 \pm 0,8$ °C und bei Ni_2 um $4,1 \pm 1,8$ °C größer. Im Mittel belaufen sie sich für beide Legierungen auf rund 32 °C. Auch die Intervalle, in denen sowohl feste als auch flüssige Phasen vorliegen, unterscheiden sich bei diesen Werkstoffen

nur minimal und sind für das Heizen mit 17 °C und für das Kühlen mit 11 °C zu beziffern. Die Erstarrung startet bei $215,6 \pm 3,0 \text{ °C}$ bzw. bei $215,2 \pm 3,0 \text{ °C}$ und endet bei $204,1 \pm 4,9 \text{ °C}$ für $0,8 \text{ Massen-\% Ni}$ und $203,9 \pm 7,8 \text{ °C}$ für $1,5 \text{ Massen-\%}$. Im Vorfeld kommt es neuerlich zu Präzipitationen intermetallischer Phasen bei $422,4 \pm 8,5 \text{ °C}$ bzw. $508,5 \pm 5,6 \text{ °C}$.

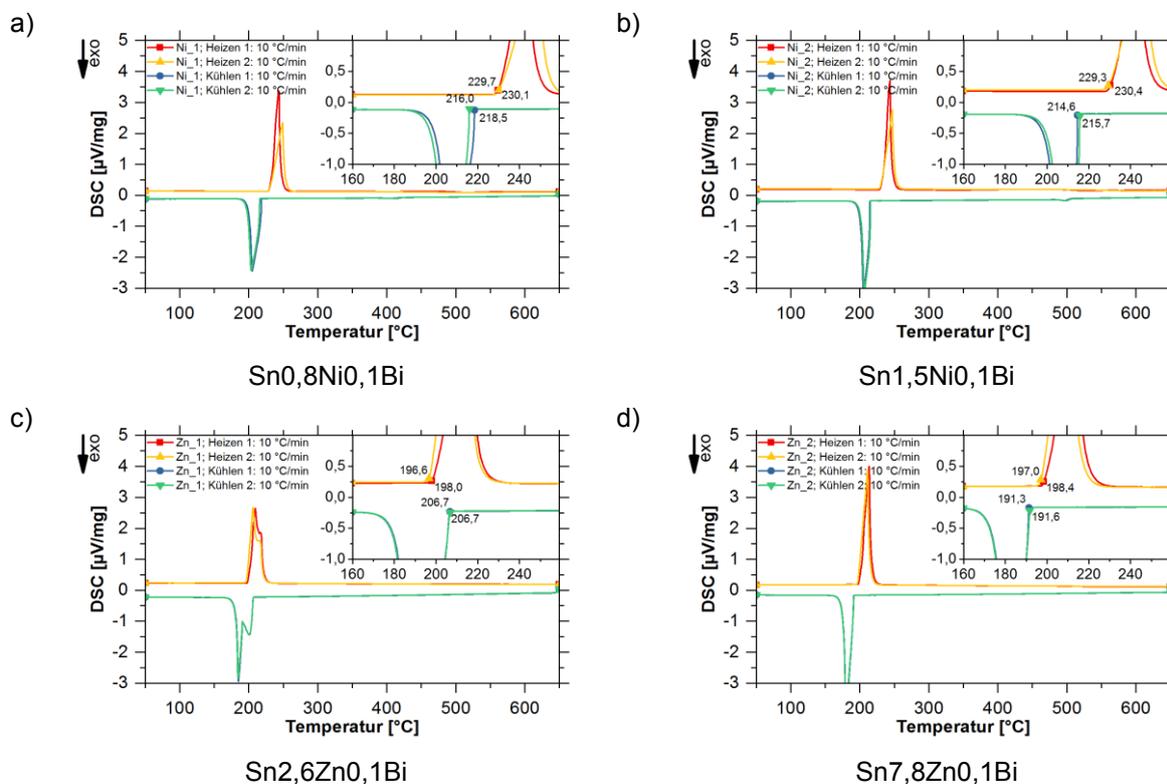


Abbildung 60: DSC-Kurven der binären Sn-Legierungen bei 10 °C/min unter N_2 -Atmosphäre; a) Ni_1, b) Ni_2, c) Zn_1 und d) Zn_2

Während die Legierung $\text{Sn}_{2,6}\text{Zn}_{0,1}\text{Bi}$ sowohl beim Erwärmen als auch beim Abkühlen einen Doppelpeak zeigt, verschwindet dieser bei der nah-eutektischen $\text{Sn}_{7,8}\text{Zn}_{0,1}\text{Bi}$. Die Solidustemperatur im Heizmodus ist mit $197,6 \pm 0,7 \text{ °C}$ bzw. $197,5 \pm 1,1 \text{ °C}$ zu beziffern. Das ähnliche Niveau der beiden Ergebnisse deutet darauf hin, dass das gesamte Gefüge des höherlegierten Werkstoffs eutektisch vorliegt. Das Schmelzen der β -Sn-Phase von Zn_1 startet bei $215,3 \pm 5,0 \text{ °C}$. Da das Material mit dem geringeren Zinkgehalt zwei Schmelz- bzw. Erstarrungsausschläge aufweist, sind die teigigen Bereiche mit $22,0 \pm 5,3 \text{ °C}$ und $24,7 \pm 6,0 \text{ °C}$ deutlich größer als jene mit $14,7 \pm 3,9 \text{ °C}$ und $11,9 \pm 3,8 \text{ °C}$ von Zn_2. Die hohen Standardabweichungen ergeben sich durch den Trend zur Peakverbreiterung mit zunehmenden Heiz- und Kühlraten. Folglich ist auch die Unterkühlung von Zn_1 ($13,4 \pm 8,7 \text{ °C}$) geringer als jene von Zn_2 ($20,9 \pm 6,5 \text{ °C}$). Die Erstarrung von $\text{Sn}_{2,6}\text{Zn}_{0,1}\text{Bi}$ erfolgt bei $206,2 \pm 3,4$ – $181,5 \pm 9,3 \text{ °C}$ und jene von $\text{Sn}_{7,8}\text{Zn}_{0,1}\text{Bi}$ im Intervall von $191,2 \pm 2,9$ – $179,3 \pm 6,6 \text{ °C}$.

Um den Einfluss der Legierungselementkonzentrationen, der Heizrate sowie des Versuchszyklus zu evaluieren, eignet sich die Auswertung mittels MODDE® Pro 12. Der Parameter

Zyklus verdeutlicht den Einfluss des Ausgangszustands. Am Start handelt es sich um rasch abgeschreckte Gefüge, während dem zweiten eine langsame und kontrollierte Abkühlung (5 °C/min, 10 °C/min oder 20 °C/min) vorausgeht. In Tabelle 51 sind die Modellgleichungen der Solidus- und Liquidustemperaturen sowohl für das Heizen als auch das Kühlen dargestellt. Sofern Doppelpeaks auftreten, geht in die Modellierung stets das erste Abweichen von der Basislinie als auch das Maximum vor dem exponentiellen Abfall in die Berechnung ein. Zur Ergänzung erfolgt die Angabe der Anpassungsformel für die Unterkühlung. Zu beachten sind die statistischen Parameter Korrelationskoeffizient (R^2), Modellvorhersagekraft (Q^2), Modellgültigkeit (MG) sowie Reproduzierbarkeit (Rep.). R^2 ist ein Maß für die Abweichung des Modells von den Messwerten. Umso näher der Wert bei 1,000 ist, desto besser passt die angegebene Formel. Hingegen zeigt Q^2 (Ziel $\geq 0,600$) an, wie gut sich neue Werte voraussagen lassen. Die Gültigkeit soll über 0,250 liegen, damit der Fehler des Modells die gleiche Größenordnung wie der Messfehler aufweist. Diese kann auch Werte unter Null annehmen, wenn R^2 und Q^2 sehr gut sind und die Reproduzierbarkeit 1,000 erreicht. In diesem Fall stammen alle Abweichungen rein vom Modell und nicht von den Untersuchungen. Rep. schätzt die Wiederholbarkeit von Versuchsergebnissen ab. Hierfür ist es nötig, einige Versuche unter möglichst gleichen Parametern zu wiederholen. Bei Werten unter 0,500 ist das Experiment schlecht steuerbar. [72]

In Abbildung 61 sind ausgewählte Beispiele der DSC-Kurven von ternären Sn-Ag-Bi-Werkstoffen dargestellt. Alle Materialien zeigen mehr oder weniger stark ausgeprägte Doppelausschläge während dem Heizen und Kühlen. Tabelle 66 und Tabelle 67 in Anhang B fassen die Messergebnisse der DSC-Analysen der ternären Sn-Ag-Bi-Materialien im Heiz- und Kühlmodus zusammen. In Tabelle 68 sind die zugehörigen berechneten Werte der Unterkühlung und Fest-Flüssig-Intervalle dargestellt. Für die Heizperioden der Probenmaterialien lassen sich sehr gute Modelle erstellen, was an den statistischen Kennwerten ersichtlich ist. Obwohl bei den Kühlkurven extrem abweichende Temperaturen ausgeschlossen werden, ergibt die Anpassung für T_{Liq} keinen Zusammenhang mit zufriedenstellenden statistischen Größen. Vielmehr handelt es sich bei den Ergebnisse in Abbildung 97 d) unter Anhang C um regellos verteilte Punkte. Wie bei den Oberflächenapproximationen der Härte weist auch hier die Höhe des Vorfaktors auf den Einfluss des jeweiligen Parameters hin. Dementsprechend führt der Zusatz von Silber bei geringen Gehalten zu einer Senkung von T_{Sol} und T_{Liq} im Heizmodus (siehe Abbildung 97 a) und b) in Anhang C), wogegen die resultierende Abnahme der charakteristischen Temperaturen für Wismut linear ausfällt. Die Heizrate zeigt nahezu keine Auswirkungen auf die ersten Flüssigphasen, jedoch verbreitert sich mit ansteigender HR der teigige Bereich. Durch die Unterkühlung startet die Erstarrung bei geringeren Temperaturen. Hinsichtlich der Bildung der ersten festen Bestandteile erweisen sich die Silber- und Wismutgehalte als ähnlich starke

Triebkräfte (vergleiche Abbildung 97 c) und d)). Die Durcherstarrung dauert bei der mittleren Ag- und Bi-Konzentration am längsten. Im zweiten Heiz- und Kühlzyklus sind die gemessenen Temperaturen durchschnittlich um ein paar Grad niedriger. Auch die Steigerung der HR führt zu niedrigeren Temperaturen. Die Unterkühlung nimmt bei Ag-Zusatz ab, während Bi-Erhöhungen zum Anstieg führen.

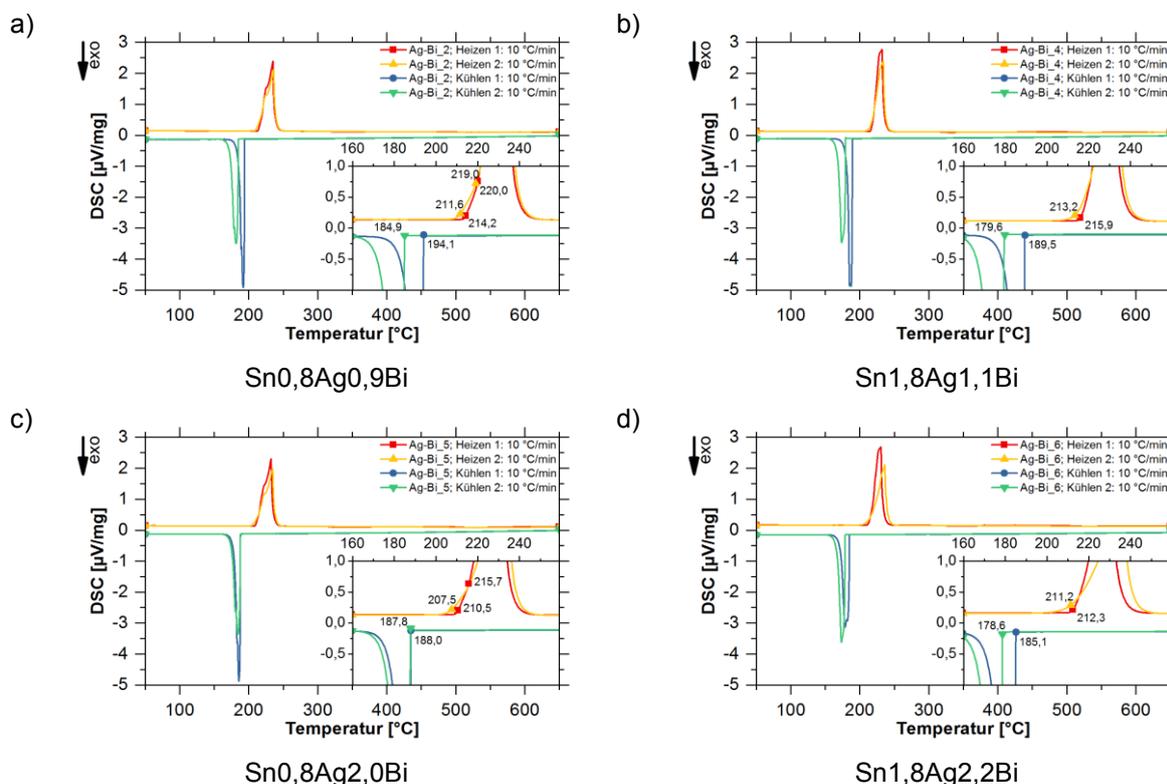


Abbildung 61: DSC-Kurven von Sn-Ag-Bi-Legierungen bei 10 °C/min unter N₂-Atmosphäre; a) Ag-Bi_2, b) Ag-Bi_4, c) Ag-Bi_5 und d) Ag-Bi_6

Tabelle 51: Modellgleichungen der binären sowie ternären Sn-Legierungen mit Ag und Bi als auch des Grundmaterials für 0–2 Massen-% Ag und 0–2 Massen-% Bi

		Modellgleichung	R ²	Q ²	N	MG	Rep.
Heizen	T _{Sol}	$233,77 - 23,39 \cdot \omega_{Ag} - 4,02 \cdot \omega_{Bi} - 0,05 \cdot HR - 1,93 \cdot \text{Zyklus} + 9,77 \cdot \omega_{Ag}^2$	0,964	0,957	70	0,971	0,946
	T _{Liq}	$234,75 - 13,72 \cdot \omega_{Ag} - 0,87 \cdot \omega_{Bi} + 0,53 \cdot HR - 3,69 \cdot \text{Zyklus} + 4,22 \cdot \omega_{Ag}^2$	0,871	0,844	70	0,613	0,895
Kühlen	T _{Liq}	$204,52 - 4,64 \cdot \omega_{Ag} - 5,28 \cdot \omega_{Bi} - 0,12 \cdot HR - 4,10 \cdot \text{Zyklus} + 2,27 \cdot \omega_{Ag} \cdot \omega_{Bi}$	0,402	0,273	68	0,465	0,579
	T _{Sol}	$209,21 - 16,96 \cdot \omega_{Ag} - 8,01 \cdot \omega_{Bi} - 0,65 \cdot HR - 3,24 \cdot \text{Zyklus} + 5,36 \cdot \omega_{Ag}^2 + 3,38 \cdot \omega_{Ag} \cdot \omega_{Bi}$	0,777	0,720	66	0,540	0,831
	ΔT	$29,05 - 1,04 \cdot \omega_{Ag} + 4,82 \cdot \omega_{Bi} + 0,61 \cdot HR - 7,62 \cdot \text{Zyklus} - 2,73 \cdot \omega_{Ag} \cdot \omega_{Bi}$	0,641	0,561	68	0,301	0,780

R²..... Korrelationskoeffizient [-] Q²..... Modellvorhersagekraft [-]
 N..... Anzahl der berücksichtigten Werte [-] MG..... Modellgültigkeit [-]
 Rep. Reproduzierbarkeit [-]

Die Sn-Ag-Cu-Werkstoffe mit 0,1 Massen-% Bi verfügen teilweise über Doppelpeaks. Diese treten bei mittleren Silberanteilen (rund 0,8 Massen-%) auf (vergleiche Abbildung 62). Der Versuch Ag-Cu_6 wird bei 20 °C/min ein zweites Mal gemessen, da hierbei und nur im ersten Heizzyklus eine Stufe entsprechend einer niederschmelzenden Phase auftritt. Auch der Wiederholungsversuch zeigt diese nicht, weshalb der Effekt zu vernachlässigen ist.

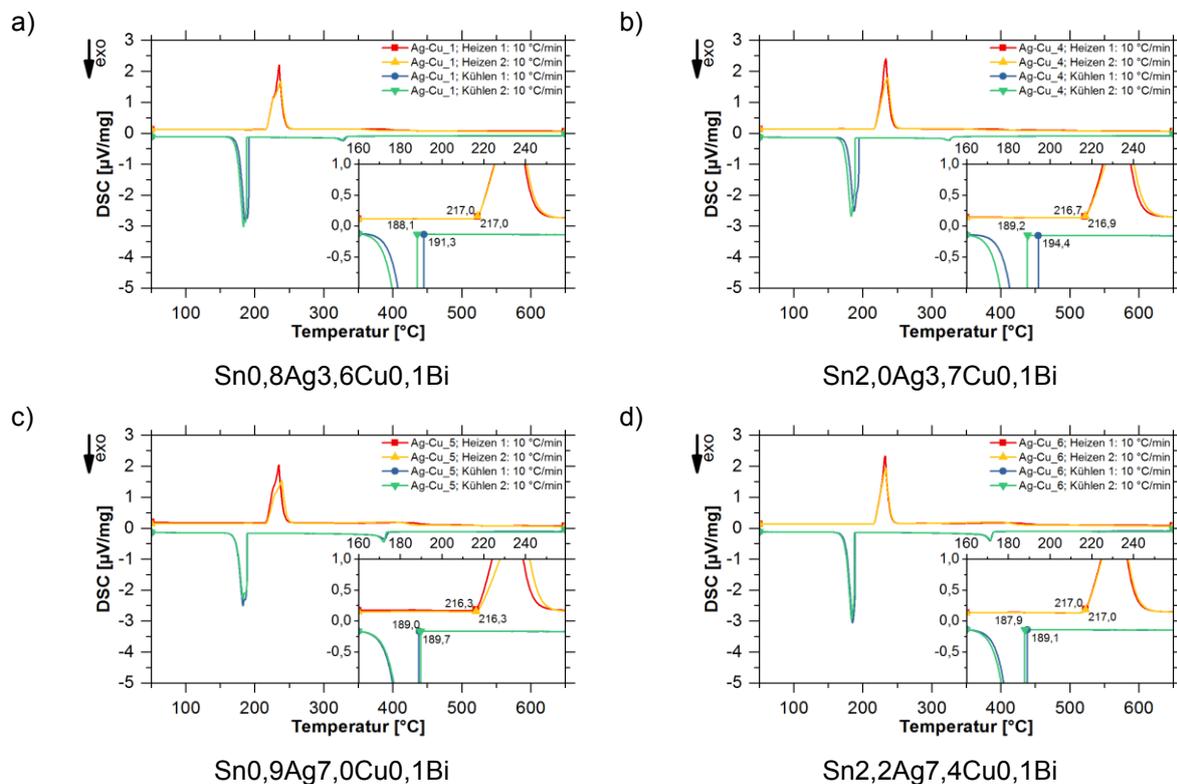


Abbildung 62: DSC-Kurven von Sn-Ag-Cu-Legierungen bei 10 °C/min unter N₂-Atmosphäre; a) Ag-Cu_1, b) Ag-Cu_4, c) Ag-Cu_5 und d) Ag-Cu_6

Die bestimmten Werte der ternären Sn-Ag-Cu-Legierungen sind in Tabelle 69 bis Tabelle 71 (Anhang B) nachzulesen. T_{Eut} der Legierungen Ag-Cu_1–Ag-Cu_6 beläuft sich über alle Heizraten und beide Zyklen hinweg auf $217,6 \pm 1,1$ °C. Das Schmelzen von β -Sn startet bei $232,2 \pm 3,9$ °C und endet bei $237,9 \pm 5,4$ °C. Ag-Cu_6 in Abbildung 62 verfügt über keinen separaten Zinnpeak. Während der Abkühlung erfolgt die Erstarrung im schmalen Temperaturfenster von $189,1 \pm 3,7$ – $182,4 \pm 4,9$ °C. Entsprechend der Modellgleichungen in Tabelle 52 sowie der Darstellung in Abbildung 98 a) unter Anhang C sinkt die Solidustemperatur durch Erhöhung von Ag beim Heizen bis rund 1,5 Massen-%. Die anderen Parameter haben hierauf nahezu keinen Einfluss. Kupfer bedingt anders als Silber keine Verringerung der Liquidustemperatur, jedoch nimmt diese durch Anstieg der HR als auch im zweiten Durchgang zu. Die Unterkühlung hängt hauptsächlich von der Heizrate und dem Cu-Gehalt ab. Im Kühlmodus sind Ausscheidungen höherschmelzender IMCs ab rund 400 °C zu sehen (siehe Tabelle 72 in Anhang B). T_{Liq} verhält sich in Abbildung 98 d) ähnlich zu T_{Sol} bei der Erwärmung aber auf einem niedrigeren Niveau. Das Modell dieser Zielgröße ist neuerlich nicht zufriedenstellend,

da die Werte stark aufgefächert sind. Für die vollständige Erstarrung spielen alle Parameter außer die Vorbehandlung (repräsentiert durch den Zyklus) eine Rolle. Dem parabolischen Verlauf bei steigender Ag-Konzentration stehen die steten Abnahmen durch Legieren von Cu oder Erhöhung der Kühlrate gegenüber (siehe Anhang C, Abbildung 98 c)).

Tabelle 52: Modellgleichungen der Sn-Legierungen mit Ag und Cu sowie 0,1 Massen-% Bi als auch des Grundmaterials für 0–2 Massen-% Ag und 0–8 Massen-% Cu

		Modellgleichung	R ²	Q ²	N	MG	Rep.
Heizen	T _{Sol}	$228,47 - 18,14 \cdot \omega_{Ag} - 0,20 \cdot \omega_{Cu} + 0,07 \cdot HR - 0,03 \cdot \text{Zyklus} + 6,73 \cdot \omega_{Ag}^2 - 0,16 \cdot \omega_{Ag} \cdot \omega_{Cu}$	0,933	0,916	70	0,465	0,952
	T _{Liq}	$234,25 - 8,19 \cdot \omega_{Ag} - 0,03 \cdot \omega_{Cu} + 0,65 \cdot HR + 2,15 \cdot \text{Zyklus} + 1,53 \cdot \omega_{Ag}^2$	0,886	0,861	70	0,873	0,870
Kühlen	T _{Liq}	$202,92 - 10,97 \cdot \omega_{Ag} - 1,02 \cdot \omega_{Cu} - 0,21 \cdot HR - 0,66 \cdot \text{Zyklus} + 2,85 \cdot \omega_{Ag}^2 + 0,38 \cdot \omega_{Ag} \cdot \omega_{Cu}$	0,602	0,511	67	0,932	0,470
	T _{Sol}	$202,41 - 14,78 \cdot \omega_{Ag} - 0,74 \cdot \omega_{Cu} - 0,65 \cdot HR - 0,72 \cdot \text{Zyklus} + 5,48 \cdot \omega_{Ag}^2$	0,813	0,769	66	0,799	0,811
	ΔT	$31,42 + 0,91 \cdot \omega_{Ag} + 1,13 \cdot \omega_{Cu} + 0,86 \cdot HR + 2,89 \cdot \text{Zyklus} - 0,58 \cdot \omega_{Ag} \cdot \omega_{Cu}$	0,763	0,710	67	0,898	0,714

R²..... Korrelationskoeffizient [-] Q²..... Modellvorhersagekraft [-]
N..... Anzahl der berücksichtigten Werte [-] MG..... Modellgültigkeit [-]
Rep..... Reproduzierbarkeit [-]

Die Sn-Ag-Ni-Legierungen verfügen bei mittleren Konzentrationen beider Hauptlegierungselemente über einen Doppelpeak. Während dieser bei den Kühlkurven der hochsilberhaltigen Materialien weiterhin sichtbar ist, haben die Heizkurven von Ag-Ni_6 nur noch einen Einzelpeak. Letztere verfügt über zwei unterschiedliche Steigungen der Erstarrungsspitzen. Die DSC-Messdaten von Sn-Ag-Ni-Legierungen mit 0,1 Massen-% Bi sind in Tabelle 73 und Tabelle 74 unter Anhang B zusammengefasst. Die daraus berechneten Unterkühlungen sowie teigigen Bereiche enthält Tabelle 75. Im Heizmodus hängen wesentliche Änderungen der Solidustemperaturen bei Sn-Ag-Ni-Legierungen mit 0,1 Massen-% Bi vom Silbergehalt ab. Der parabolische Verlauf verfügt über ein Minimum von T_{Sol} bei höheren Ag-Konzentrationen (siehe Abbildung 99 a) in Anhang C). Tatsächlich liegen jedoch alle Solidustemperaturen von silberhaltigen Materialien in einer Punktvolke bei $219,7 \pm 1,3$ °C und jene ohne Ag bei $230,3 \pm 0,7$ °C, wodurch sich ein gut korrelierendes Modell mit negativer Gültigkeit errechnet (vergleiche Tabelle 53). Sofern ein Doppelpeak festzustellen ist, verflüssigt β -Sn bei $234,2 \pm 3,1$ °C. Der teigige Bereich nimmt im zweiten Zyklus etwas zu, jedoch erweist sich die Heizrate als stärkere Triebkraft für die Intervallverbreiterung. Ab $238,7 \pm 4,1$ °C sind die Materialien Ag-Ni_1 bis Ag-Ni_6 komplett aufgeschmolzen. Die Unterkühlung bis zum Erstarrungsbeginn ist mit $28,5 \pm 7,1$ °C für die ternären Werkstoffe im Vergleich zu den Ni-freien Materialien Grund ($47,3 \pm 9,0$ °C), Ag_1 ($49,0 \pm 6,9$ °C) sowie Ag_2 ($50,5 \pm 9,3$ °C) niedriger, weil es zur Präzipitation höherschmelzender Verbindungen (siehe Tabelle 65 und

Tabelle 76 in Anhang B) kommt, die als Keime wirken. ΔT steigt mit der Heizrate an. Der größte Erhöhungsfaktor von T_{Liq} beim Kühlen ergibt sich durch Zugabe von Nickel. Der starke Abfall nach dem Erreichen des Maximums lässt sich von den Messwerten nicht bestätigen, vielmehr pendelt sich die Liquidustemperatur der ternären Materialien bei $210,3 \pm 4,4$ °C ein (siehe Tabelle 74). Im Kühlmodus tritt das Eutektikum bei $198,4 \pm 7,0$ °C auf. Die Erstarrung findet bei $194,3 \pm 7,7$ °C den Abschluss.

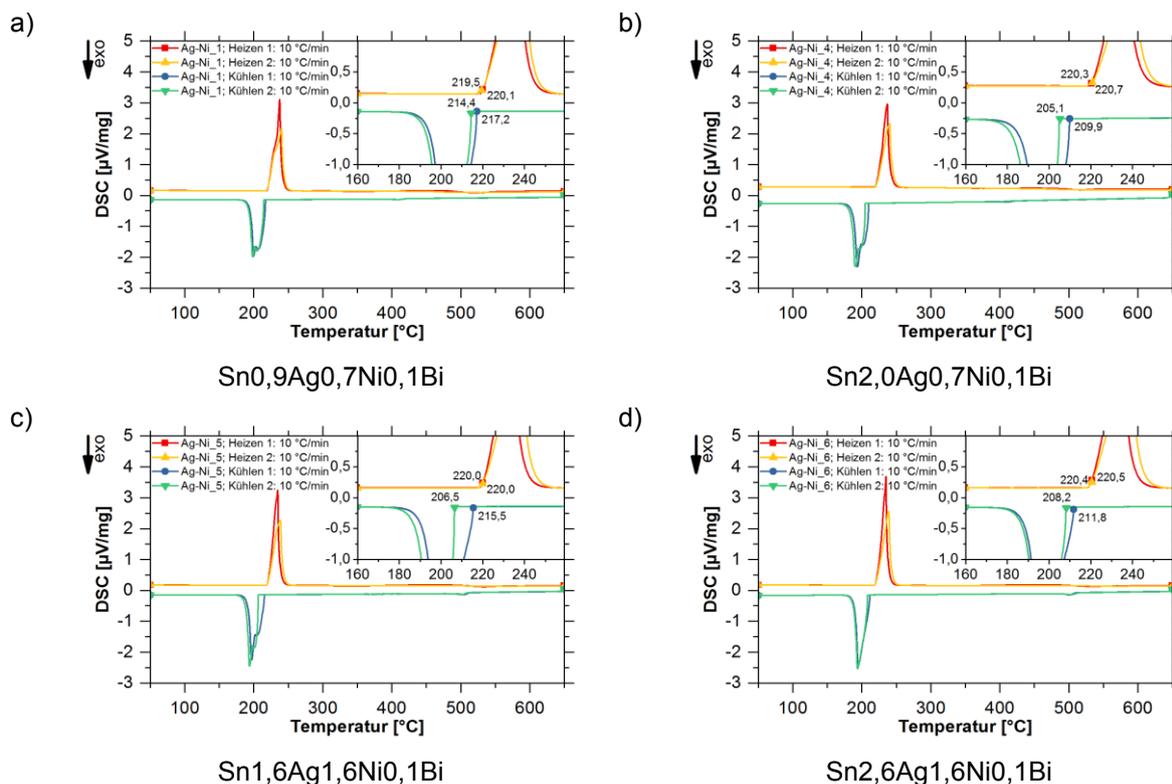


Abbildung 63: DSC-Kurven von Sn-Ag-Ni-Legierungen bei 10 °C/min unter N₂-Atmosphäre; a) Ag-Ni_1, b) Ag-Ni_4, c) Ag-Ni_5 und d) Ag-Ni_6

Tabelle 53: Modellgleichungen der Sn-Legierungen mit Ag und Ni sowie 0,1 Massen-% Bi als auch des Grundmaterials für 0–2 Massen-% Ag und 0–2 Massen-% Ni

		Modellgleichung	R ²	Q ²	N	MG	Rep.
Heizen	T _{Sol}	$229,74 - 13,21 \cdot \omega_{Ag} + 1,77 \cdot \omega_{Ni} - 0,08 \cdot HR - 0,28 \cdot \text{Zyklus} + 4,46 \cdot \omega_{Ag}^2 - 1,28 \cdot \omega_{Ag} \cdot \omega_{Ni}$	0,865	0,833	68	-0,200	0,998
	T _{Liq}	$235,22 - 8,80 \cdot \omega_{Ag} + 6,40 \cdot \omega_{Ni} + 0,47 \cdot HR + 2,66 \cdot \text{Zyklus} + 2,00 \cdot \omega_{Ag}^2 - 3,44 \cdot \omega_{Ni}^2$	0,883	0,855	68	0,711	0,906
Kühlen	T _{Liq}	$205,23 - 5,61 \cdot \omega_{Ag} + 37,50 \cdot \omega_{Ni} - 0,36 \cdot HR - 1,81 \cdot \text{Zyklus} - 17,54 \cdot \omega_{Ni}^2 + 2,08 \cdot \omega_{Ag} \cdot \omega_{Ni}$	0,911	0,889	65	0,924	0,875
	T _{Sol}	$208,10 - 13,35 \cdot \omega_{Ag} + 17,83 \cdot \omega_{Ni} - 0,92 \cdot HR - 0,98 \cdot \text{Zyklus} + 3,63 \cdot \omega_{Ag}^2 + 15,31 \cdot \omega_{Ni}^2$	0,850	0,811	65	0,782	0,863
	ΔT	$31,21 - 0,98 \cdot \omega_{Ag} - 35,03 \cdot \omega_{Ni} + 0,78 \cdot HR + 5,07 \cdot \text{Zyklus} + 15,31 \cdot \omega_{Ni}^2$	0,863	0,837	66	0,831	0,861

R² Korrelationskoeffizient [-] Q² Modellvorhersagekraft [-]
 N Anzahl der berücksichtigten Werte [-] MG Modellgültigkeit [-]
 Rep. Reproduzierbarkeit [-]

Alle gemessenen, ternären Sn-Ag-Zn-Werkstoffe verfügen über einen signifikanten Doppelpeak. Zusätzlich sind Auflösungsreaktionen in Form von unebenen Basislinien beim Aufheizen zu beobachten. Während der Abkühlungen scheiden sich höherschmelzende Phasen aus, die sich an den kleinen Ausschlägen zu erkennen geben. Letztere dienen in der Folge als Erstarrungskeime. Sie treten bei diesen ternären Materialien im Temperaturbereich von $241,0 \pm 4,1$ – $309,6 \pm 5,1$ °C auf (siehe auch Tabelle 80 in Anhang B).

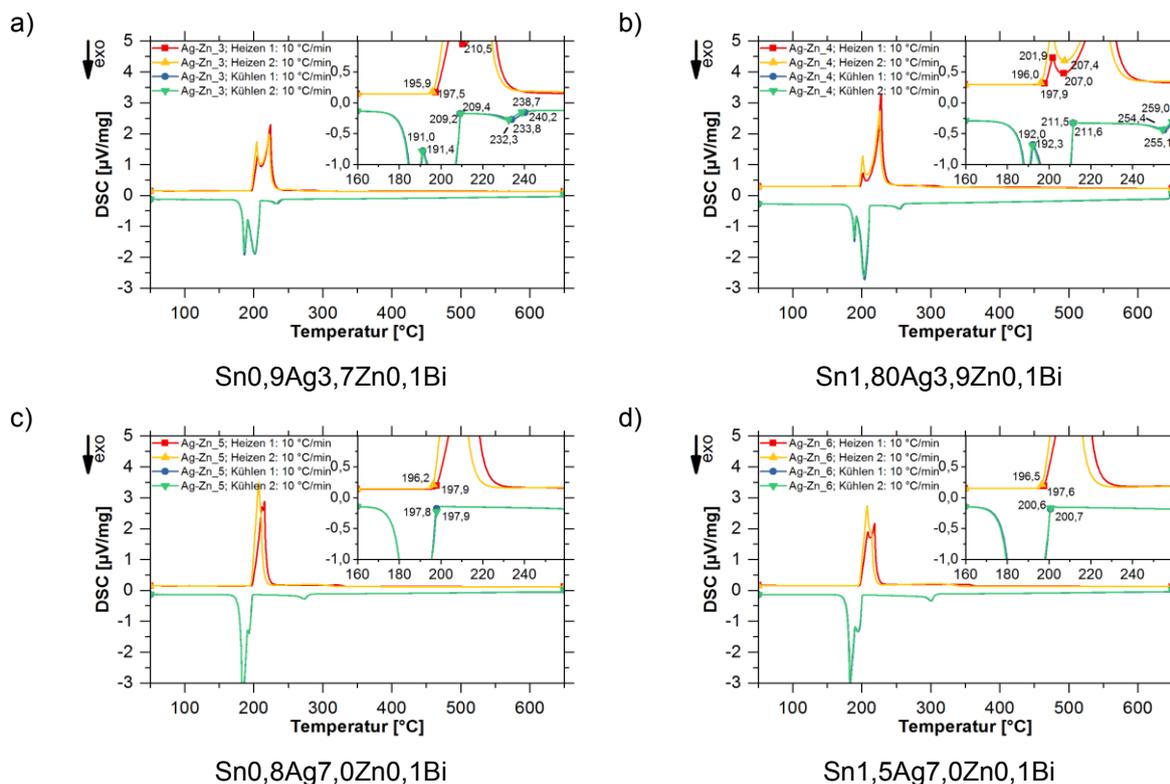


Abbildung 64: DSC-Kurven von Sn-Ag-Zn-Legierungen bei 10 °C/min unter N_2 -Atmosphäre; a) Ag-Zn_3, b) Ag-Zn_4, c) Ag-Zn_5 und d) Ag-Zn_6

Eine Absenkung der Temperatur mittels Zugabe von Silber tritt nur bei Abwesenheit von Zink auf. Sobald letzteres beigemischt wird, verringert sich der Startpunkt des Schmelzens auf $197,3 \pm 1,1$ °C und verbleibt dort (vergleiche Tabelle 54 sowie Abbildung 100 in Anhang C). Folglich ergibt sich neuerlich eine negative Modellgültigkeit. Sowohl die Heizrate als auch der Versuchszyklus spielen bei der Solidustemperatur nur eine untergeordnete Rolle. Bei der Liquidustemperatur zeigt sich eine Abnahme durch Legieren von Ag bei Zn-freien Werkstoffen, während es bei mittleren und hohen Zinkkonzentrationen zu einem deutlichen Anstieg der T_{Liq} kommt. Die Senkung von T_{Liq} beim Erhöhen von Zn ist für Materialien ohne bzw. mit geringen Ag-Anteilen am deutlichsten, da die Wechselwirkungen den Effekt abmildern. Hinsichtlich der Liquidustemperatur sind neben der gegenseitigen Beeinflussung der Legierungselemente auch für beide an sich parabolische Verläufe zu beobachten. Das Minimum bei mittleren Silberkonzentrationen steht jenen bei 0 Massen-% bzw. 8 Massen-% Zink gegenüber. Das teigige

Intervall beim Schmelzen von $24,7 \pm 5,7$ °C (Tabelle 79, Anhang B) verringert sich bei der Erstarrung auf $21,3 \pm 4,2$ °C.

Tabelle 54: Modellgleichungen der binären sowie ternären Sn-Legierungen mit Ag und Zn als auch des Grundmaterials für 0–2 Massen-% Ag und 0–8 Massen-% Zn

		Modellgleichung	R ²	Q ²	N	MG	Rep.
Heizen	T _{Sol}	$229,14 - 4,26 \cdot \omega_{Ag} - 12,29 \cdot \omega_{Zn} - 0,07 \cdot HR - 1,34 \cdot \text{Zyklus} + 1,09 \cdot \omega_{Zn}^2 + 1,17 \cdot \omega_{Ag} \cdot \omega_{Zn}$	0,947	0,935	70	-0,200	0,999
	T _{Liq}	$239,68 - 2,69 \cdot \omega_{Ag} - 7,41 \cdot \omega_{Zn} + 0,47 \cdot HR - 2,06 \cdot \text{Zyklus} + 0,42 \cdot \omega_{Zn}^2 + 1,34 \cdot \omega_{Ag} \cdot \omega_{Zn}$	0,884	0,857	70	-0,200	0,992
Kühlen	T _{Liq}	$201,67 - 8,68 \cdot \omega_{Ag} + 7,63 \cdot \omega_{Zn} - 0,39 \cdot HR - 0,05 \cdot \text{Zyklus} + 2,56 \cdot \omega_{Ag}^2 - 1,09 \cdot \omega_{Zn}^2 + 1,04 \cdot \omega_{Ag} \cdot \omega_{Zn}$	0,945	0,925	66	0,703	0,954
	T _{Sol}	$199,89 - 5,80 \cdot \omega_{Ag} - 0,55 \cdot \omega_{Zn} - 0,77 \cdot HR - 1,65 \cdot \text{Zyklus} + 2,40 \cdot \omega_{Ag}^2 - 0,09 \cdot \omega_{Zn}^2 + 0,65 \cdot \omega_{Ag} \cdot \omega_{Zn}$	0,639	0,515	68	-0,200	0,909
	ΔT	$36,40 + 2,59 \cdot \omega_{Ag} - 14,10 \cdot \omega_{Zn} + 0,87 \cdot HR - 1,94 \cdot \text{Zyklus} + 1,43 \cdot \omega_{Zn}^2 + 0,11 \cdot \omega_{Ag} \cdot \omega_{Zn}$	0,943	0,928	67	0,046	0,981

R²..... Korrelationskoeffizient [-] Q²..... Modellvorhersagekraft [-]
N..... Anzahl der berücksichtigten Werte [-] MG..... Modellgültigkeit [-]
Rep..... Reproduzierbarkeit [-]

Abbildung 65 stellt die Thermogramme von vier ausgewählten Bi-Cu-Legierungen bei Heiz- und Kühlraten von 10 °C/min dar. Die Werkstoffgruppe schmilzt und erstarrt über relativ breite Einzelpeaks. Bei der Abkühlung ändert sich die Steigung des Verfestigungsausschlags. Des Weiteren lässt sich während der Erhöhung der Temperatur nach dem Schmelzen Auflösungsvorgänge zu beobachten, die sich über ein Intervall von bis zu 200 °C erstrecken. Die IMC-Segregation erfolgt in einem kleineren Bereich von rund 30 °C. Tabelle 84 in Anhang B fasst die Startpunkte der Phasenausscheidung zusammen. Die Solidustemperatur von ternären Sn-Bi-Cu-Legierungen fällt zwar mit ansteigendem Bi-Gehalt ab (siehe Abbildung 101 a) unter Anhang C), pendelt sich jedoch im Heizmodus bei $218,8 \pm 3,2$ °C (vergleiche auch Tabelle 81) ein. Deshalb erreicht die Modellgültigkeit für T_{Sol} in Tabelle 55 trotz guter Korrelation und Vorhersagekraft den Wert -0,200. Die Liquidustemperatur beträgt für Bi-Cu_1 bis Bi-Cu_6 $240,0 \pm 4,0$ °C. Durch Erhöhung der Heizrate von 5 °C/min ($236,0 \pm 2,0$ °C) über 10 °C/min ($239,5 \pm 2,7$ °C) hin zu 20 °C/min ($243,1 \pm 3,0$ °C) ergeben sich schrittweise Erhöhungen von rund 3,5 °C. Obwohl zwischen 416 °C und 322 °C erste Ausscheidungen (siehe Tabelle 84) auftreten, ist die Unterkühlung aufgrund der Abwesenheit eines Doppelpeaks mit $48,8 \pm 7,3$ °C auf einem relativ hohen Niveau. Die Wechselwirkungen der Elemente Bi und Cu führen dazu, dass sich bei Abwesenheit von Kupfer bis hin zu mittleren Gehalten von 3,7 Massen-% eine Abnahme der Erstarrungsstarttemperatur durch Steigerung von Wismut (siehe Tabelle 82, Anhang B) verzeichnen lässt. Bei hohen Bi-Anteilen von rund 2 Massen-% ergibt sich eine

Erhöhung von T_{Liq} durch Beimengung von Cu. Laut Tabelle 83 in Anhang B findet die Flüssig-Fest-Umwandlung in einem engen Intervall von $5,8 \pm 3,5 \text{ }^\circ\text{C}$ statt. Folglich gelten für die Solidustemperatur während dem Abkühlen ähnliche Verhältnisse wie zuvor bei T_{Liq} .

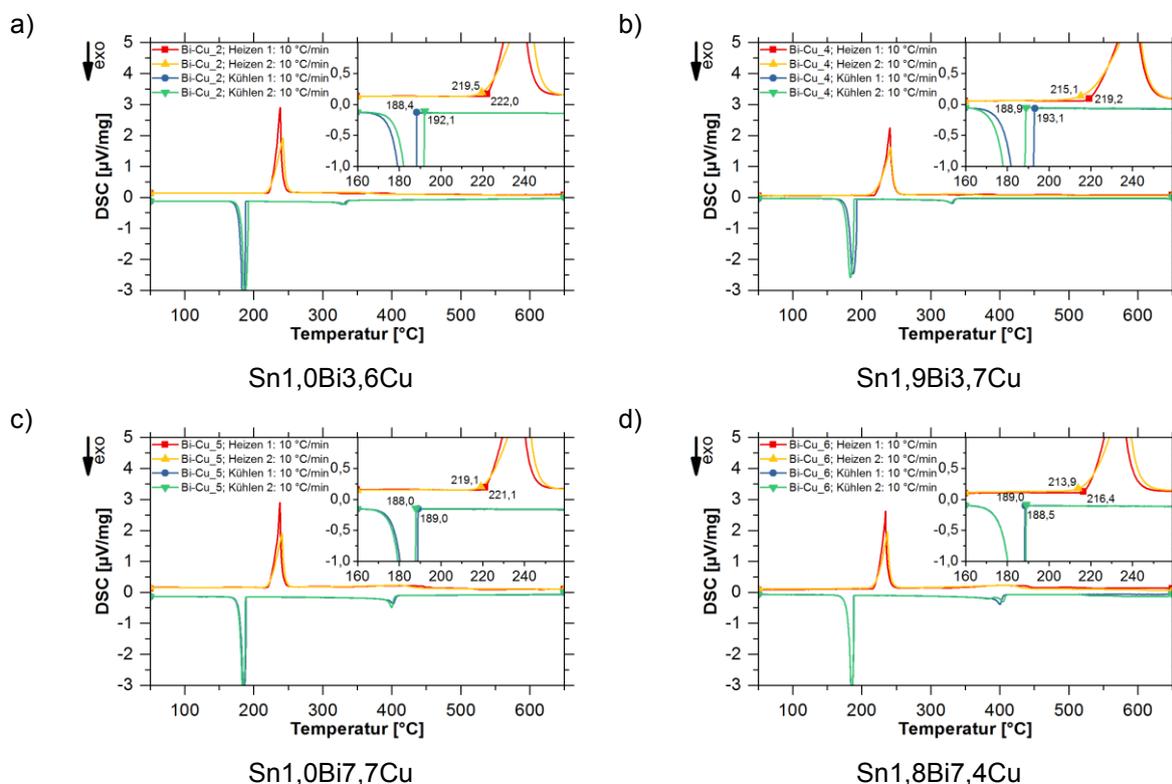


Abbildung 65: DSC-Kurven von Sn-Bi-Cu-Legierungen bei $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ unter N_2 -Atmosphäre; a) Bi-Cu_2, b) Bi-Cu_4, c) Bi-Cu_5 und d) Bi-Cu_6

Tabelle 55: Modellgleichungen der binären sowie ternären Sn-Legierungen mit Bi und Cu als auch des Grundmaterials für 0–2 Massen-% Bi und 0–2 Massen-% Cu

		Modellgleichung	R^2	Q^2	N	MG	Rep.
Heizen	T_{Sol}	$235,39 - 6,70 \cdot \omega_{Bi} - 1,55 \cdot \omega_{Cu} - 0,05 \cdot HR - 2,41 \cdot \text{Zyklus} + 1,11 \cdot \omega_{Bi}^2 + 0,16 \cdot \omega_{Cu}^2 - 0,32 \cdot \omega_{Bi} \cdot \omega_{Cu}$	0,925	0,906	76	-0,200	0,973
	T_{Liq}	$234,51 + 0,16 \cdot \omega_{Bi} - 0,96 \cdot \omega_{Cu} + 0,57 \cdot HR + 2,95 \cdot \text{Zyklus} + 0,13 \cdot \omega_{Cu}^2 - 0,72 \cdot \omega_{Bi} \cdot \omega_{Cu}$	0,830	0,790	76	0,410	0,873
Kühlen	T_{Liq}	$206,77 - 7,48 \cdot \omega_{Bi} - 1,37 \cdot \omega_{Cu} - 0,14 \cdot HR - 2,93 \cdot \text{Zyklus} + 1,07 \cdot \omega_{Bi} \cdot \omega_{Cu}$	0,466	0,366	73	0,386	0,625
	T_{Sol}	$206,55 - 8,53 \cdot \omega_{Bi} - 1,59 \cdot \omega_{Cu} - 0,53 \cdot HR - 2,42 \cdot \text{Zyklus} + 1,31 \cdot \omega_{Bi} \cdot \omega_{Cu}$	0,674	0,614	74	0,608	0,725
	ΔT	$28,61 + 6,94 \cdot \omega_{Bi} + 1,27 \cdot \omega_{Cu} + 0,65 \cdot HR + 5,58 \cdot \text{Zyklus} - 1,71 \cdot \omega_{Bi} \cdot \omega_{Cu}$	0,646	0,581	74	0,521	0,721

R^2 Korrelationskoeffizient [-] Q^2 Modellvorhersagekraft [-]
 N Anzahl der berücksichtigten Werte [-] MG Modellgültigkeit [-]
 Rep. Reproduzierbarkeit [-]

Die Schmelzausschläge der ternären Bi-Ni-Werkstoffe in Abbildung 66 sind breit aber nicht doppelt. Bei der Erstarrung erscheinen leichte Knicke in den Peaks, die auf einen geringen

Anteil einer zweiten Festphase schließen lassen. Der Versuch Bi-Ni_5 bei 5 °C/min wird aufgrund eines Gerätefehlers abgebrochen und nachfolgend mit den gleichen Einstellungen wiederholt. Kleinste Mengen intermetallischer Phasen scheiden sich oberhalb von 405 °C (vergleiche Tabelle 88 in Anhang B) aus. Durch Wismutsteigerung nimmt T_{Sol} beim Heizen unabhängig vom Anteil an legierten Nickel linear ab (siehe Anhang C, Abbildung 102 a) und Tabelle 56). Folglich verschiebt sich der Kennwert in Abhängigkeit vom Bi-Level auf nahezu geraden Linien. Ein kleiner Krümmungsanteil resultiert aus dem leicht erhöhten Temperaturniveau der Ni-freien Materialien. Die vollständige Verflüssigung der ternären Sn-Bi-Ni-Werkstoffe erfolgt bei $243,1 \pm 3,4$ °C (Tabelle 85). Bei Umkehr des Temperaturgradienten tritt eine Unterkühlung von $27,4 \pm 6,6$ °C (vergleiche Tabelle 87, Anhang B) auf. Das Minimum von ΔT ist bei 1,4 Massen-% Bi und 1,2 Massen-% Ni zu erreichen. Hinsichtlich der Liquidustemperatur beim Kühlen sind bei zunehmendem Bi-Gehalt zwei Gruppen zu unterscheiden. Einerseits verringern sich die Messwerte bei Abwesenheit von Ni stark, wogegen mittlere und hohe Konzentrationen des Elements zu einem T_{Liq} von $215,7 \pm 3,8$ °C führen. Bei der Betrachtung der Modellgleichung (Tabelle 56) sowie der gemessenen Temperaturen über den Ni-Gehalt in Abbildung 102 d) wird deutlich, dass die Werte nach einem parabolischen Verlauf stark ansteigen und das Maximum bei 1,1 Massen-% Ni erreichen. Während der Knickpunkt der Peaks bei $206,3 \pm 6,0$ °C liegt, pendelt T_{Sol} der Sn-Bi-Ni-Materialien in Tabelle 86 unter Anhang B um $203,3 \pm 6,7$ °C. Der teigige Bereich beläuft sich dabei auf 5,8–20,2 °C.

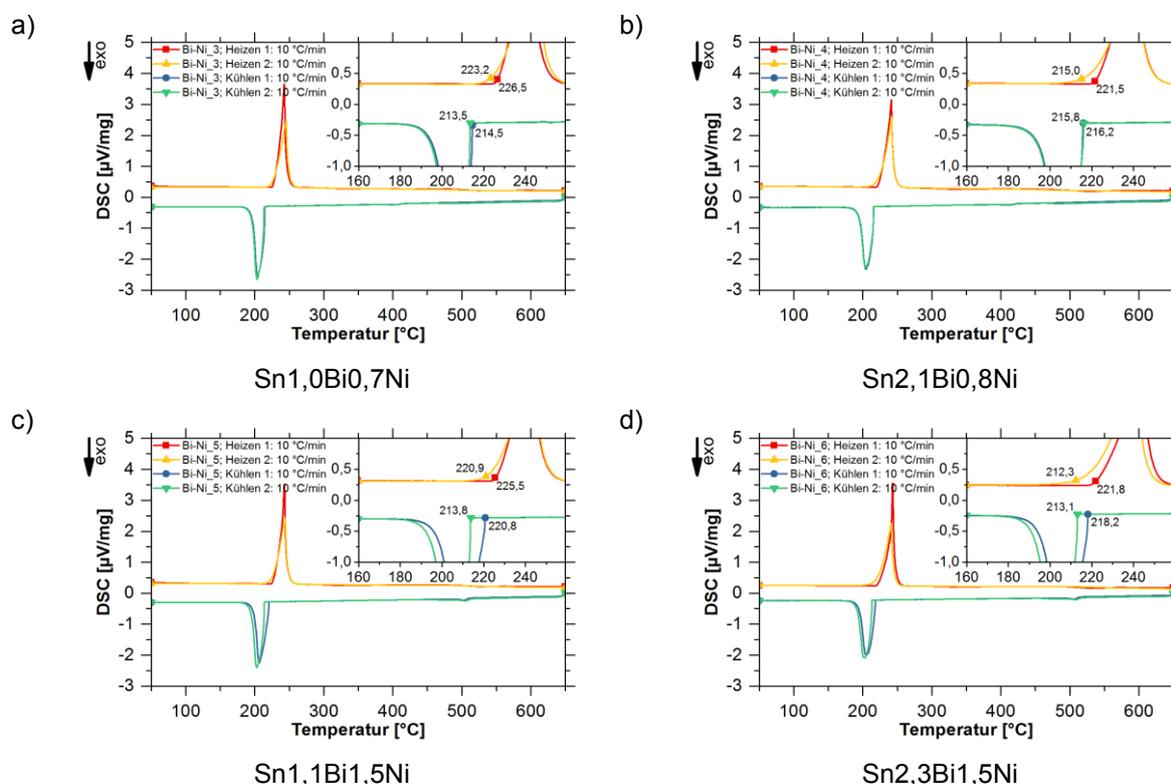


Abbildung 66: DSC-Kurven von Sn-Bi-Ni-Legierungen bei 10 °C/min unter N₂-Atmosphäre; a) Bi-Ni_3, b) Bi-Ni_4, c) Bi-Ni_5 und d) Bi-Ni_6

Tabelle 56: Modellgleichungen der binären sowie ternären Sn-Legierungen mit Bi und Ni als auch des Grundmaterials für 0–2 Massen-% Bi und 0–2 Massen-% Ni

		Modellgleichung	R ²	Q ²	N	MG	Rep.
Heizen	T _{Sol}	$236,60 - 5,18 \cdot \omega_{\text{Bi}} - 3,00 \cdot \omega_{\text{Ni}} - 0,07 \cdot \text{HR} - 2,99 \cdot \text{Zyklus} + 1,21 \cdot \omega_{\text{Ni}}^2$	0,894	0,871	70	-0,200	0,978
	T _{Liq}	$236,57 - 0,31 \cdot \omega_{\text{Bi}} + 1,07 \cdot \omega_{\text{Ni}} + 0,48 \cdot \text{HR} + 2,10 \cdot \text{Zyklus} - 1,54 \cdot \omega_{\text{Bi}} \cdot \omega_{\text{Ni}}$	0,744	0,688	70	0,414	0,825
Kühlen	T _{Liq}	$205,34 - 2,97 \cdot \omega_{\text{Bi}} + 40,67 \cdot \omega_{\text{Ni}} - 0,32 \cdot \text{HR} - 1,71 \cdot \text{Zyklus} - 1,58 \cdot \omega_{\text{Bi}}^2 - 20,23 \cdot \omega_{\text{Ni}}^2 + 4,72 \cdot \omega_{\text{Bi}} \cdot \omega_{\text{Ni}}$	0,920	0,897	68	0,537	0,939
	T _{Sol}	$207,14 - 7,86 \cdot \omega_{\text{Bi}} + 25,62 \cdot \omega_{\text{Ni}} - 0,80 \cdot \text{HR} - 0,71 \cdot \text{Zyklus} - 13,91 \cdot \omega_{\text{Ni}}^2 + 5,06 \cdot \omega_{\text{Bi}} \cdot \omega_{\text{Ni}}$	0,868	0,835	68	0,445	0,909
	ΔT	$31,79 + 1,57 \cdot \omega_{\text{Bi}} - 42,08 \cdot \omega_{\text{Ni}} + 0,81 \cdot \text{HR} + 4,19 \cdot \text{Zyklus} + 1,97 \cdot \omega_{\text{Bi}}^2 + 21,48 \cdot \omega_{\text{Ni}}^2 - 6,11 \cdot \omega_{\text{Bi}} \cdot \omega_{\text{Ni}}$	0,918	0,895	68	0,563	0,936

R²..... Korrelationskoeffizient [-] Q²..... Modellvorhersagekraft [-]
 N..... Anzahl der berücksichtigten Werte [-] MG..... Modellgültigkeit [-]
 Rep..... Reproduzierbarkeit [-]

Bei Sn-Bi-Zn-Materialien treten bei Zn-Anteilen unter 7,2 Massen-% Doppelpeaks auf (siehe Abbildung 67). Der genaue Grenzgehalt lässt sich aufgrund fehlender Daten im Bereich von 3,1–7,1 Massen-% Zn nicht bestimmen. Anders als im System Sn-Ag-Zn liegen zwischen Wismut und Zink keine intermetallischen Verbindungen vor. Dies äußert sich dadurch, dass es zu keinen höherschmelzenden Ausscheidungen im Kühlmodus kommt.

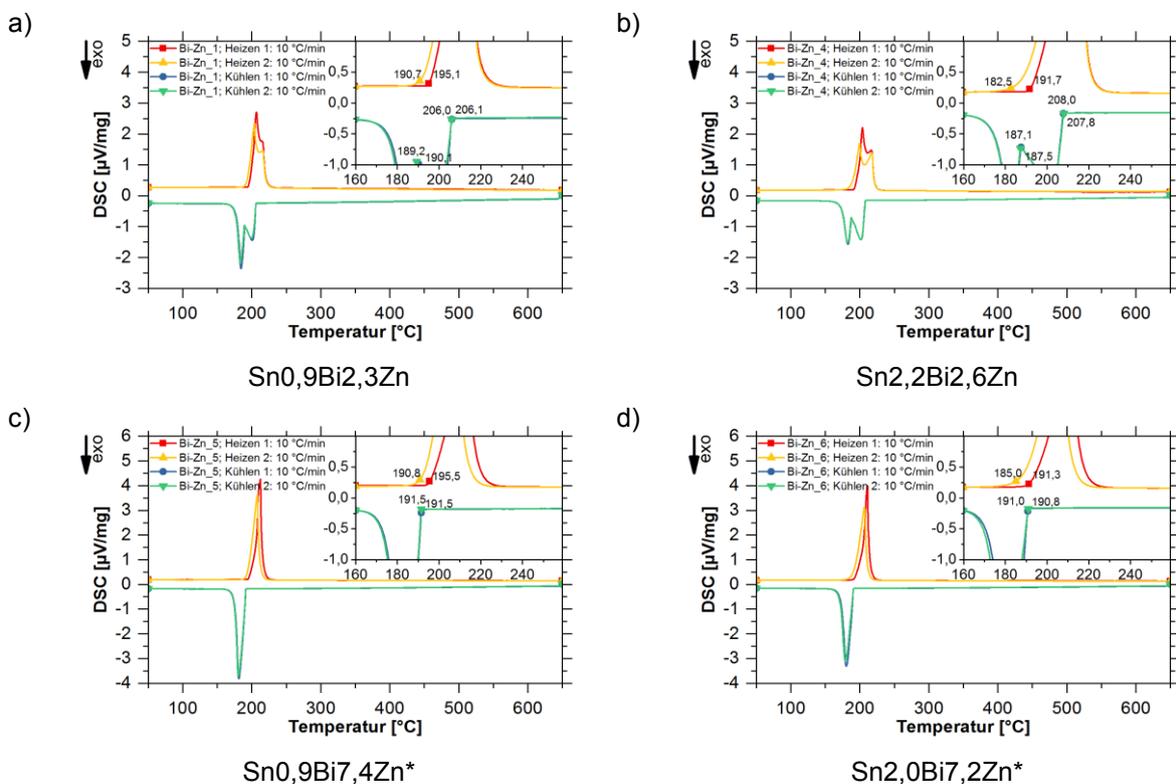


Abbildung 67: DSC-Kurven von Sn-Bi-Zn-Legierungen bei 10 °C/min unter N₂-Atmosphäre; a) Bi-Zn_1, b) Bi-Zn_4, c) Bi-Zn_5* und d) Bi-Zn_6*; *) abweichende Skalierung

Die Solidustemperaturen nehmen im Heizmodus mit ansteigendem Bi-Anteil annähernd linear ab. Zusätzlich ist in Abbildung 103 a) unter Anhang C ein sprunghafter Abfall um rund 33 °C durch Zugabe von Zink ersichtlich. Letzteres verursacht neuerlich eine negative Modellgültigkeit. Die Liquidustemperatur ist nahezu unabhängig vom Bi-Anteil (vergleiche Abbildung 103 b)). Vielmehr ergibt sich eine starke Abnahme durch Zn-Beimengung. Folglich lassen sich bei den ternären Sn-Bi-Zn-Materialien zwei Gruppen definieren. Die erste Fraktion (Bi-Zn_1 bis Bi-Zn_4) beginnt bei $191,5 \pm 4,1$ °C zu schmelzen, zeigt den neuerlichen Anstieg für eine zweite Phase bei $211,2 \pm 4,2$ °C und ist ab $217,5 \pm 3,4$ °C vollständig flüssig. Dabei resultieren die höheren Heizraten in einer Peakverbreiterung (vergleiche Tabelle 91 in Anhang B). Bei der Abkühlung treten die ersten Festphasen ab $206,2 \pm 3,1$ °C und der zweite Ausschlag bei $187,8 \pm 5,3$ °C auf. Laut Tabelle 90 ist die Erstarrung bei $181,7 \pm 7,2$ °C abgeschlossen. Das Schmelzen der zweiten Gruppe erfolgt im Temperaturintervall von $190,8 \pm 4,3$ °C bis $210,1 \pm 4,2$ °C ohne einen Zusatzpeak (siehe Tabelle 89, Anhang B). Nach einer vergleichsweise stärkeren Unterkühlung von $19,4 \pm 6,6$ °C startet die Flüssig-Fest-Phasenumwandlung bei $190,7 \pm 2,8$ °C. Der teigige Bereich ist bei Einzelpeaks üblicherweise etwas schmaler und liegt hier bei $11,6 \pm 3,9$ °C. Die Solidustemperatur beläuft sich folgend auf $179,1 \pm 6,6$ °C. T_{Sol} erreicht im Kühlmodus entsprechend der Anpassungsformel in Tabelle 57 das Minimum bei 1,0 Massen-% Bi und 5,9 Massen-% Zn.

Tabelle 57: Modellgleichungen der binären sowie ternären Sn-Legierungen mit Bi und Zn als auch des Grundmaterials für 0–2 Massen-% Bi und 0–2 Massen-% Zn

		Modellgleichung	R ²	Q ²	N	MG	Rep.
Heizen	T _{Sol}	$237,36 - 4,77 \cdot \omega_{\text{Bi}} - 17,55 \cdot \omega_{\text{Zn}} - 0,07 \cdot \text{HR} - 3,75 \cdot \text{Zyklus} + 1,72 \cdot \omega_{\text{Zn}}^2 + 0,34 \cdot \omega_{\text{Bi}} \cdot \omega_{\text{Zn}}$	0,982	0,978	70	-0,200	0,998
	T _{Liq}	$239,14 - 0,10 \cdot \omega_{\text{Bi}} - 13,81 \cdot \omega_{\text{Zn}} + 0,55 \cdot \text{HR} + 0,17 \cdot \text{Zyklus} + 1,23 \cdot \omega_{\text{Zn}}^2$	0,967	0,961	70	0,560	0,978
Kühlen	T _{Liq}	$201,18 - 3,04 \cdot \omega_{\text{Bi}} + 7,71 \cdot \omega_{\text{Zn}} - 0,35 \cdot \text{HR} - 0,32 \cdot \text{Zyklus} - 1,08 \cdot \omega_{\text{Zn}}^2$	0,836	0,799	68	0,509	0,902
	T _{Sol}	$206,60 - 6,15 \cdot \omega_{\text{Bi}} - 4,47 \cdot \omega_{\text{Zn}} - 0,87 \cdot \text{HR} - 1,15 \cdot \text{Zyklus} + 0,30 \cdot \omega_{\text{Zn}}^2 + 1,05 \cdot \omega_{\text{Bi}} \cdot \omega_{\text{Zn}}$	0,781	0,722	67	0,859	0,754
	ΔT	$38,64 + 2,59 \cdot \omega_{\text{Bi}} - 21,85 \cdot \omega_{\text{Zn}} + 0,87 \cdot \text{HR} + 0,96 \cdot \text{Zyklus} + 2,34 \cdot \omega_{\text{Zn}}^2$	0,944	0,932	69	0,538	0,965

R²..... Korrelationskoeffizient [-] Q²..... Modellvorhersagekraft [-]
N..... Anzahl der berücksichtigten Werte [-] MG..... Modellgültigkeit [-]
Rep..... Reproduzierbarkeit [-]

Die Thermogramme der ternären Sn-Cu-Ni-Legierungen in Abbildung 68 sind von einfachen Schmelzpeaks und bauchigen Erstarrungsausschlägen geprägt. Zusätzlich erstreckt sich die Auflösung von intermetallischen Phasen über einen weiten Bereich bis hin zu Temperaturen über 500 °C (vergleiche Tabelle 95 in Anhang B). Tabelle 96 unter Anhang B fasst die

Temperaturen eben dieser Ausscheidungen beim Abkühlen zusammen. Beim zweiten Kühl- durchgang der Probe Cu-Ni_2 tritt ein unerwarteter Abfall des DSC-Signals bei etwas erhöhten Temperaturen auf. Aus diesem Grund wird der Versuch erneut durchgeführt.

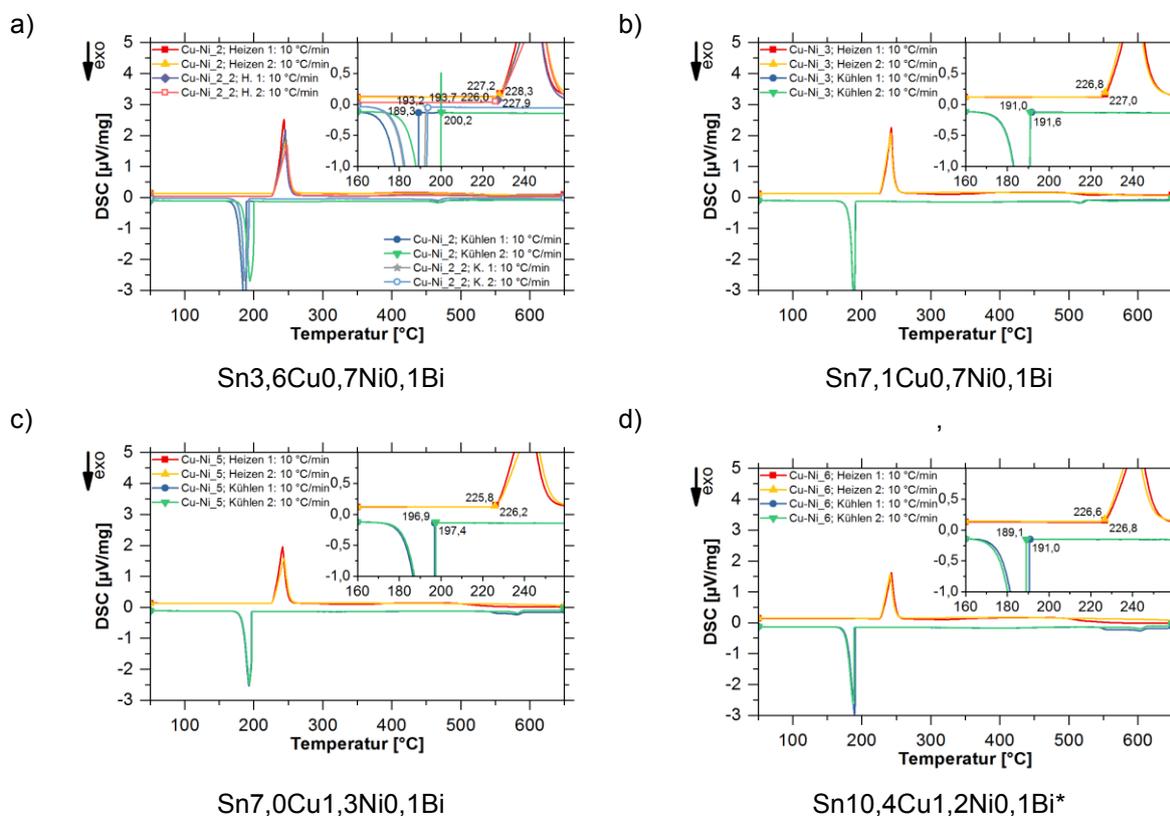


Abbildung 68: DSC-Kurven von Sn-Cu-Ni-Legierungen bei 10 °C/min unter N₂-Atmosphäre; a) Cu-Ni_2, b) Cu-Ni_3, c) Cu-Ni_5 und d) Cu-Ni_6*; *) außerhalb des angestrebten Legierungsbereichs

Die Solidustemperaturen im Heizmodus sinken durch den Zusatz von Kupfer ein wenig ab. Insgesamt verbleiben die Werte jedoch auf einem hohen Niveau (vergleiche Tabelle 58 und Abbildung 104, Anhang C). Sie beträgt für die ternären Sn-Cu-Ni-Legierungen $227,2 \pm 0,9$ °C. Nach einem Schmelzintervall von $16,8 \pm 3,6$ °C (siehe auch Tabelle 94 in Anhang B) sind die Materialien entsprechend Tabelle 92 bei $244,0 \pm 4,2$ °C mit Ausnahme der sich auflösenden IMCs vollständig flüssig. Durch Ableiten der Näherungsformel für ΔT in Tabelle 58 erreicht die Unterkühlung das Maximum bei 8,9 Massen-% Cu und 1,0 Massen-% Ni. Aufgrund der durchgängigen Einzelpeaks erreicht der Mittelwert von ΔT $51,6 \pm 7,9$ °C und damit das höchste Ergebnis aller Legierungssysteme. Die Erstarrung läuft zwischen $192,3 \pm 5,4$ °C und $188,7 \pm 5,4$ °C (siehe Tabelle 93) ab. Während die Zugabe von Cu im Kühlmodus sowohl auf die Liquidus- als auch die Solidustemperatur senkend wirkt, führen die Nickeladditive zum gegenteiligen Effekt. Des Weiteren ist hier zu beachten, dass die Wechselwirkungen der Elemente auch niedrigere Temperaturen ergeben. Das berechnete Minimum von T_{Liq} liegt bei

7,5 Massen-% Cu sowie 0,3 Massen-% Ni, jenes von T_{Sol} wäre hingegen bei 12,2 Massen-% Cu sowie 6,8 Massen-% Ni und somit außerhalb des Messbereichs zu finden.

Tabelle 58: Modellgleichungen der binären sowie ternären Sn-Legierungen mit Cu und Ni als auch des Grundmaterials für 0–2 Massen-% Cu und 0–2 Massen-% Ni

		Modellgleichung	R ²	Q ²	N	MG	Rep.
Heizen	T _{Sol}	$230,17 - 1,06 \cdot \omega_{\text{Cu}} - 0,36 \cdot \omega_{\text{Ni}} + 0,07 \cdot \text{HR} - 0,31 \cdot \text{Zyklus} + 0,08 \cdot \omega_{\text{Cu}}^2$	0,788	0,741	70	0,642	0,842
	T _{Liq}	$235,51 - 0,08 \cdot \omega_{\text{Cu}} + 1,50 \cdot \omega_{\text{Ni}} + 0,61 \cdot \text{HR} + 1,69 \cdot \text{Zyklus} - 0,30 \cdot \omega_{\text{Cu}} \cdot \omega_{\text{Ni}}$	0,866	0,837	70	0,611	0,904
Kühlen	T _{Liq}	$208,43 - 3,71 \cdot \omega_{\text{Cu}} + 9,21 \cdot \omega_{\text{Ni}} - 0,32 \cdot \text{HR} - 0,97 \cdot \text{Zyklus} + 0,27 \cdot \omega_{\text{Cu}}^2 - 1,23 \cdot \omega_{\text{Cu}} \cdot \omega_{\text{Ni}}$	0,823	0,785	68	0,984	0,665
	T _{Sol}	$207,05 - 3,48 \cdot \omega_{\text{Cu}} + 3,72 \cdot \omega_{\text{Ni}} - 0,62 \cdot \text{HR} - 0,43 \cdot \text{Zyklus} + 0,23 \cdot \omega_{\text{Cu}}^2 - 0,31 \cdot \omega_{\text{Cu}} \cdot \omega_{\text{Ni}}$	0,808	0,762	68	0,991	0,605
	ΔT	$27,38 + 3,39 \cdot \omega_{\text{Cu}} - 7,80 \cdot \omega_{\text{Ni}} + 0,93 \cdot \text{HR} + 2,71 \cdot \text{Zyklus} - 0,24 \cdot \omega_{\text{Cu}}^2 + 0,88 \cdot \omega_{\text{Cu}} \cdot \omega_{\text{Ni}}$	0,833	0,798	68	0,993	0,641

R²..... Korrelationskoeffizient [-] Q²..... Modellvorhersagekraft [-]
N..... Anzahl der berücksichtigten Werte [-] MG..... Modellgültigkeit [-]
Rep..... Reproduzierbarkeit [-]

Da sowohl bei Kupfer als auch bei Zink der gewählte Legierungsbereich größer ist, sollten die ternären Sn-Cu-Zn-Materialien über die höchsten Gesamtadditivkonzentrationen aller zehn gewählten Systeme verfügen. Aufgrund des starken Zn-Abdampfens vermindert sich der Maximalgehalt jedoch von 8 Massen-% auf 5 Massen-%. Besonders ins Auge fallen die DSC-Kurven des Werkstoffs Cu-Zn_5 (vergleiche Abbildung 69 c)). Dieser weist als einziger im vorliegenden System einen höheren Zn- als Cu-Gehalt auf. Folglich bilden sich nur hier Doppel- bis Dreifachpeaks. Letztere zeigen sich jeweils im ersten Heizzyklus aufgrund des Ungleichgewichts resultierend aus dem Abschreckprozess in der Materialherstellung. Die Präzipitation intermetallischer Phasen bei erhöhten Temperaturen scheint hingegen davon unabhängig zu sein und erfolgt oberhalb von 385 °C (siehe auch Tabelle 100 in Anhang B).

Das Auftreten erster flüssiger Phasen hängt im Wesentlichen davon ab, ob das Zink mit Zinn im Eutektikum vorliegt, oder ob ersteres durch Anwesenheit von Kupfer in intermetallischen Phasen abgebunden wird. Demnach errechnet sich T_{Sol} für die Materialien mit $\omega_{\text{Cu}} > \omega_{\text{Zn}}$ zu $223,3 \pm 1,1$ °C und für Sn_{3,5}Cu_{4,8}Zn_{0,1}Bi zu $196,9 \pm 1,2$ °C (siehe Tabelle 97). Diese lassen sich mit den binären Cu- ($227,4 \pm 1,1$ °C) bzw. Zn-Legierungen ($197,5 \pm 0,9$ °C) vergleichen. Die unterschiedlichen Temperaturniveaus sind auch sehr gut in Abbildung 105 a) zu erkennen. Des Weiteren erfolgt die Verflüssigung durch Zinkbeimengung bei geringeren Werten. Die Erhöhung von Cu als auch die Wechselwirkungen mit Zn vermindern den Effekt (vergleiche Tabelle 59 und Abbildung 105 b) unter Anhang C). Nach Ausscheidung von Präzipitaten und einer Unterkühlung von $19,3 \pm 6,1$ beginnt die Erstarrung der ternären Sn-Cu-Zn-Legierungen bei $218,0 \pm 2,8$ °C. Die Solidustemperatur in Tabelle 98 variiert neuerlich stärker aufgrund des

Doppelpeaks mit breiterem Fest-Flüssig-Intervall (siehe Tabelle 99, Anhang B) bei Cu-Zn₅ ($T_{Sol} = 189,1 \pm 4,2 \text{ }^\circ\text{C}$). Die anderen Materialien verfestigen bereits bei $206,4 \pm 6,4 \text{ }^\circ\text{C}$. Neben den signifikanten Punkten der ternären Werkstoffe in Abbildung 105 sind jene der Grundlegierung und binären Cu- bzw. Zn- überlagert. Dies gilt auch für die statistischen Modelle in Tabelle 59. Letztere sind aufgrund der beschriebenen Einflüsse wenig zufriedenstellend.

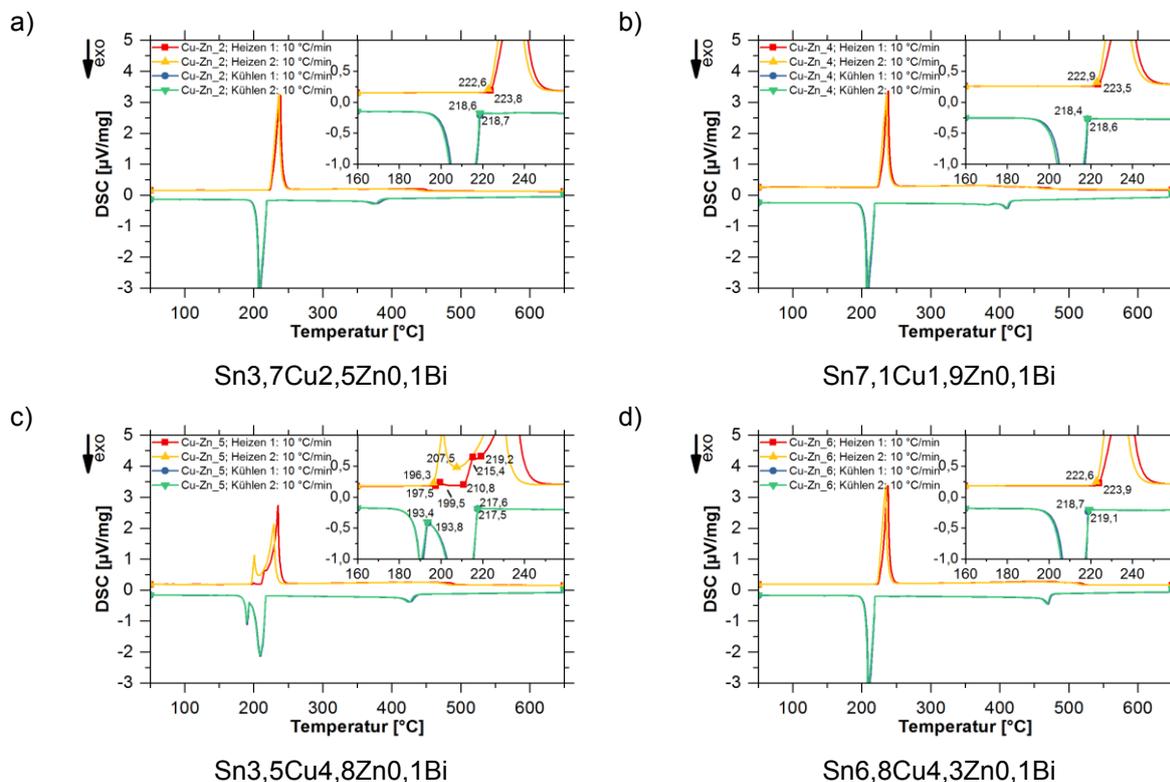


Abbildung 69: DSC-Kurven von Sn-Cu-Zn-Legierungen bei 10 °C/min unter N₂-Atmosphäre; a) Cu-Zn₂, b) Cu-Zn₄, c) Cu-Zn₅ und d) Cu-Zn₆

Tabelle 59: Modellgleichungen der binären sowie ternären Sn-Legierungen mit Cu und Zn als auch des Grundmaterials für 0–2 Massen-% Cu und 0–2 Massen-% Zn

		Modellgleichung	R ²	Q ²	N	MG	Rep.
Heizen	T _{Sol}	$231,04 + 0,38 \cdot \omega_{Cu} - 10,73 \cdot \omega_{Zn} - 0,05 \cdot HR - 1,11 \cdot \text{Zyklus} + 0,81 \cdot \omega_{Zn}^2 + 0,77 \cdot \omega_{Cu} \cdot \omega_{Zn}$	0,733	0,685	68	-0,200	0,999
	T _{Liq}	$238,58 + 3,52 \cdot \omega_{Cu} - 9,59 \cdot \omega_{Zn} + 0,52 \cdot HR - 1,44 \cdot \text{Zyklus} - 0,46 \cdot \omega_{Cu}^2 + 0,73 \cdot \omega_{Zn}^2 + 0,74 \cdot \omega_{Cu} \cdot \omega_{Zn}$	0,930	0,909	68	-0,200	0,995
Kühlen	T _{Liq}	$202,47 + 1,06 \cdot \omega_{Cu} + 8,62 \cdot \omega_{Zn} - 0,37 \cdot HR - 0,57 \cdot \text{Zyklus} - 0,20 \cdot \omega_{Cu}^2 - 1,23 \cdot \omega_{Zn}^2 + 0,43 \cdot \omega_{Cu} \cdot \omega_{Zn}$	0,883	0,846	66	-0,200	0,978
	T _{Sol}	$203,52 + 2,77 \cdot \omega_{Cu} - 1,86 \cdot \omega_{Zn} - 0,79 \cdot HR - 1,99 \cdot \text{Zyklus} - 0,38 \cdot \omega_{Cu}^2 + 0,86 \cdot \omega_{Cu} \cdot \omega_{Zn}$	0,620	0,537	68	-0,200	0,976
	ΔT	$36,36 + 0,77 \cdot \omega_{Cu} - 17,00 \cdot \omega_{Zn} + 0,90 \cdot HR - 1,05 \cdot \text{Zyklus} + 1,80 \cdot \omega_{Zn}^2 + 0,25 \cdot \omega_{Cu} \cdot \omega_{Zn}$	0,936	0,921	66	-0,200	0,981

R²..... Korrelationskoeffizient [-] Q²..... Modellvorhersagekraft [-]
 N..... Anzahl der berücksichtigten Werte [-] MG Modellgültigkeit [-]
 Rep. Reproduzierbarkeit [-]

Alle ternären Sn-Ni-Zn-Legierungen weisen deutliche Doppelpeaks auf (siehe Abbildung 70). Diese sind mit Ausnahme der Legierung Sn_{0,9}Ni_{7,0}Zn_{0,1}Bi, welche einen hohen Zink- bei mittlerem Nickelgehalt beinhaltet, relativ deutlich voneinander getrennt. Während im ersten Heizzyklus meist der Peak bei höheren Temperaturen über die größere Intensität verfügt, kehrt sich das Verhalten im zweiten Durchgang um. Die Kühlkurven der Legierungen sind unabhängig von der vorangehenden Behandlung nahezu deckungsgleich. Geringe Verschiebungen ergeben sich durch die Veränderung der Kühlrate. Des Weiteren treten teilweise mehrere höherschmelzende IMCs auf, deren Ausscheidungsstarttemperaturen in Tabelle 104 zusammengefasst werden.

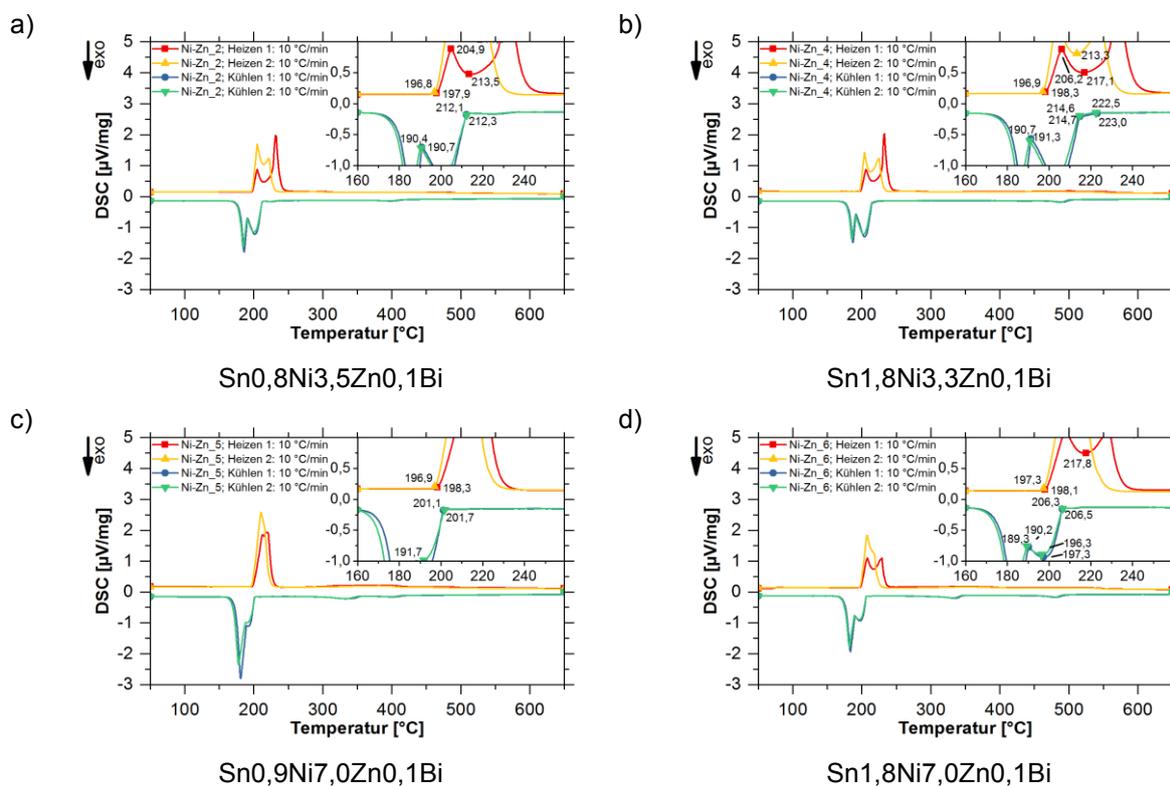


Abbildung 70: DSC-Kurven von Sn-Ni-Zn-Legierungen bei 10 °C/min unter N₂-Atmosphäre; a) Ni-Zn₂, b) Ni-Zn₄, c) Ni-Zn₅ und d) Ni-Zn₆

Die Solidustemperaturen dieses Legierungssystems lassen sich neuerlich in zwei Gruppen einteilen. Bei der ersten, die sich aus den binären Sn-Ni-Materialien zusammensetzt, belaufen sich die gemessenen Temperaturen auf $230,2 \pm 0,7^\circ\text{C}$. Diese liegen auf dem Niveau des Grundmaterials ($230,4 \pm 0,8^\circ\text{C}$). Sobald Zink beigemischt wird, handelt es sich um Gruppe 2 (binäre und ternäre Werkstoffe), die bei $198,3 \pm 1,2^\circ\text{C}$ schmelzen (siehe Abbildung 106 a) in Anhang C). Die Liquidustemperaturen im Heizzyklus steigen durch Zusatz von Ni an, aber sie sinken bei Zn-Erhöhung (siehe Tabelle 101 unter Anhang B). Die starken Einflüsse der Elemente sind auch in Tabelle 60 ersichtlich. Durch die Polynome zweiten Grades mit dem entsprechenden Abflachen der Additivwirkung besteht die Möglichkeit, ein Minimum bei 1,9 Massen-% Ni und 5,7 Massen-% Zn zu finden. Die Unterkühlung ist den Peakformen

entsprechend mit $17,0 \pm 7,6$ °C (vergleiche Tabelle 103, Anhang B) niedrig. Auffällig sind die etwas geringeren Werte im zweiten Versuchszyklus, die aus der Verbreiterung des Schmelzpeaks im primären Heizdurchgang resultieren. Die Erstarrung erfolgt zwischen $209,9 \pm 4,9$ °C und $183,3 \pm 5,3$ °C (Tabelle 102). T_{Liq} zeigt im Kühlmodus ein ähnliches Verhalten zum Heizen, wogegen die Level der Solidustemperatur beim Erstarren weniger deutlich ausfallen.

Tabelle 60: Modellgleichungen der binären sowie ternären Sn-Legierungen mit Ni und Zn als auch des Grundmaterials für 0–2 Massen-% Ni und 0–2 Massen-% Zn

	Modellgleichung	R ²	Q ²	N	MG	Rep.	
Heizen	T_{Sol}	$230,46 + 5,96 \cdot \omega_{\text{Ni}} - 15,15 \cdot \omega_{\text{Zn}} + 0,04 \cdot \text{HR} -$ $- 1,19 \cdot \text{Zyklus} - 3,32 \cdot \omega_{\text{Ni}}^2 + 1,41 \cdot \omega_{\text{Zn}}^2 +$ $+ 0,56 \cdot \omega_{\text{Ni}} \cdot \omega_{\text{Zn}}$	0,993	0,991	68	-0,103	0,998
	T_{Liq}	$244,38 + 10,27 \cdot \omega_{\text{Ni}} - 9,26 \cdot \omega_{\text{Zn}} + 0,51 \cdot \text{HR} -$ $- 4,99 \cdot \text{Zyklus} - 4,30 \cdot \omega_{\text{Ni}}^2 + 0,65 \cdot \omega_{\text{Zn}}^2 +$ $+ 1,00 \cdot \omega_{\text{Ni}} \cdot \omega_{\text{Zn}}$	0,911	0,886	68	-0,200	0,981
Kühlen	T_{Liq}	$209,26 + 14,98 \cdot \omega_{\text{Ni}} + 0,86 \cdot \omega_{\text{Zn}} - 0,34 \cdot \text{HR} -$ $- 0,59 \cdot \text{Zyklus} - 4,80 \cdot \omega_{\text{Ni}}^2 - 0,34 \cdot \omega_{\text{Zn}}^2$	0,935	0,918	65	0,216	0,980
	T_{Sol}	$211,47 + 4,46 \cdot \omega_{\text{Ni}} - 7,48 \cdot \omega_{\text{Zn}} - 0,79 \cdot \text{HR} -$ $- 1,31 \cdot \text{Zyklus} - 1,44 \cdot \omega_{\text{Ni}}^2 + 0,60 \cdot \omega_{\text{Zn}}^2$	0,976	0,969	62	0,695	0,982
	ΔT	$35,62 - 3,63 \cdot \omega_{\text{Ni}} - 10,12 \cdot \omega_{\text{Zn}} + 0,85 \cdot \text{HR} -$ $- 4,97 \cdot \text{Zyklus} + 0,99 \cdot \omega_{\text{Zn}}^2 + 0,96 \cdot \omega_{\text{Ni}} \cdot \omega_{\text{Zn}}$	0,831	0,787	66	0,262	0,938

R²..... Korrelationskoeffizient [-] Q²..... Modellvorhersagekraft [-]
N..... Anzahl der berücksichtigten Werte [-] MG..... Modellgültigkeit [-]
Rep..... Reproduzierbarkeit [-]

4.4 REM/EDX-Charakterisierung

Um die im Rahmen der Thermoanalyse bestimmten Temperaturen für die Bildung bzw. Auflösung von Gefügebestandteilen den jeweiligen Phasen zuzuordnen, erweist sich eine Charakterisierung der Mikrostruktur als unabdingbar. Für die von den Legierungszylindern abgetrennten Metallscheiben ist eine möglichst sorgfältige Präparation nötig. An diverse Schleifpapiere auf SiC-Basis folgt das Polieren mit einer Al₂O₃-Suspension der Korngröße 0,06 µm. Trotz der Anwendung verringerter Anpressdrücke lässt sich das Einbetten von SiC-Partikeln in die Probenoberfläche nicht vermeiden, sodass diese bei der Auswertung berücksichtigt werden müssen.

Abbildung 71 sowie Abbildung 72 fassen die Gefüge des Grundmaterials und der binären Werkstoffe zusammen. Teilweise werden durch die metallographische Präparation, obwohl diese keinen Ätzworgang enthält, bereits Körner durch variierenden Kontrast erkennbar. Der genannte Effekt tritt bei ausscheidungsarmen Legierungen vermehrt zutage. Die Spektren ausgewählter Probenbereiche für alle untersuchten Legierungen sind in Anhang D dargestellt. Das Grundmaterial in Abbildung 71 a) enthält im Wesentlichen Zinn (vergleiche Tabelle 105). Zusätzlich findet sich eine geringe Beimengung von 0,08 Massen-% Bi im Ausgangsstoff für

die Legierungsherstellung (siehe auch Tabelle 26). Die Wismutkonzentration liegt unter der Auflösungsgrenze des Rasterelektronenmikroskops. Somit erfolgt keine Detektion des Elements, sofern nicht eine lokale Anreicherung zustande kommt. Die Artefakte aus der Präparation bestehen zumeist aus SiC. Diese verfügen über eine kantige Form und erscheinen aufgrund ihres nichtmetallischen Charakters dunkel in den Aufnahmen. Obgleich einige derartige Stellen zur Kontrolle analysiert werden, sind deren Spektren aufgrund der Irrelevanz nicht angeführt. In den dunkleren Sn-Körnern scheiden sich kleinste intermetallische Phasen mit Cu sowie Ni aus, deren Gehalte sich jedoch aufgrund der Anregungsbirne des Elektronenstrahls nicht genau messen lassen.

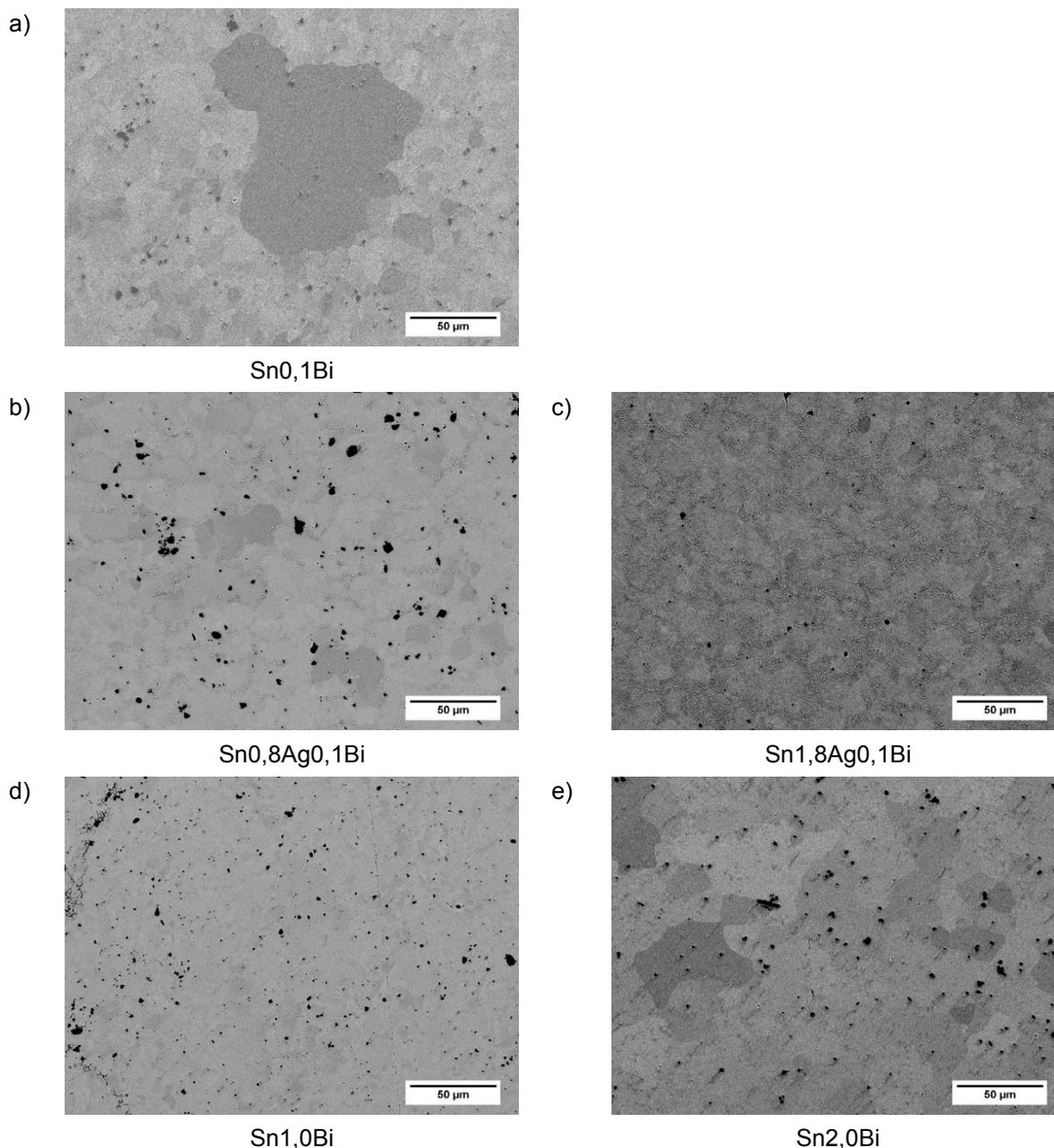


Abbildung 71: REM-Aufnahmen von Mikrostrukturen des Grundmaterials und der binären Sn-Legierungen bei 500-facher Vergrößerung; a) Grund, b) Ag_1, c) Ag_2, d) Bi_1 und e) Bi_2

Die Mikrostruktur von Sn_{0,8}Ag_{0,1}Bi in Abbildung 71 b) ist gekennzeichnet von Sn-Körnern, an deren Grenzen sich intermetallische Sn-Ag-Phasen in eutektischer Struktur ausscheiden. Die analysierte Zusammensetzung entspricht zwar nicht exakt der Ag₃Sn (vergleiche Tabelle 106), jedoch ist neuerlich davon auszugehen, dass der Zinngehalt durch Anregung der umgebenden Matrix überbestimmt wird. Vereinzelt treten IMCs anderer Elemente als Verunreinigungen auf. Laut Summenanalyse findet sich im Material anstelle von Silber Silizium. Das resultiert aus der großen Anzahl eingebetteter SiC-Partikel sowie dem geringen Gehalt an legiertem Ag. Das Übersichtsbild des Gefüges von Sn_{1,8}Ag_{0,1}Bi zeigt eine größere Anzahl von Ag₃Sn-IMCs an den Korngrenzen von Zinn. Diese leuchten aufgrund der größeren Molmasse von Silber hell auf. Das Summenspektrum aus Tabelle 107 deutet auf einen Chemismus von Sn mit 2,3 Massen-% Ag hin. Dies entspricht zwar nicht exakt der mittels Funkenspektrometer bestimmten Zusammensetzung, bietet jedoch eine gute Abschätzung.

Der geringe Anteil von 1,0 Massen-% Bi löst sich vollständig in der Zinnmatrix. Folglich ergeben die Analysen diverser Teilbereiche in Tabelle 108 in Anhang D wiederkehrend das gleiche Ergebnis. Die schwarzen Punkte im Gefüge sind einerseits SiC-Partikel aus der Probenvorbereitung und andererseits ZnO-Verunreinigungen aus dem Herstellungsprozess, die sich wegen deren Unlöslichkeit entlang der Erstarrungsfronten ausscheiden. Auch die Erhöhung der Wismutkonzentration auf 2,0 Massen-% bedingt keine Veränderungen im Gefüge. Dieses enthält an diversen analysierten Stellen 1,8–2,0 Massen-% Bi (vergleiche Tabelle 109). Zusätzlich ist die Messung eines SiC-Partikels angegeben, bei dem neben Silizium und Kohlenstoff Teile der Sn-Bi-Matrix bestimmt werden.

Bei den dunkelgrauen Ausscheidungen in Abbildung 72 a) handelt es sich um intermetallische Cu₆Sn₅-Phasen. An deren Rand finden sich muschelförmige Zonen mit geringeren Kupfergehalten (siehe auch Tabelle 110 unter Anhang D). Da Cu nicht in Sn löslich ist, besteht die Matrix aus reinem Zinn. Die dendritenartige Form der IMCs lässt auf deren primäre Präzipitation bei der Erstarrung schließen. Auch in Sn_{7,1}Cu_{0,1}Bi sind die Ausscheidungsphasen Cu₆Sn₅. Zusätzlich werden einige Partikel mit niedrigeren Cu-Werten bestimmt (vergleiche Tabelle 111): Dies resultiert aus der kleinen Größe der Präzipitate. Die Bildung der Randzonen um die IMCs begründet sich durch die rasche Abkühlung. Die Messung des lokalen Summenspektrums ergibt eine erhöhte Kupferkonzentration von 10,1 Massen-% mit einem Verunreinigungsgehalt von 0,3 Massen-% Nickel, die bei der Funkenspektroskopie in Tabelle 27 nicht vorkommen.

Die Mikrostruktur von Sn_{0,8}Ni_{0,1}Bi zeigt dunkelgraue Ausscheidungen von Ni₃Sn₄ in einer β -Sn-Matrix (siehe Abbildung 72 c)). Neuerlich finden sich am Rand der Partikel hellere Bereiche abweichender Zusammensetzung. Dabei handelt es sich um die metastabile Phase NiSn₄. Derartige IMCs treten auch alleine in der Matrix als nadelartige Präzipitate auf. Die REM/EDX-Analyse liefert einen zu geringen Ni-Gehalt aufgrund der nadelartigen Geometrie.

Das Summenspektrum in Tabelle 111 bewertet die Konzentration an Nickel mit 1,6 Massen% über (vergleiche Tabelle 27). Durch den höheren Ni-Anteil der Legierung Sn1,5Ni0,1Bi resultiert in einer höheren Anzahl an dunkelgrauen Ni₃Sn₄-Dendriten (siehe Abbildung 72 d)). Neben kleinen Präzipitaten und Randbereichen aus NiSn₄ kommen einzelne dendritartige Ausscheidungen (grau) der genannten Phase in der hellgrauen Sn-Matrix vor. Der Chemismus variiert neuerlich entsprechend der Größe aufgrund der Anregungsbirne (siehe Tabelle 113).

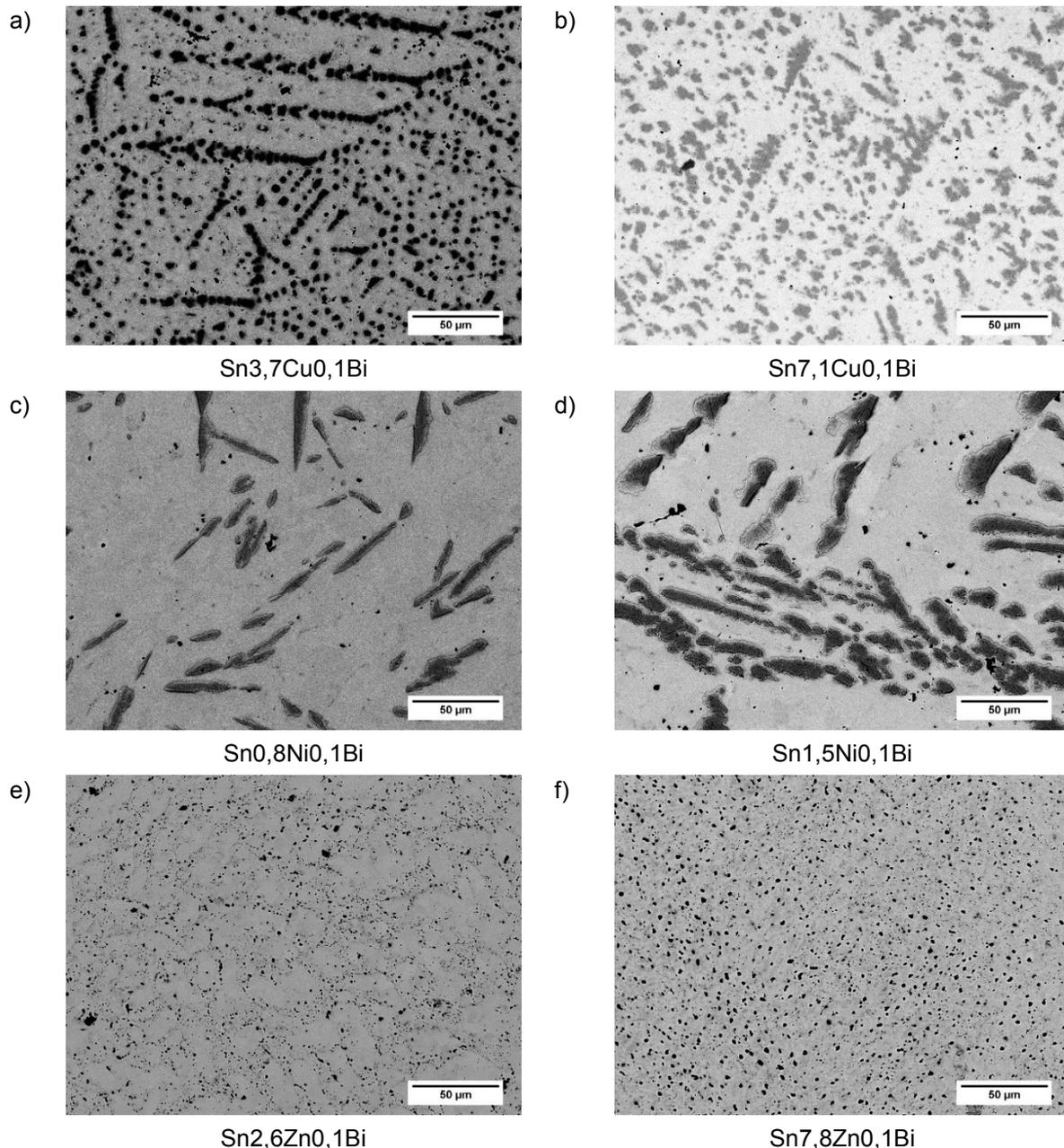


Abbildung 72: REM-Aufnahmen von Mikrostrukturen der binären Sn-Legierungen bei 500-facher Vergrößerung; a) Cu_1, b) Cu_2, c) Ni_1, d) Ni_2, e) Zn_1 und f) Zn_2

Zink besitzt eine geringe Löslichkeit in Zinn. Im eutektischen System Sn-Zn kommen keine intermetallischen Phasen vor. Demnach besteht das Gefüge binärer Legierungen aus β -Sn und η -Zn. Die REM/EDX-Analyse der feinen, rundlichen Zinkpräzipitate (schwarz) erweist sich

als schwierig. Sowohl die kleine Ausdehnung als auch die Oxidation des Elements während der metallographischen Präparation senken den gemessenen Gehalt (vergleiche Tabelle 114 und Tabelle 115 unter Anhang D). Es lassen sich auch einige Bereiche der Matrix analysieren, in denen Zn gelöst vorliegt. Der Vergleich der Mikrostrukturen von Sn_{2,6}Zn_{0,1}Bi sowie Sn_{7,8}Zn_{0,1}Bi veranschaulicht, dass bei der untereutektischen Zusammensetzung neben dem Eutektikum noch primäre Zinnendriten erstarren. Diese sind bei 7,8 Massen-% Zn nicht mehr vorhanden.

In Abbildung 73 sind die Mikrostrukturen von ternären Sn-Ag-Bi-Legierungen mit steigenden Elementkonzentrationen dargestellt. Bereits bei 0,8 Massen-% Ag bilden sich perlschnurartige Ag₃Sn-Präzipitate in den Bereichen der Restschmelze entlang primärer Sn-Dendriten. Neuerlich lassen sich die Konzentrationen der Elemente aufgrund der Mitanregung der Matrix nicht genau bestimmen. An den Sauerstoffverunreinigungen der IMCs wird deutlich, dass bei diesen während der Probenvorbereitung ein stärkerer Angriff als bei der Matrix erfolgt. Manche Zinnkörner enthalten das legierte Wismut in gelöster Form (siehe Tabelle 116, Anhang D). Die Gefügebestandteile verändern sich durch Erhöhung der Elementgehalte auf 1,8 Massen-% Ag und 1,1 Massen-% Bi nicht (vergleiche Tabelle 117 in Anhang D). Jedoch verringert sich die Menge der primären Sn-Dendriten bei gleichzeitiger Zunahme der Eutektika aus Ag₃Sn und β-Sn. Vereinzelt treten plattenartige Ag₃Sn-Phasen auf.

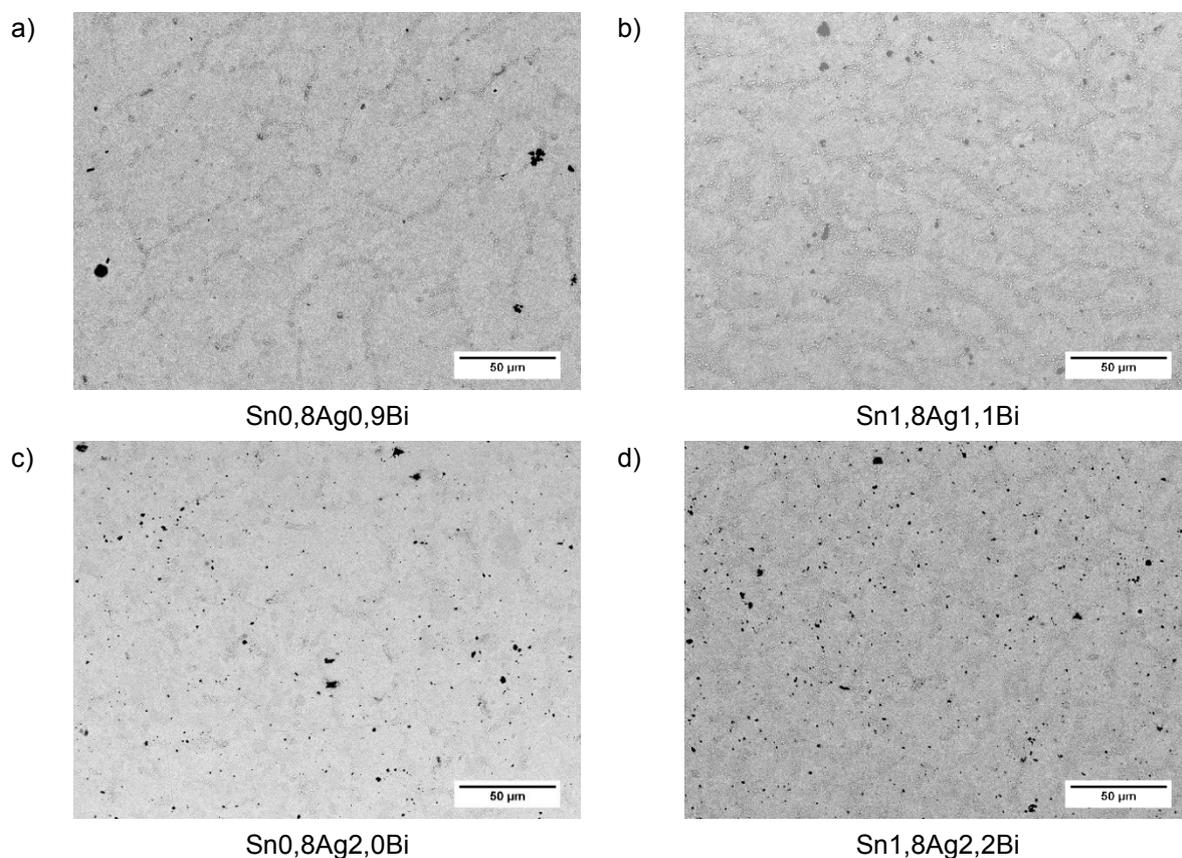


Abbildung 73: REM-Aufnahmen der Mikrostrukturen von Sn-Ag-Bi-Legierungen bei 500-facher Vergrößerung; a) Ag-Bi₂, b) Ag-Bi₄, c) Ag-Bi₅ und d) Ag-Bi₆

Die unter Anhang D in Tabelle 118 dargestellten Spektren deuten neuerlich die Anwesenheit einer teilweise Bi-haltigen Zinnmatrix mit intermetallischen Ausscheidungen der Phase Ag_3Sn an. Letztere sind fein verteilt und weisen spratzige Formen auf, welche die Elementanalyse weiter herabsetzen. Im Summenspektrum eines Teilbereichs der Probe werden neben den Gehalten der legierten Metalle geringfügige Verunreinigungen von Ni, Zn und Si gemessen, die entweder aus der Materialherstellung oder der Präparation stammen. Auch bei etwas angehobenen Bi-Konzentration führt die Erhöhung des Ag-Anteils zur vermehrten Bildung von Ag_3Sn . Neben kleinen runden sowie spratzigen Teilchen treten erste sternenförmige Partikel auf. Die gemessenen Zusammensetzungen zeigt Tabelle 119. Im Summenspektrum von Ag-Bi_6 ergeben sich 2,3 Massen-% Ag und 2,2 Massen-% Bi (siehe auch Tabelle 28). Die Verteilung der einzelnen Elemente ist an den Mappings in Abbildung 74 ersichtlich. Umso kräftiger die Farbintensität erscheint, desto höher erweist sich die lokale Anreicherung. Folglich lässt sich ein regelmäßiges Vorkommen von Wismut über den Querschliff hinweg feststellen.

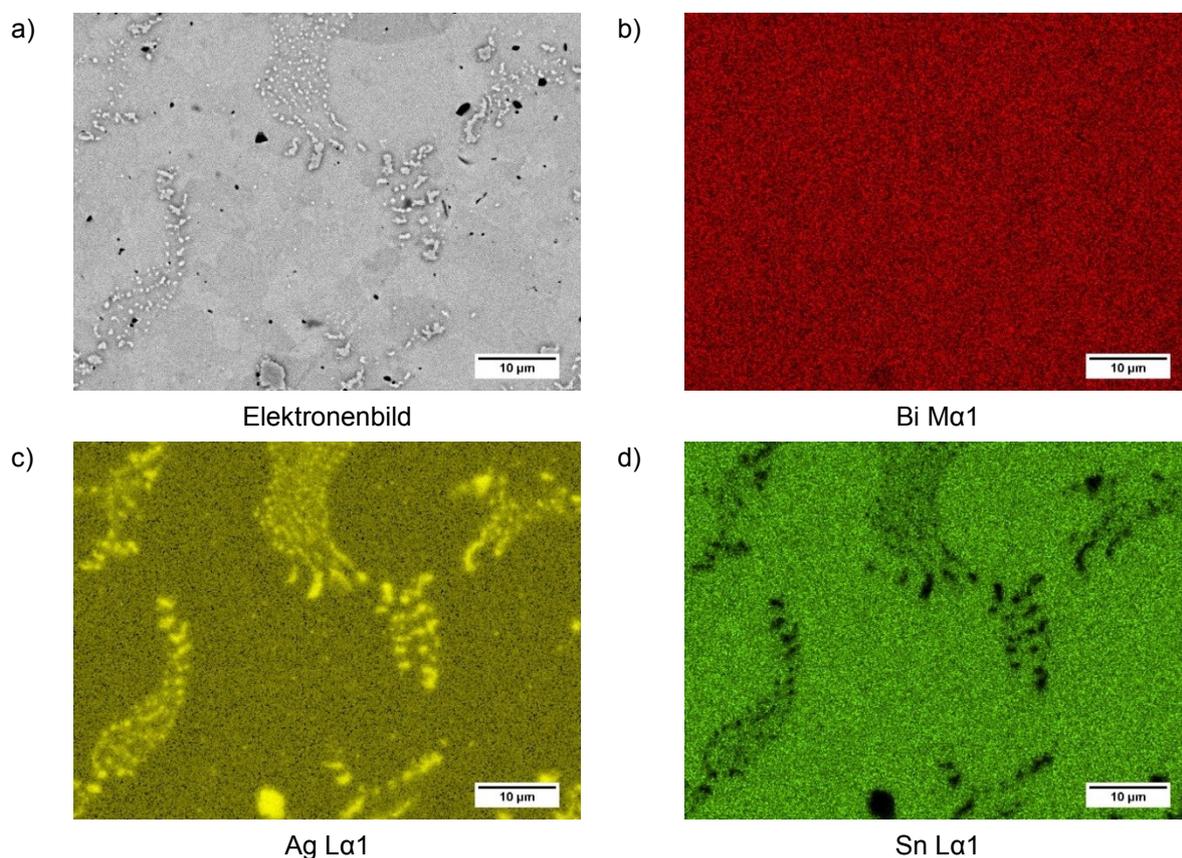


Abbildung 74: REM/EDX-Mapping des Gefüges von $\text{Sn}_{1,8}\text{Ag}_{2,2}\text{Bi}$ bei 2000-facher Vergrößerung

Im Gefüge von $\text{Sn}_{0,8}\text{Ag}_{3,6}\text{Cu}_{0,1}\text{Bi}$ liegen dunkelgraue Ausscheidungen von Cu_6Sn_5 sowie weiße Ag_3Sn -Präzipitate in einer Sn-Matrix vor. Der Silbergehalt von Ag_3Sn wird bei der Messung in Tabelle 120 aufgrund der Anregung der Umgebungsmatrix unterschätzt. An den Rändern der Cu_6Sn_5 treten schmale Übergangsbereiche, die einer Phase der Zusammensetzung CuSn_4 gleichen, auf. An wenigen Stellen ist letztere auch alleine zu finden. Die

Struktur von Cu_6Sn_5 ähnelt Dendriten, die sich in Abbildung 75 a) zu großen Dreiecken bis Sternen anordnen. Letztere erstarren bei der Abkühlung zuerst. Durch die Erhöhung des Ag-Gehalts von 0,8 Massen-% auf 2,0 Massen-% geht die Ausscheidungsform in einigen Körnern in länger gestreckte Dendriten über. Insgesamt erweist sich das Gefüge als ungleichmäßiger. Silber scheidet sich vor dem vollständigen Erstarren in eutektischen Strukturen (Ag_3Sn und $\beta\text{-Sn}$) aus. Bei den intermetallischen Sn-Cu-Verbindungen kommt es teilweise zum Ersatz von Kupfer durch Silber (vergleiche Tabelle 121 in Anhang D). Dieser Substitutionseffekt tritt ebenso bei $\text{Sn}_{0,9}\text{Ag}_{7,0}\text{Cu}_{0,1}\text{Bi}$ und $\text{Sn}_{2,2}\text{Ag}_{7,4}\text{Cu}_{0,1}\text{Bi}$ auf. Somit handelt es sich bei den Phasen um Cu_6Sn_5 , $(\text{Cu,Ag})_6\text{Sn}_5$, CuSn_4 , $(\text{Cu,Ag})\text{Sn}_4$ sowie Ag_3Sn . Die in Tabelle 122 und Tabelle 123 (Anhang D) dargestellten Analysen bestätigen dies. In Abbildung 76 ist die Elementverteilung für den Werkstoff Ag-Cu_6 veranschaulicht. An den Formen der Phasen lässt sich die Erstarrungsreihenfolge feststellen. Primär erstarrt die Sn-Matrix dendritisch und dann die intermetallischen Cu-Phasen sowie die Ag-angereicherte Restschmelze eutektisch.

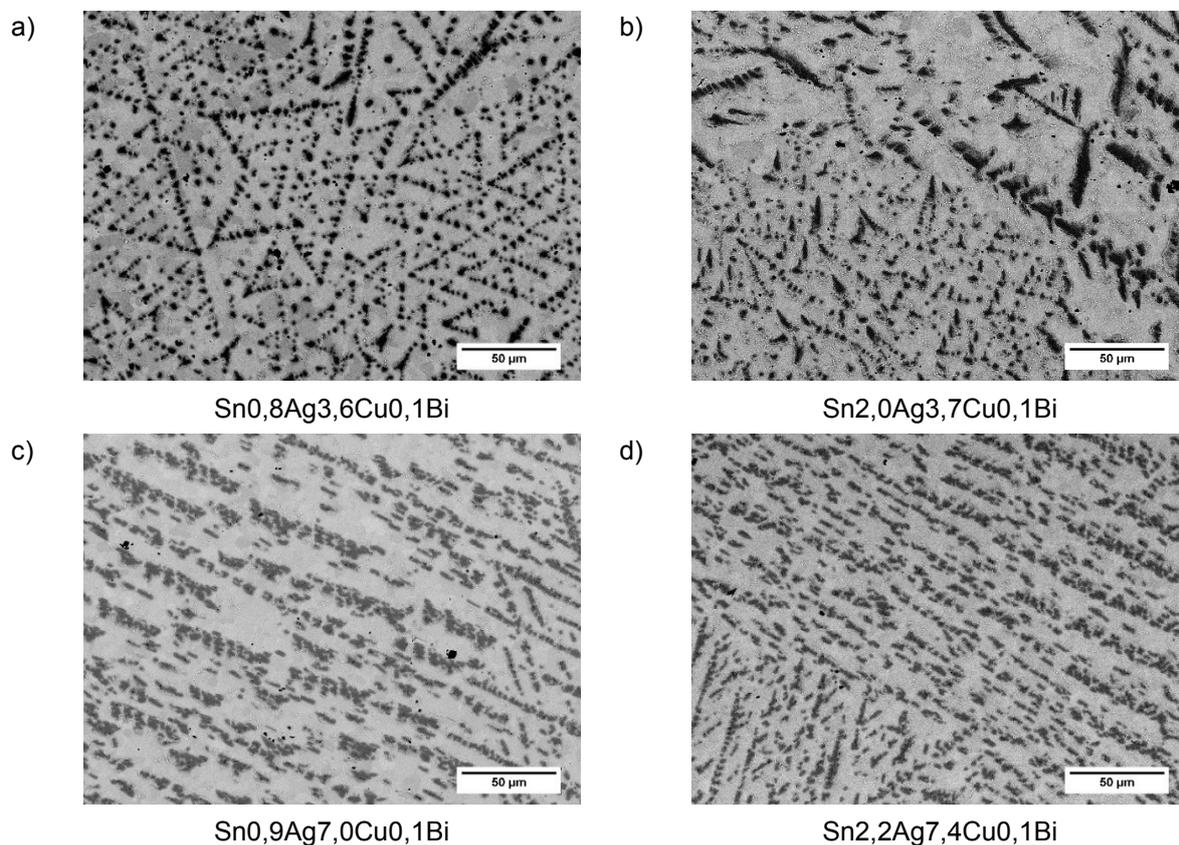


Abbildung 75: REM-Aufnahmen der Mikrostrukturen von Sn-Ag-Cu-Legierungen bei 500-facher Vergrößerung; a) Ag-Cu_1, b) Ag-Cu_4, c) Ag-Cu_5 und d) Ag-Cu_6

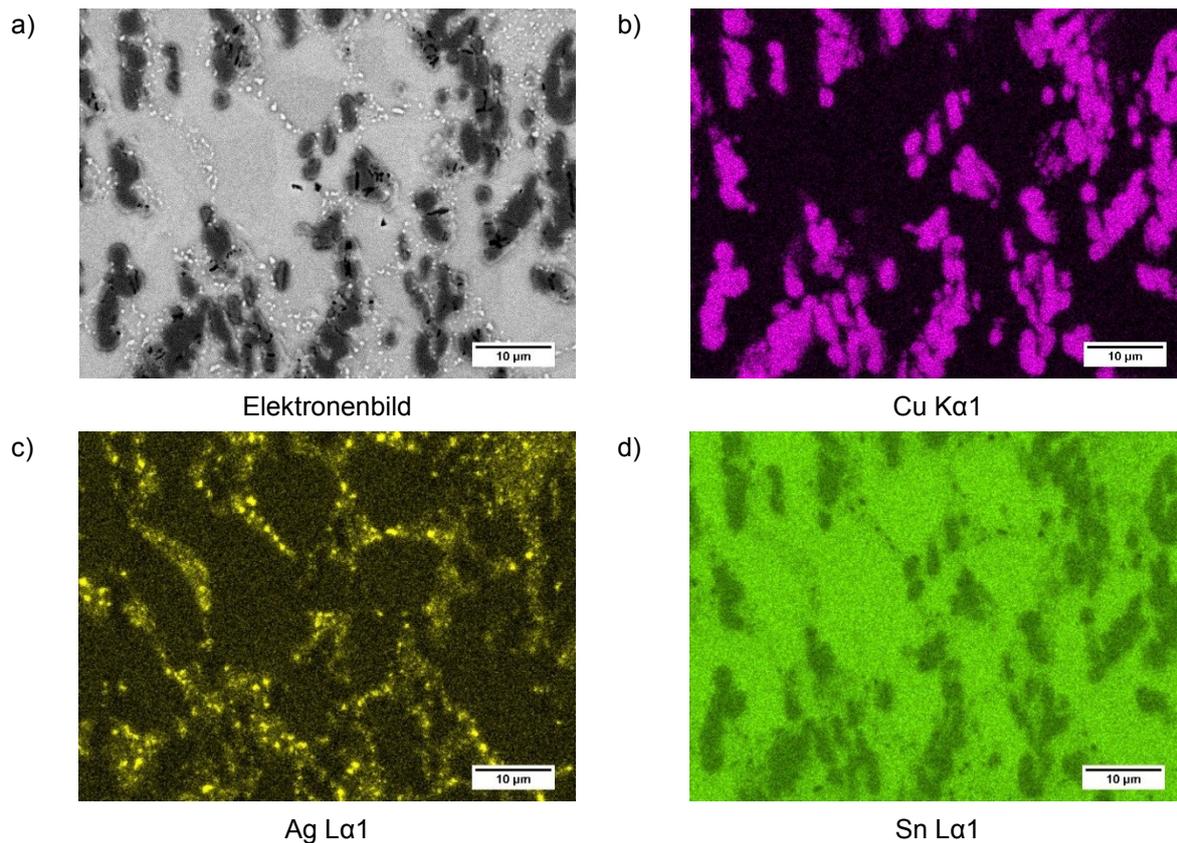


Abbildung 76: REM/EDX-Mapping von Sn_{2,2}Ag_{7,4}Cu_{0,1}Bi bei 2000-facher Vergrößerung

Abbildung 77 visualisiert die Mikrostrukturen von ausgewählten Sn-Ag-Ni-Legierungen. Die Matrix besteht im Wesentlichen aus Zinn (hellgrau). Vereinzelt lassen sich in dieser Phase Ni-Anteile von 0,4 Massen-% feststellen. Als intermetallische Verbindungen treten hauptsächlich Ni₃Sn₄ (dunkelgrau) und Ag₃Sn (weiß) auf. Ferner kommen einzelne größere, teils nadel-förmige Präzipitate von NiSn₄ (grau) vor. Diese metastabilen Ausscheidungen finden sich auch an den Rändern der groben Ni₃Sn₄-Dendriten. Die Länge der stabilen Ni-IMCs steigt mit der Erhöhung des Gehalts von 0,7 Massen-% auf 1,6 Massen-%. Die Spektren in Tabelle 124 bis Tabelle 127 unter Anhang D verdeutlichen, dass ein Austausch zwischen Silber und Nickel in den intermetallischen Verbindungen möglich ist. Abbildung 78 zeigt die Elementverteilung in einem Gefügeausschnitt von Ag-Ni₆. Die Erstarrung folgt der Reihung β-Sn-Matrix sowie Eutektikum aus Sn-Ni-Phasen, Ag₃Sn und β-Sn.

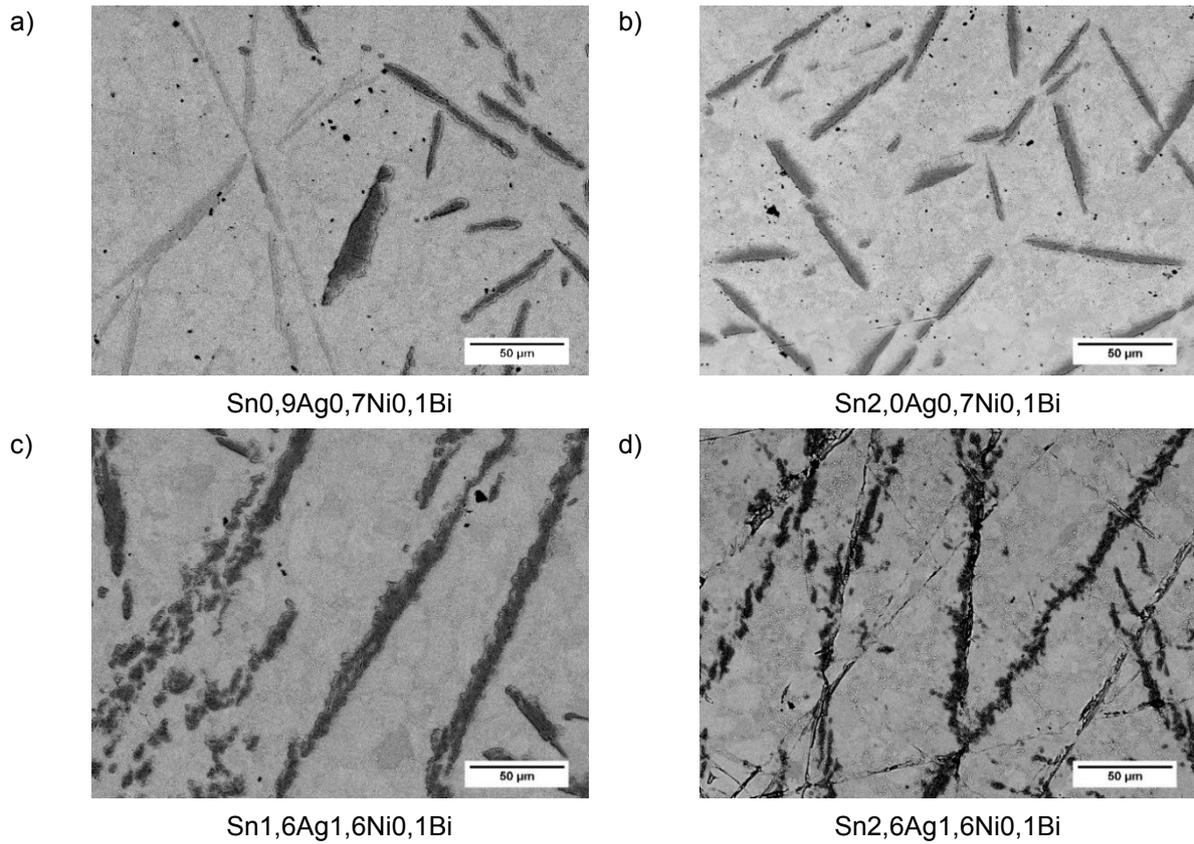


Abbildung 77: REM-Aufnahmen der Mikrostrukturen von Sn-Ag-Ni-Legierungen bei 500-facher Vergrößerung; a) Ag-Ni_1, b) Ag-Ni_4, c) Ag-Ni_5 und d) Ag-Ni_6

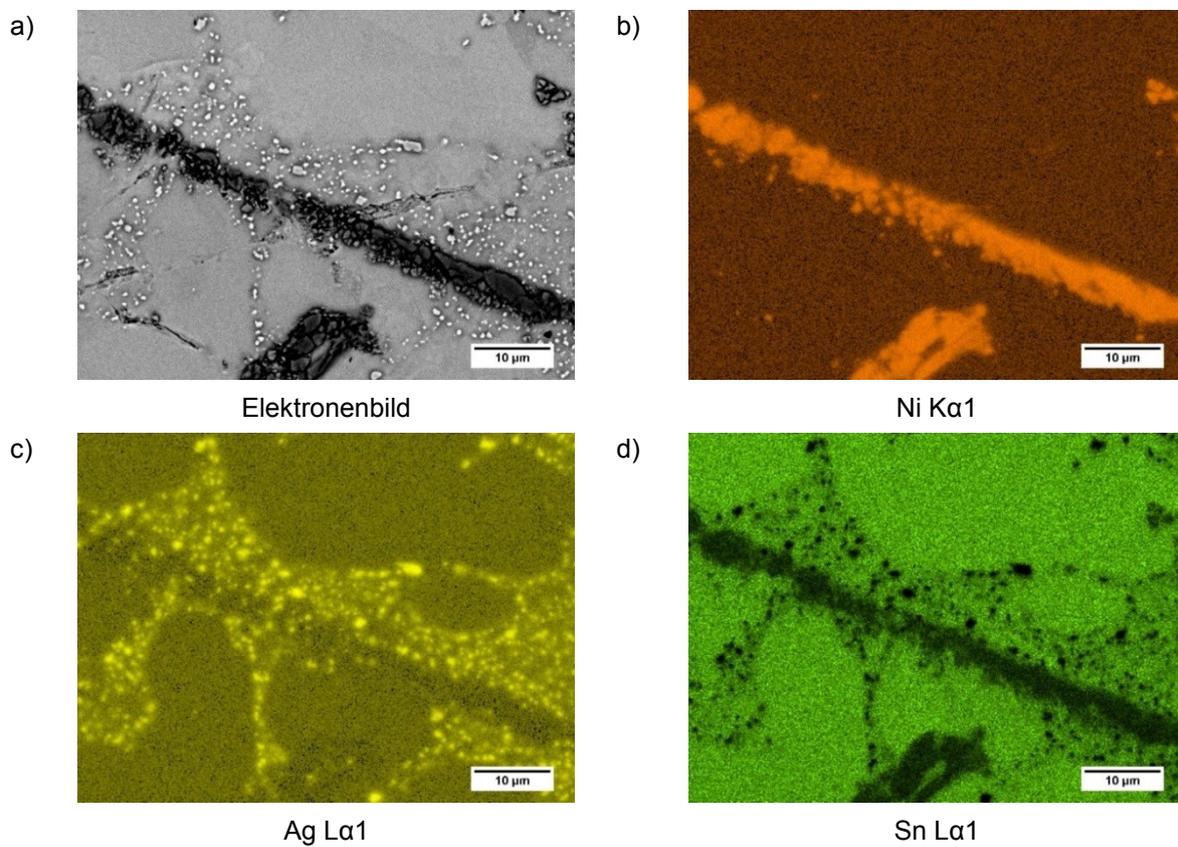


Abbildung 78: REM/EDX-Mapping von $\text{Sn}_{2,6}\text{Ag}_{1,6}\text{Ni}_{0,1}\text{Bi}$ bei 2000-facher Vergrößerung

In ternären Sn-Legierungen mit Ag und Zn bilden sich intermetallische Phasen der Additive aus, da die Affinität von Silber zu Zink größer als zu Zinn ist. Zusätzlich treten eutektische Bereiche aus β -Sn und η -Zn auf, da die Konzentration an Silber zu gering ausfällt, um das gesamte Zink einzufangen. Hauptsächlich sind in den Materialien AgZn_3 -IMCs zu verzeichnen. Diese formen ausgedehnte Dendriten (dunkelgrau; vergleiche Abbildung 79 a), c) sowie d)). Im Werkstoff Sn1,8Ag3,9Zn0,1Bi beläuft sich das Verhältnis von $\omega_{\text{Zn}}/\omega_{\text{Ag}}$ nur auf 2,2. Dadurch verfügen die AgZn_3 -Präzipitate über einen Kern aus Ag_5Zn_8 (Tabelle 129, Anhang D). Der Querschliff dieses Materials (siehe auch Abbildung 79 b)) weist große, schwarze ZnO-Verunreinigungen auf. Deren Ursprung liegt vermutlich im Herstellungsprozess der Legierung. Die feinen Zn-Partikel (schwarz), die in allen Werkstoffen verzeichnet werden, oxidieren auch bei der Präparation. Durch die Erhöhung des Zinkanteils auf 7,0 Massen-% bei gleichzeitig geringem Silbergehalt scheiden sich die Zn-Phasen nach der dendritischen Sn-Erstarrung in lamellarer Struktur aus. Am Rand wirken die AgZn_3 -Ausscheidungen etwas heller, was sich laut den REM/EDX-Analysen in Tabelle 128 bis Tabelle 131 (Anhang D) scheinbar durch den Austausch der Ag- und Zn-Atome mit Sn begründet. Die Elementverteilungsmappen in Abbildung 80 bestätigen die Vermutung.

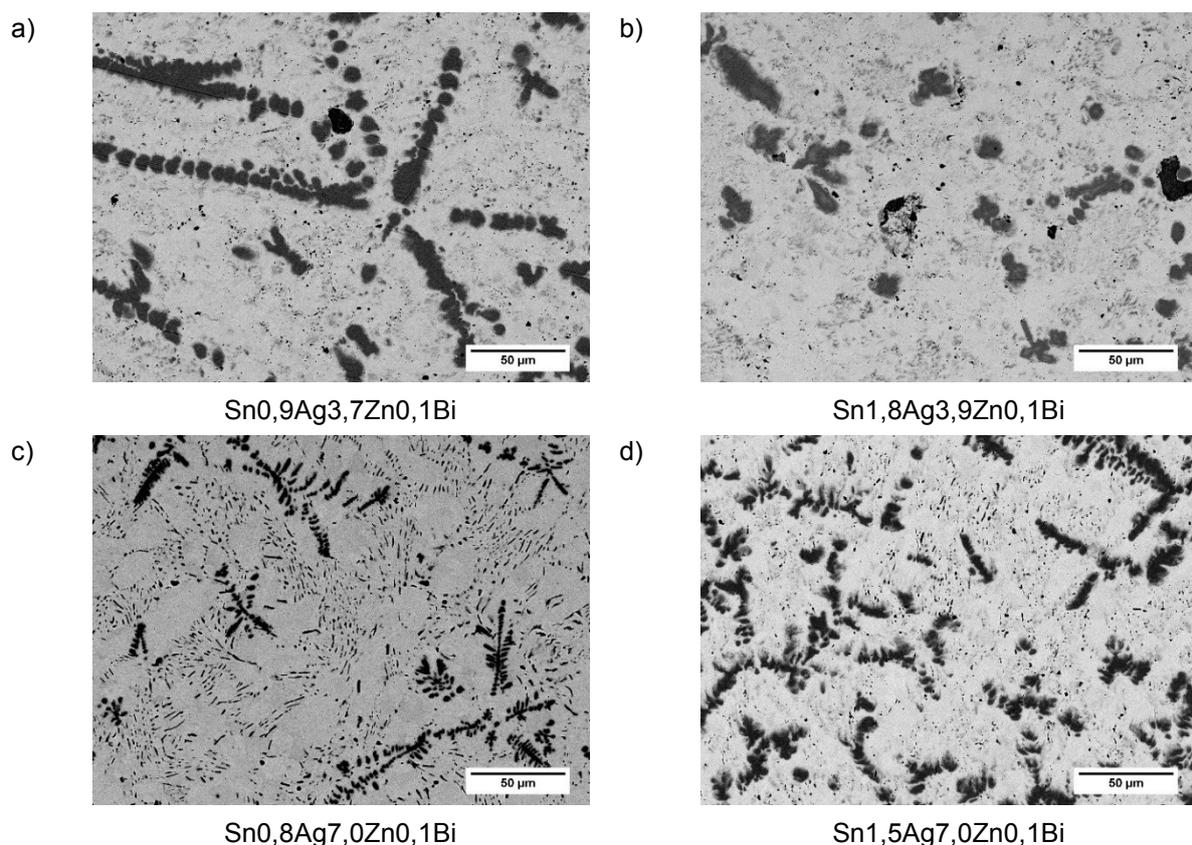


Abbildung 79: REM-Aufnahmen der Mikrostrukturen von Sn-Ag-Zn-Legierungen bei 500-facher Vergrößerung; a) Ag-Zn_3, b) Ag-Zn_4, c) Ag-Zn_5 und d) Ag-Zn_6

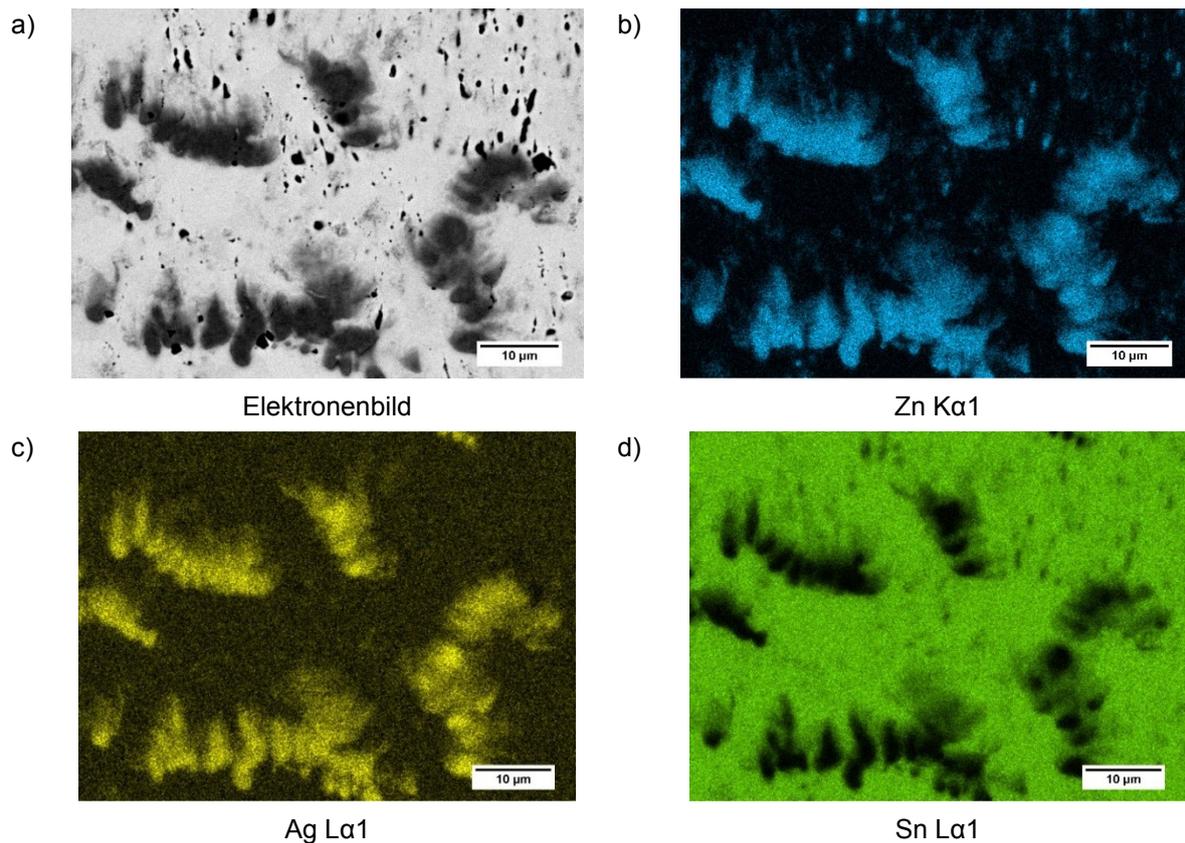


Abbildung 80: REM/EDX-Mapping von Sn_{1,5}Ag_{7,0}Zn_{0,1}Bi bei 2000-facher Vergrößerung

In den ternären Sn-Bi-Cu-Werkstoffen dominiert die intermetallische Phase Cu_6Sn_5 in der β -Sn-Matrix (vergleiche Abbildung 81). Die Präzipitate bilden dabei mehr oder weniger dichte, dendritische Formen aus. Bei Betrachtung von Tabelle 132 bis Tabelle 135 unter Anhang D fällt auf, dass Bi zumeist in der Matrix gelöst vorliegt. Teilweise kommt es zur Substitution von Cu durch Bi in den Ausscheidungen. Häufiger tritt dieser Effekt bei den metastabilen CuSn_4 -Phasen an den Grenzflächen der stabilen IMCs auf. Letztere präzipitieren nur selten als eigenständige Partikel. Vereinzelt ergeben die Messungen Bereiche mit rund 20 Massen-% Cu und 80 Massen-% Sn. Somit liegt die Existenz einer metastabilen Verbindung der Zusammensetzung CuSn_3 nahe. Die Summenspektren von Probenausschnitten in Tabelle 132 sowie Tabelle 134 (Anhang D) erreichen die nominellen Legierungsgehalte nahezu. Folglich ist von gleichmäßigen Gefügen über die Querschnitte hinweg auszugehen. Abbildung 82 visualisiert neben der Anreicherung von Wismut in der Matrix, dass die Ränder der Cu_6Sn_5 -IMCs an Kupfer verarmt sind.

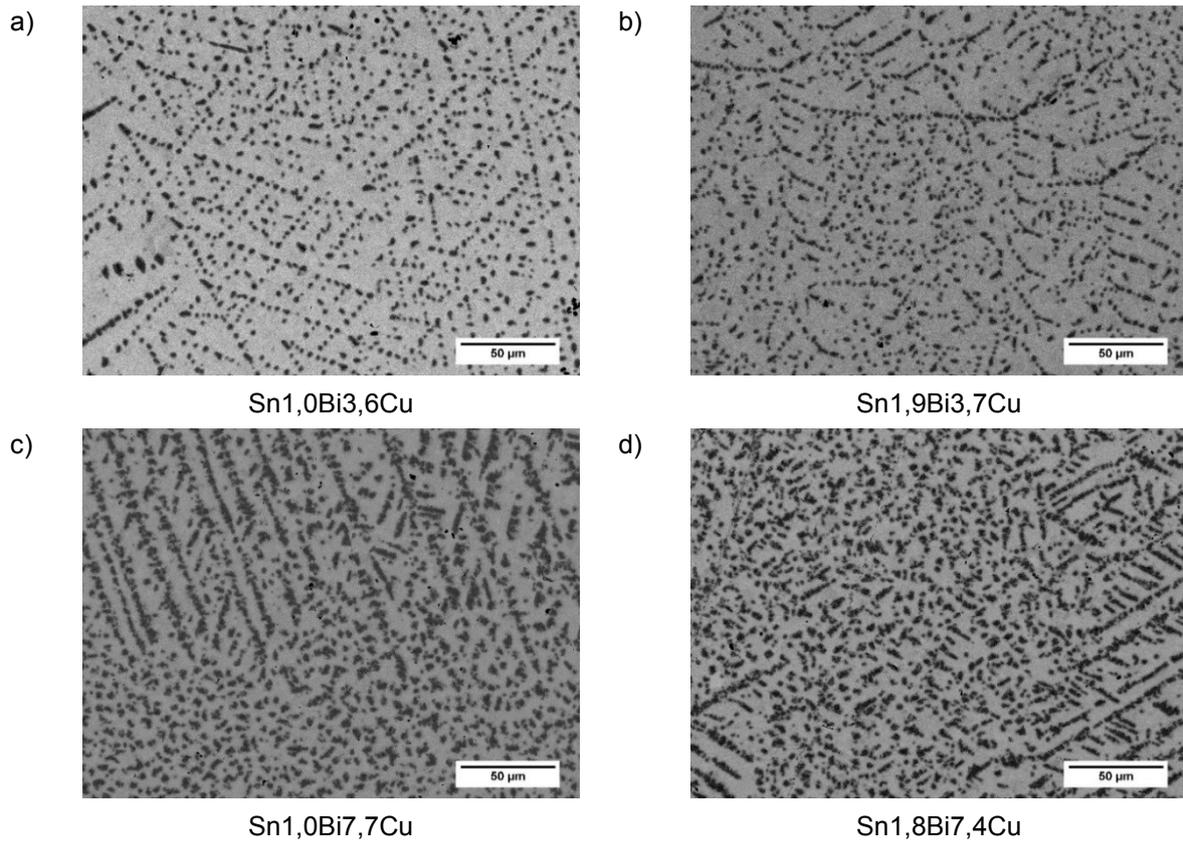


Abbildung 81: REM-Aufnahmen der Mikrostrukturen von Sn-Bi-Cu-Legierungen bei 500-facher Vergrößerung; a) Bi-Cu_2, b) Bi-Cu_4, c) Bi-Cu_5 und d) Bi-Cu_6

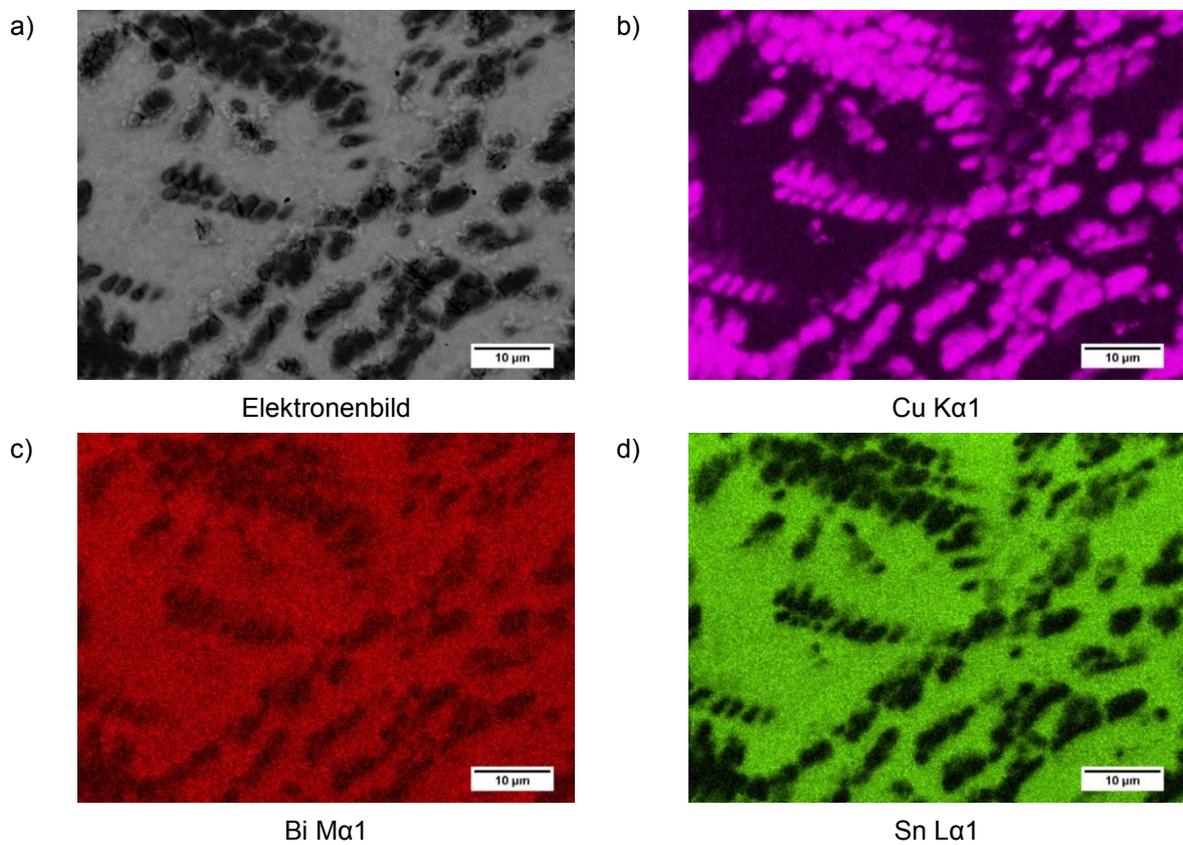


Abbildung 82: REM/EDX-Mapping des Gefüges von Sn1,8Bi7,4Cu bei 2000-facher Vergrößerung

Die ternären Sn-Bi-Ni-Materialien in Abbildung 83 a) und b) mit mittleren Nickelgehalten von 0,7–0,8 Massen-% zeigen hauptsächlich die metastabile Phase NiSn_4 (vergleiche Tabelle 136 sowie Tabelle 137 in Anhang D). Diese überwiegt beim höheren Wismutanteil noch stärker. Die hellgrauen Präzipitate weisen eine wurmartige Morphologie auf. Durch Erhöhung auf 1,5 Massen-% Ni übernehmen dendritische Ni_3Sn_4 -IMCs (siehe Tabelle 138 und Tabelle 139, Anhang D) die Rolle als wesentliche Ausscheidungsphase. Geringe Mengen von NiSn_4 sind noch an den Rändern der Ni_3Sn_4 -Präzipitate und bei kleinen, nadelartigen Partikeln zu finden. Neben dem Großteil von Wismut lassen sich teilweise geringe Nickelkonzentrationen in den Zinnkörnern der Matrix analysieren. Abbildung 84 stellt die Elementverteilung in einem Ausschnitt der Legierung Sn2,3Bi1,5Ni dar. Die Ni-Verminderung an den Grenzflächen ist deutlich zu erkennen.

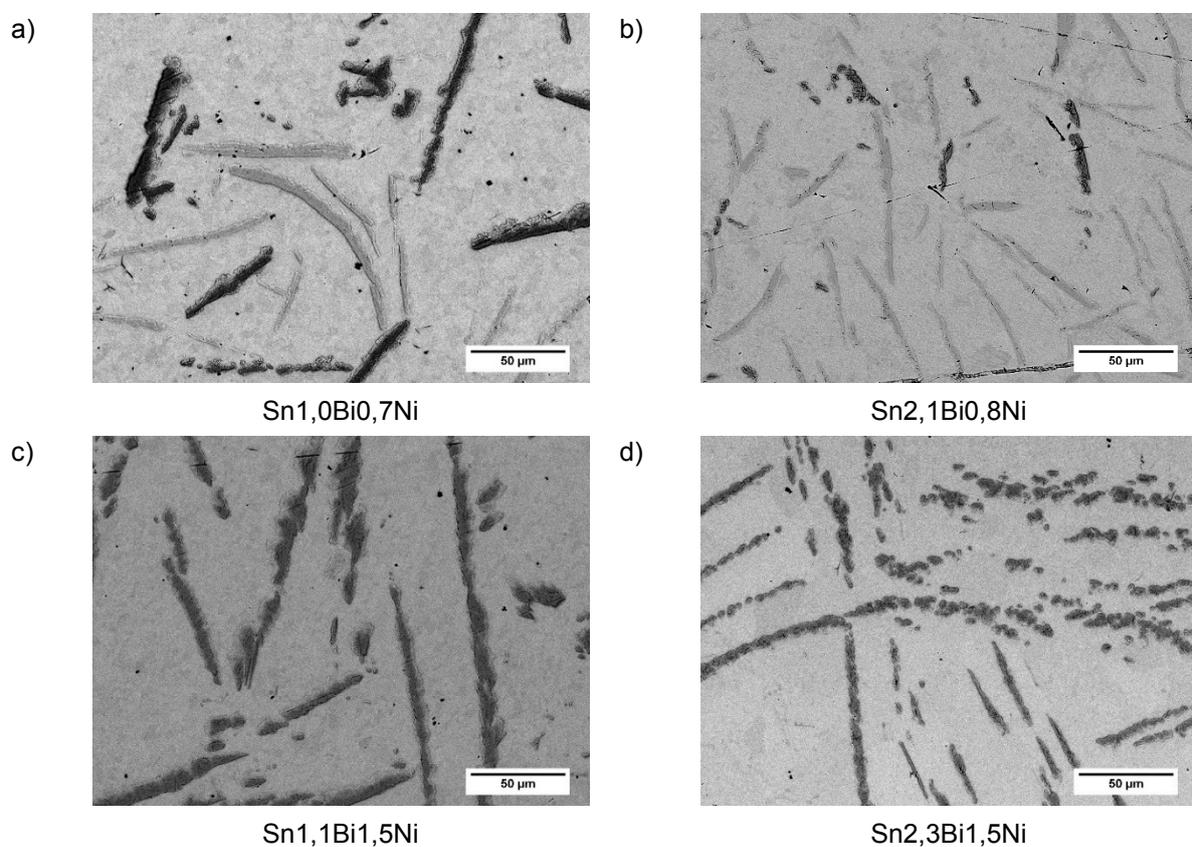


Abbildung 83: REM-Aufnahmen der Mikrostrukturen von Sn-Bi-Ni-Legierungen bei 500-facher Vergrößerung; a) Bi-Ni_3, b) Bi-Ni_4, c) Bi-Ni_5 und d) Bi-Ni_6

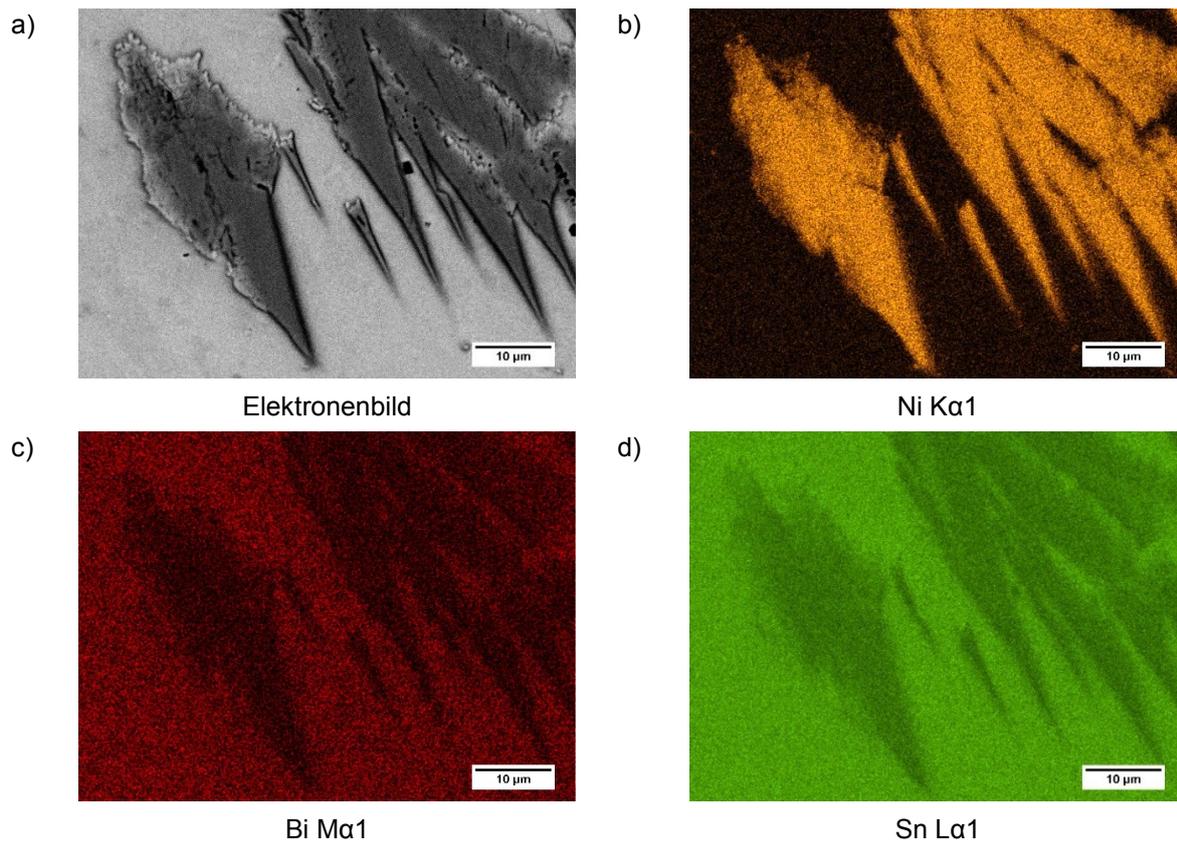


Abbildung 84: REM/EDX-Mapping des Gefüges von Sn_{2,3}Bi_{1,5}Ni bei 2000-facher Vergrößerung

Die Gefüge der Sn-Bi-Zn-Materialien sind geprägt von eutektischen Zinkausscheidungen (siehe schwarze Partikel in Abbildung 85). Die Zinnmatrix, welche den Großteil des Wismuts als auch stellenweise etwas gelöstes Zink enthält, geht von breiten Primärdendriten in längsgestreckte Bereiche über. Die Spektren der Zn-Präzipitate in Tabelle 140 bis Tabelle 143 (Anhang D) deuten auf eine starke, oberflächliche Oxidation des Elements hin. Insgesamt wird der Zinkgehalt unterbestimmt, was sich beispielsweise an den geringen Werten in den Summenspektren bei gleichzeitig erhöhtem Wismut zeigt (vergleiche Tabelle 140 sowie Tabelle 143 unter Anhang D). Der Menge der Matrix ist bei 0,9 Massen-% Bi als auch 7,4 Massen-% am geringsten. Abbildung 86 visualisiert die Gebiete der Legierungskomponenten am Querschliff von Sn_{2,0}Bi_{7,2}Zn auf.

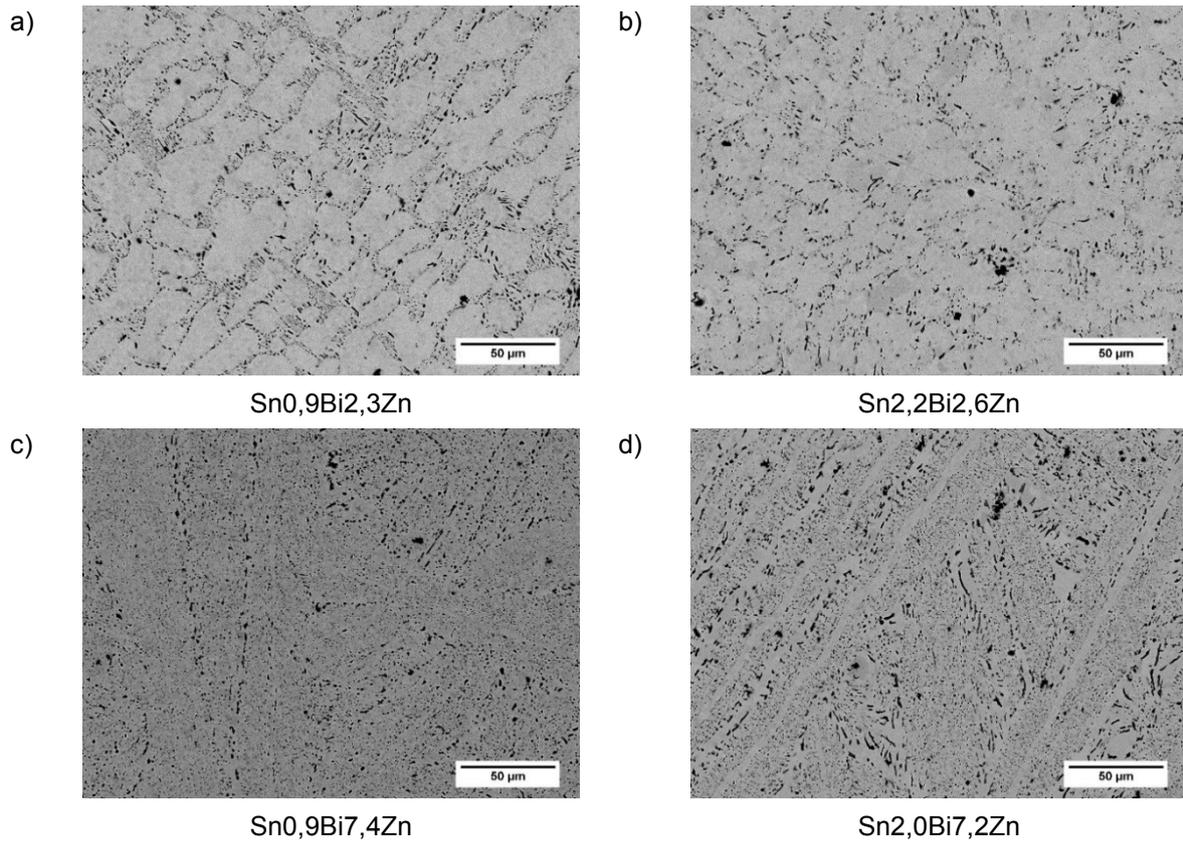


Abbildung 85: REM-Aufnahmen der Mikrostrukturen von Sn-Bi-Zn-Legierungen bei 500-facher Vergrößerung; a) Bi-Zn_1, b) Bi-Zn_4, c) Bi-Zn_5 und d) Bi-Zn_6

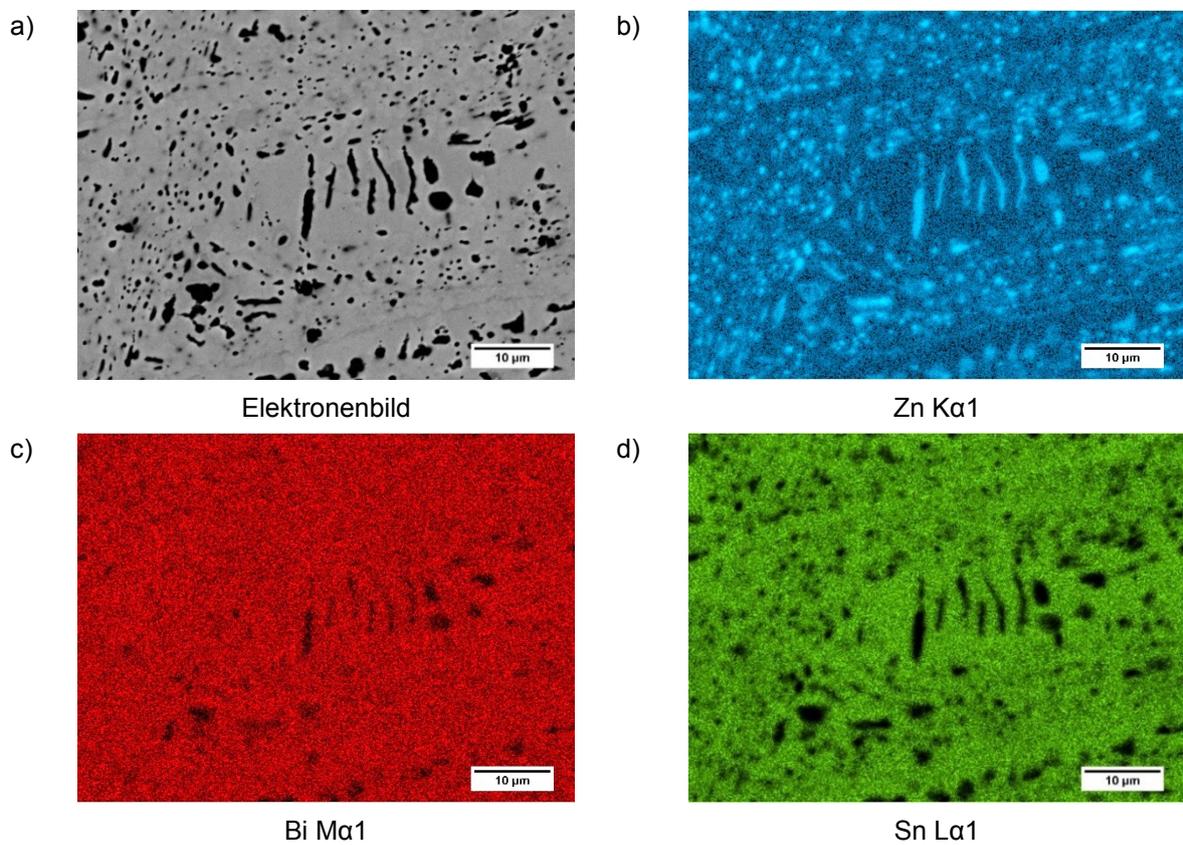


Abbildung 86: REM/EDX-Mapping des Gefüges von $\text{Sn}_{2,0}\text{Bi}_{7,2}\text{Zn}$ bei 2000-facher Vergrößerung

Da Kupfer und Nickel eine vollständige Mischbarkeit im Flüssigen und Festen aufweisen, tauschen sie einander in den intermetallischen Phasen in beliebigen Konzentrationen aus. Die dominierende intermetallische Phase in allen Legierungen aus Abbildung 87 ist $(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$. Dabei ergibt sich in den Spektren von Tabelle 144 bis Tabelle 147 (Anhang D) stets ein höherer Cu- als Ni-Gehalt. Letzteres lässt sich mit der höheren, nominellen Kupferkonzentration in den Materialien erklären. Ob es zu einem Wechsel hin zu Ni-basierten Stanniden kommt, sobald dieser über Cu steigt, bedarf weiterführender Experimente mit anderen Zusammensetzungen. Die genannten IMCs scheiden sich als grobe Dendriten aus. An den Randzonen gleicht der Chemismus neuerlich Phasen vom Typ CuSn_4 in der Mischform $(\text{Cu,Ni})\text{Sn}_4$. Im Gefüge der Sn-Cu-Ni-Werkstoffe präzipitieren außerdem rundliche $(\text{Cu,Ni})\text{Sn}_3$ -Ausscheidungen. Die β -Sn-Matrix beinhaltet vereinzelt geringe Cu- und Ni-Anteile. Die Elementverteilungsaufnahme in Abbildung 88 suggeriert, dass zumeist der Kupfergehalt im Vergleich zu jenem des Nickels an den IMC-Grenzflächen zunimmt.

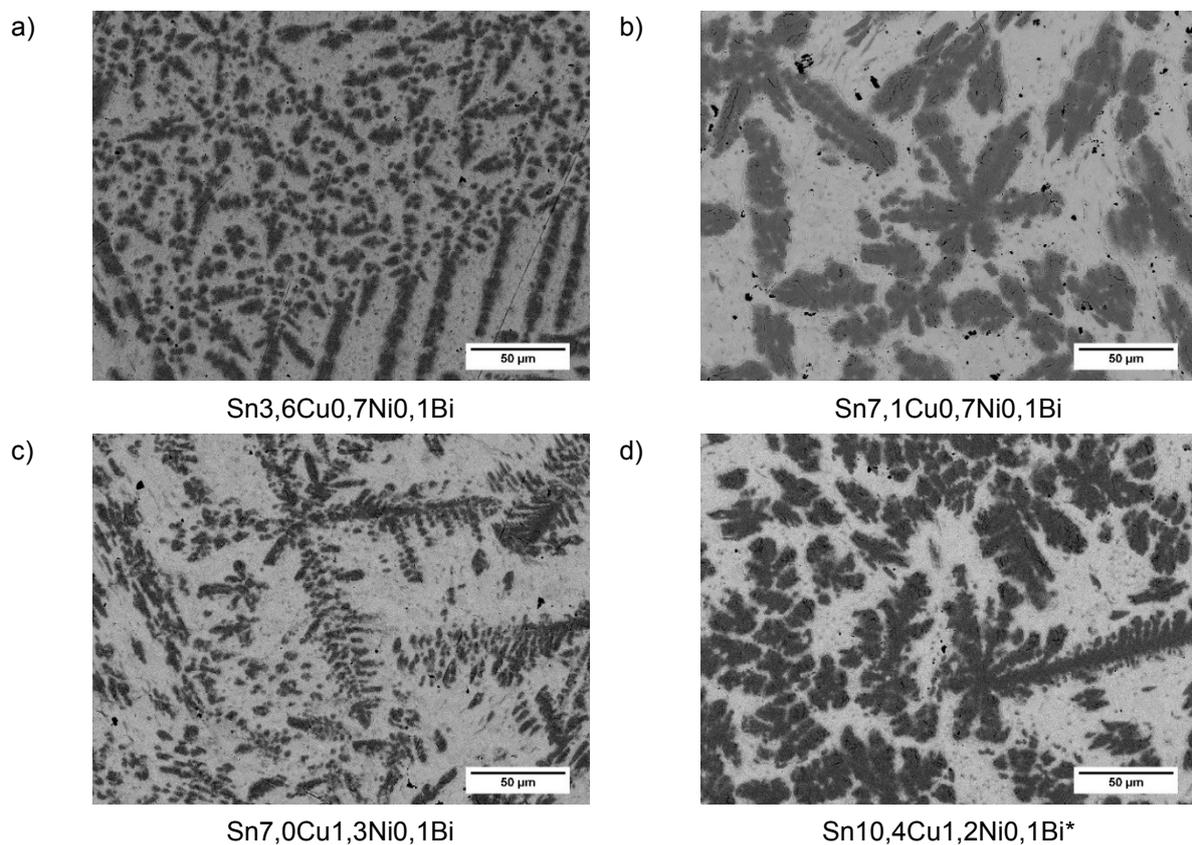


Abbildung 87: REM-Aufnahmen der Mikrostrukturen von Sn-Cu-Ni-Legierungen bei 500-facher Vergrößerung; a) Cu-Ni_2, b) Cu-Ni_3, c) Cu-Ni_5 und d) Cu-Ni_6*; *) außerhalb des Bereichs

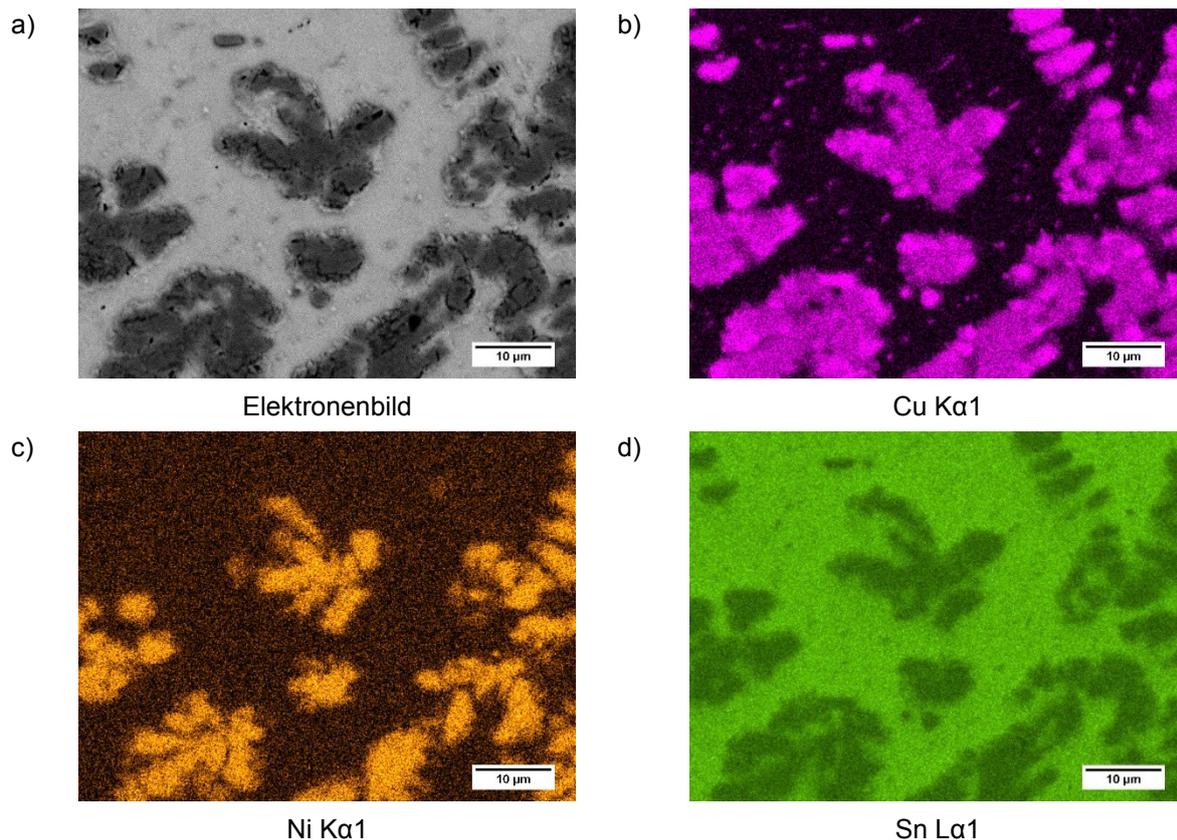


Abbildung 88: REM/EDX-Mapping von Sn_{7,0}Cu_{1,3}Ni_{0,1}Bi bei 2000-facher Vergrößerung

In den Sn-Ni-Zn-Legierungen ist der Zinkgehalt stets höher als jener des Nickels. Folglich lassen sich entlang der β -Sn-Dendriten Eutektika aus β -Sn und η -Zn feststellen (vergleiche Abbildung 89). Letztere oxidieren zumeist schon während der metallographischen Präparation (siehe Tabelle 153 sowie Tabelle 154, Anhang D). Als intermetallische Phasen treten $\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$ (dunkelgrau) sowie die in der Literatur als ternäre Ausscheidung T1 beschriebene $\text{Ni}_4\text{Sn}_3\text{Zn}_3$ (grau) auf. Unabhängig davon, ob die Form rundlich oder dendritisch erscheint, findet sich $\text{Ni}_4\text{Sn}_3\text{Zn}_3$ im Kern und $\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$ an den Randgebieten. In Tabelle 152 bis Tabelle 155 unter Anhang D zeigen die Spektren, dass die binären Präzipitate ebenso einen Zinnanteil von 10 Massen-% bis 15 Massen-% beinhalten. Die Menge der IMCs steigt mit den Additivkonzentrationen an, wobei erhöhte Nickelgehalte die Bildung von $\text{Ni}_4\text{Sn}_3\text{Zn}_3$ forcieren. Abbildung 90 visualisiert die Zn-reichen Ausscheidungen an den Grenzflächen der Dendriten zur Sn-Matrix. Letztere enthält stellenweise geringe Zink- oder auch Nickelkonzentrationen.

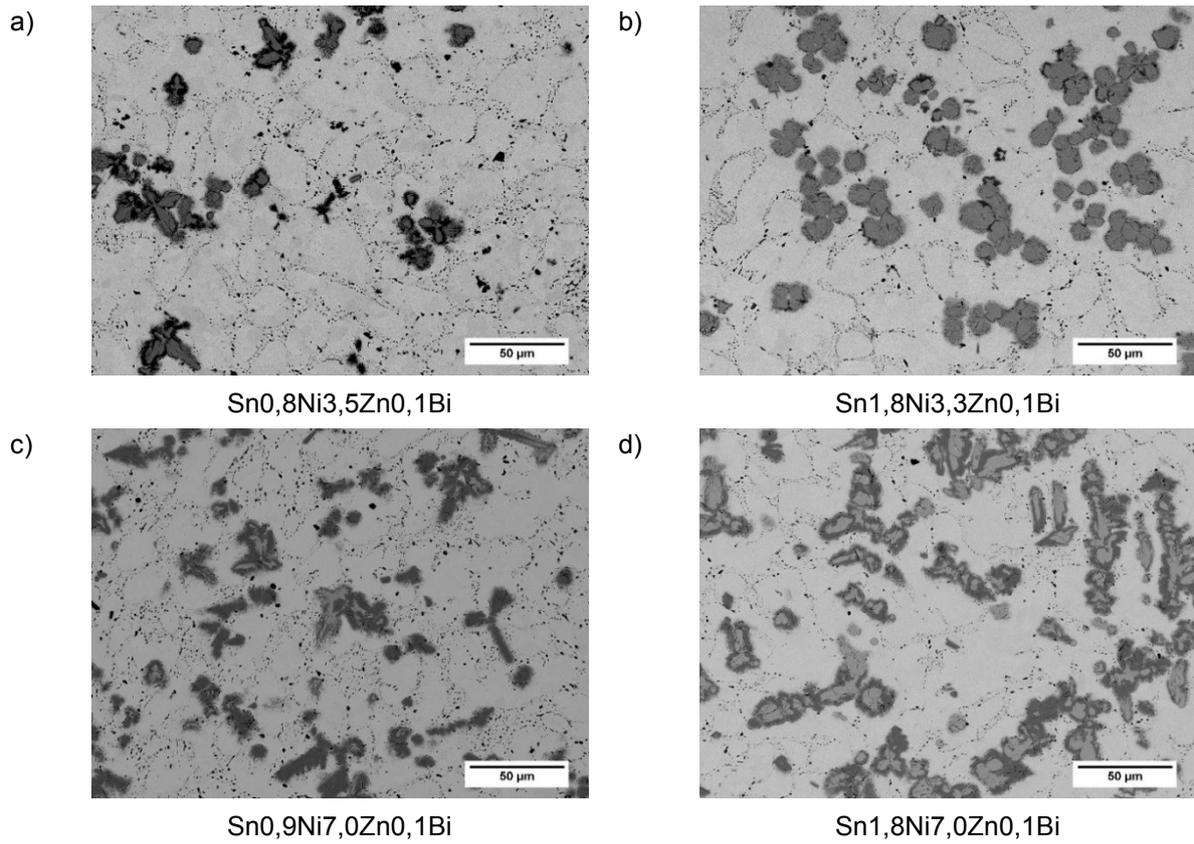


Abbildung 89: REM-Aufnahmen der Mikrostrukturen von Sn-Ni-Zn-Legierungen bei 500-facher Vergrößerung; a) Ni-Zn_2, b) Ni-Zn_4, c) Ni-Zn_5 und d) Ni-Zn_6

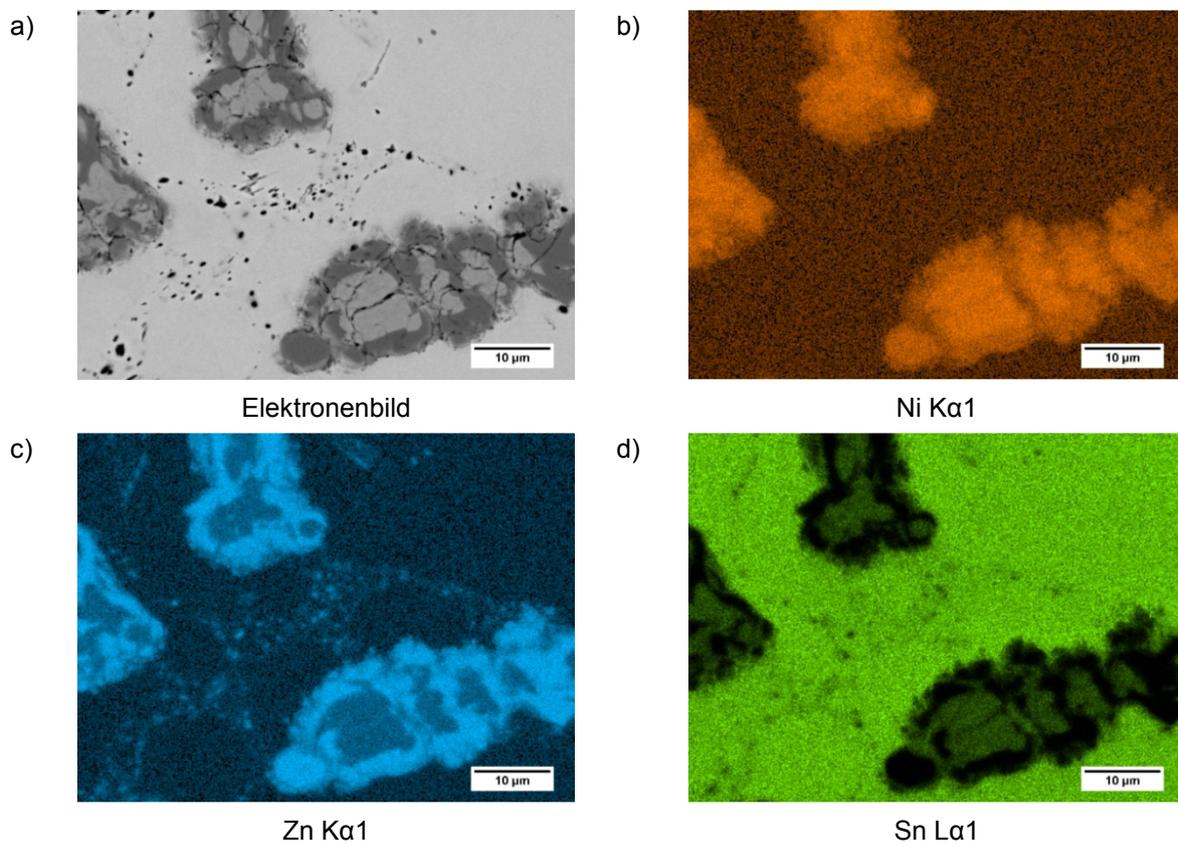


Abbildung 90: REM/EDX-Mapping von $\text{Sn}_{1,8}\text{Ni}_{7,0}\text{Zn}_{0,1}\text{Bi}$ bei 2000-facher Vergrößerung

In Sn-Cu-Zn-Legierungen treten diverse intermetallische Verbindungen samt einiger Mischphasen auf. Der Mengenanteil ist entsprechend der geringsten Elementkonzentrationen in Sn_{3,7}Cu_{2,5}Zn_{0,1}Bi am kleinsten. Neben einigen Ausscheidungen von CuZn (dunkelgrau; vergleiche Tabelle 148 in Anhang D) in der Sn-Matrix kommen Zonen mit (Cu,Zn)₆Sn₅ vor. An den Rändern der Präzipitate bilden sich metastabile (Cu,Zn)Sn₄. Die kleinen Partikel in Abbildung 91 a) lassen sich ebenso letzteren zuordnen. Die Form der CuZn-IMCs reicht von polygonal über sternartig bis zu dendritisch. Die Erhöhung der Additivgehalte führt zu einer Steigerung der höherschmelzenden Phasenbestandteile. Diese bilden vorwiegend dendritische Strukturen aus. Die Klassifikation erweist sich bei dem Material Cu-Zn₄ als schwierig. Scheinbar substituieren hier Zinnatome das Zink zu Cu(Zn,Sn) (vergleiche Tabelle 149). An den Grenzflächen zur Matrix gehen die Ausscheidungen in (Cu,Zn)Sn₄ über. Kleine rundliche Partikel fügen sich in die Gruppe Cu(Sn,Zn)₃ ein. Da beim Werkstoff Cu-Zn₅ der Zinkgehalt über jenem des Kupfers liegt, scheiden sich an den Ränder der Zinndendriten η-Zn-Präzipitate eutektisch aus (siehe Abbildung 91 c)). Aufgrund der geringen Größe gestaltet sich eine exakte REM/EDX-Analyse neuerlich als schwierig. Die primären IMCs belaufen sich auf Cu₅Zn₈. Diese sind laut Tabelle 150 in Anhang D mit artgleichen, an Sn angereicherten (Cu,Sn)₅(Zn,Sn)₈ vergesellschaftet.

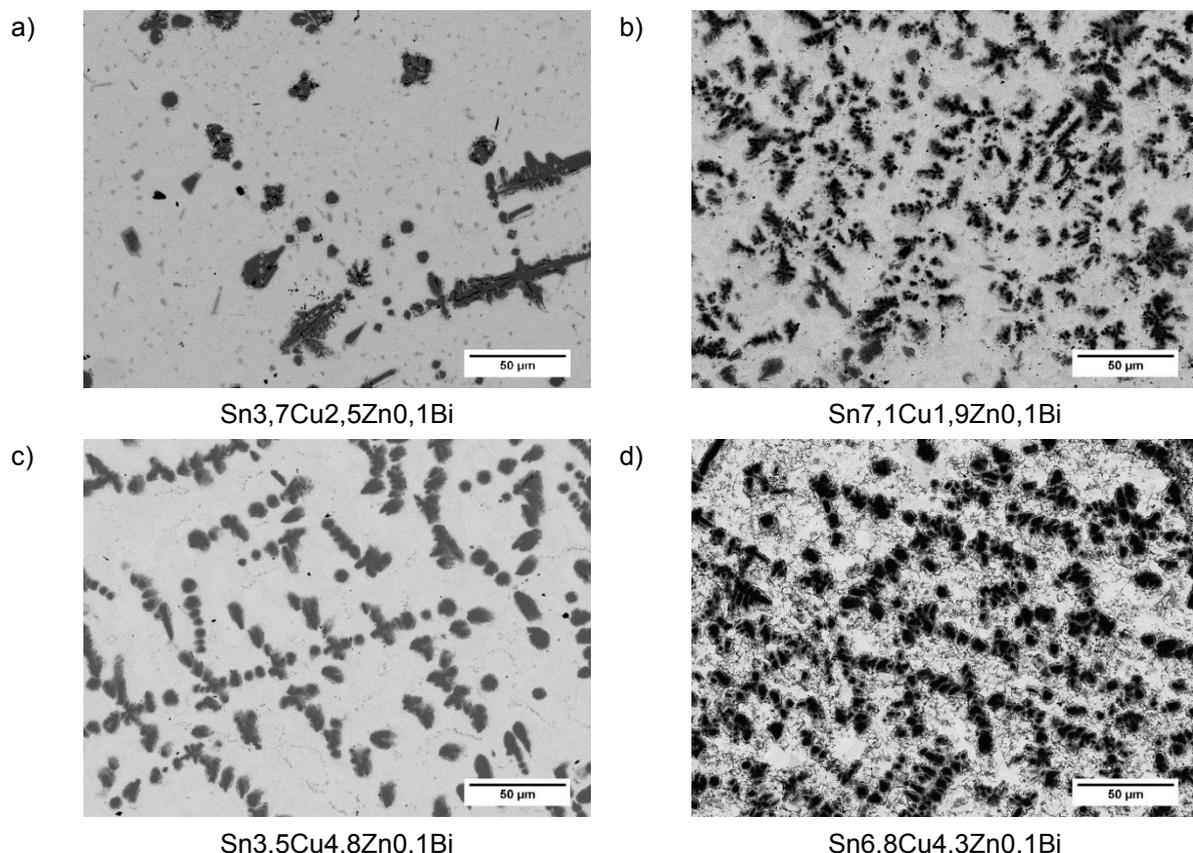


Abbildung 91: REM-Aufnahmen der Mikrostrukturen von Sn-Cu-Zn-Legierungen bei 500-facher Vergrößerung; a) Cu-Zn₂, b) Cu-Zn₄, c) Cu-Zn₅ und d) Cu-Zn₆

In Cu-Zn₆ finden sich CuZn-Dendriten. Die hohe Anzahl von Oxidhäuten an den Korngrenzen legen Probleme während des Herstellungsprozesses nahe (siehe Abbildung 92). An diesen sind kleine Ausscheidungen von η -Zn ersichtlich, was das Fehlen für die Bildung der genannten Phase erklärt. Zusätzlich treten Bereiche mit $(\text{Cu,Zn})_6\text{Sn}_5$ und Randzonen mit $(\text{Cu,Zn})\text{Sn}_4$ (vergleiche Tabelle 151 in Anhang D) auf.

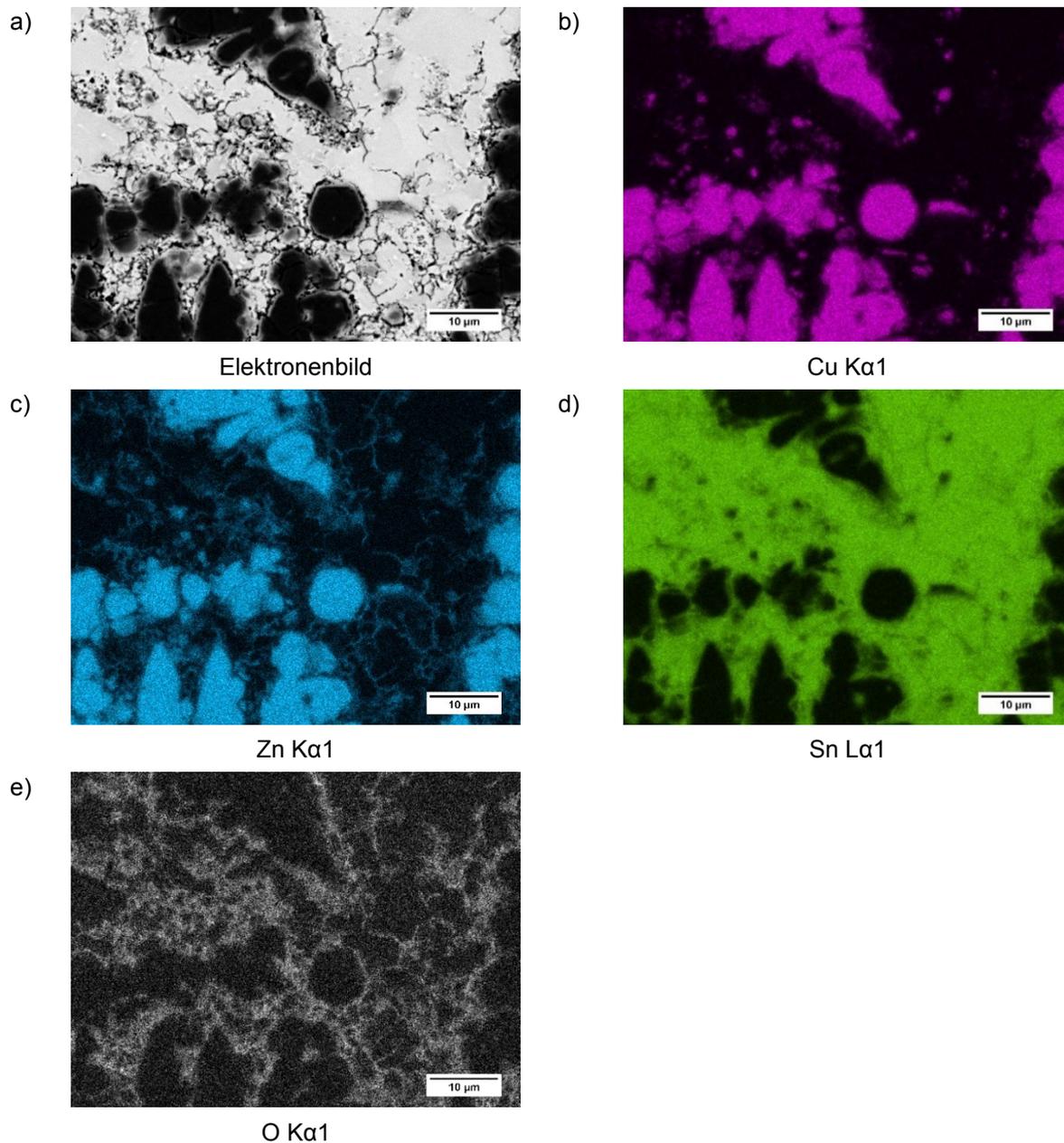


Abbildung 92: REM/EDX-Mapping von Sn_{1,5}Ag_{7,0}Zn_{0,1}Bi bei 2000-facher Vergrößerung

4.5 Schichtwachstum an Cu-Substraten

Da die Untersuchungen unter dem Gesichtspunkt der Anwendbarkeit als Fügmaterialien stattfinden, erfolgen diesbezüglich In-Situ-Versuche im Rasterelektronenmikroskop. Dabei sollen die Proben durch Einbau eines Heizmoduls langsam auf 180 °C erwärmt und bei

konstanter Temperatur die Reaktionen beobachtet werden. Die Zinnlegierungen befinden sich zur Evaluierung des Grenzschichtwachstums in einem Kupfertiegel. Zur Einbringung kommt das Verpressen der Werkstoffe in die Sacklochbohrungen der Zylinder aus reinem Cu zum Einsatz. Vor den REM-HT-Analysen ist eine metallographische Präparation nötig. Eine chemische Analyse der Phasenbestandteile lässt sich in-situ nicht durchführen, da der EDX-Detektor vorher zu entnehmen ist, um Schädigungen durch die höheren Temperaturen vorzubeugen. Vielmehr kommt neben dem Sekundärelektronendetektor (SED), der im Wesentlichen die Topographie der Probe abbildet, ein Hochtemperaturdetektor zum Einsatz. Letzterer liefert aufgrund der vergleichsweise niedrigen Temperatur ($T_{\max} = 1600 \text{ °C}$) nur unzureichende Bilder.

Bei den ersten Messungen zeigt sich, dass die Experimente mit dem gewählten Aufbau nicht möglich sind, da trotz der Presspassung der Proben ein schmaler Luftspalt zwischen Sn und Cu vorliegt. Letzterer verhindert die Diffusion der Elemente ineinander. Somit kommt es zu keinem Wachstum von intermetallischen Schichten. In einem nächsten Schritt erfolgt die Erhöhung der Temperatur um 20 °C . Dadurch treten erste flüssige Phasen in der Zinnlegierung auf, die den Spalt schließen. Zwar bilden sich unverzüglich IMCs aus, jedoch schreitet auch das Schmelzen fort und die in der Bohrung eingeschlossene Luftblase bläht sich auf. Des Weiteren formt sich die Oberfläche der flüssigen Probe zu einer Kugel ein. Eine Untersuchung der Schichtdicke ist somit nicht durchführbar.

Im Anschluss soll eine Adaptierung des Versuchsaufbaus erfolgen. Anstatt die Sn-Materialien einzupressen, werden die Probenzylinder in die Tiegelbohrung gestellt. Im nächsten Schritt findet die Erwärmung auf 250 °C im Umluftofen unter Schutzgas Anwendung. Nach dem Erreichen der Zieltemperatur sowie Abkühlung auf 150 °C im Ofen findet die Entnahme statt, um eine übermäßige Oxidation der Oberfläche zu vermeiden. Die obersten Schichten lassen sich im Zuge der metallographischen Präparation entfernen. Durch die Änderungen lässt sich der Spalt vermeiden. Zusätzlich sind entsprechend einer Lötverbindung bereits erste intermetallische Phasen an der Grenzschicht zwischen Cu-Substrat und Sn-Probe vorhanden. Diese werden vorab mittels REM/EDX analysiert. Abbildung 93 stellt die Grenzschichten der Proben Sn_{0,1}Bi, Sn_{1,8}Ag_{0,1}Bi sowie Sn_{2,0}Bi dar. Bei den dunkelgrauen, muschelartigen Ausscheidungen handelt es sich unabhängig vom Versuchsmaterial um Cu_6Sn_5 . Diese Schicht erreicht bei der Probenherstellung bereits Dicken von bis zu $30 \text{ }\mu\text{m}$. Zusätzlich tritt zwischen der genannten IMC-Lage und dem Kupfer eine $2 \text{ }\mu\text{m}$ breite Zone aus Cu_3Sn auf.

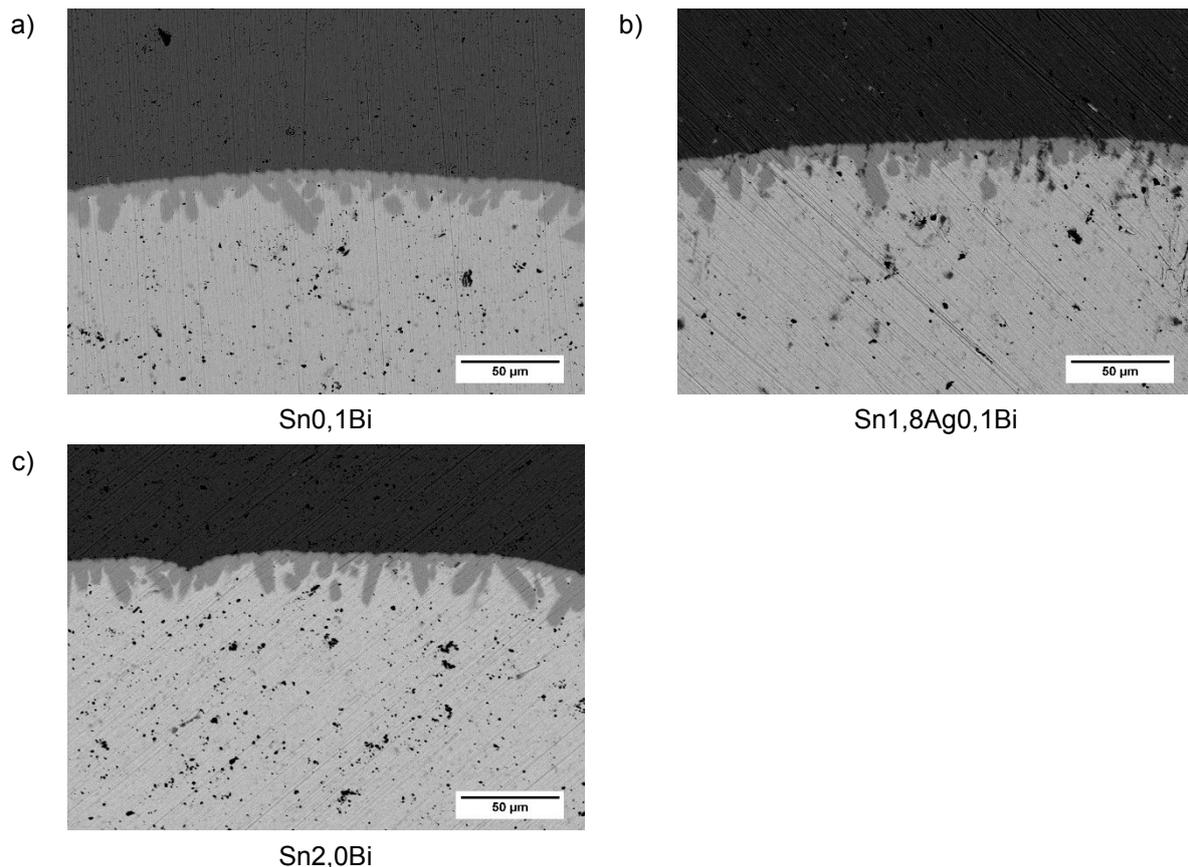


Abbildung 93: Grenzfläche zwischen Cu-Substrat (oben) und Sn-Legierung (unten) vor dem In-Situ-REM-HT-Versuch; a) Grund, b) Ag_2 sowie c) Bi_2

Nach Einbau des Heiztisches in das Rasterelektronenmikroskop und Evakuieren des Gerätes erfolgt die Erwärmung der Probe samt Tiegel innerhalb von 15 min von Raumtemperatur auf 180 °C. Dieses Level wird für 60 min gehalten. Das Wachstum der Doppelgrenzschicht lässt sich dabei nicht beobachten, da nach einer gewissen Zeit (vergleiche Abbildung 94) erste flüssige Bereiche, die an den weißen Stellen in den SED-Aufnahmen in Folge der Aufwölbung zu erkennen sind, auftreten. Nach weiteren Minuten bildet sich ein durchgängiger Schmelzfilm, bis die binären Legierungen schließlich vollständig verflüssigen (siehe Abbildung 95 als auch Abbildung 96). Das Grundmaterial bleibt bis zum Ende der Haltedauer fest.

Erster flüssige Teilbereiche treten bei Sn1,8Ag0,1Bi nach 20 min auf. Die Bildung einer durchgängigen Schmelzeschicht geht mit der vollständigen Verflüssigung der Probe einher (Abbildung 95 b)). Im Anschluss wächst die Grenzschicht am Rand der Flüssigkeit. Diese erreicht eine konstante Schichtdicke nach 50 min. Durch den verringerten Schmelzpunkt lassen sich bei Sn2,0Bi bereits nach 9 min erste Schmelzonen feststellen. Wenige Minuten später ist diese durchgängig (siehe Abbildung 96 b)). Die nach 17 min vollständig flüssige Probe tritt nach 31 min auf das Substrat über (siehe Abbildung 96 d)).

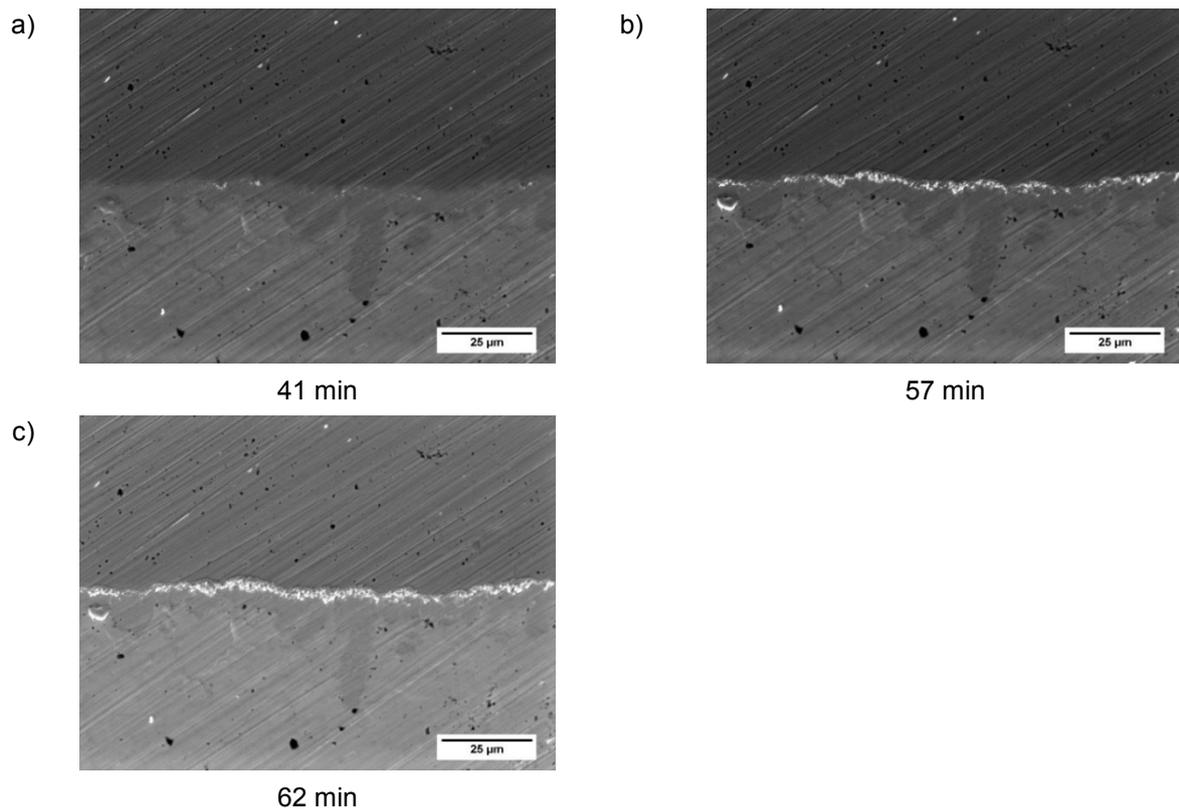


Abbildung 94: REM-Aufnahmen mittels SED-Detektor zu unterschiedlichen Zeitpunkten während der isothermen Haltedauer bei 180 °C im In-Situ-Versuch von Sn_{0,1}Bi; a) Auftreten erster flüssiger Teilbereiche, b) durchgängige Schmelzschicht und c) Wachsen des Flüssigkeitsfilms

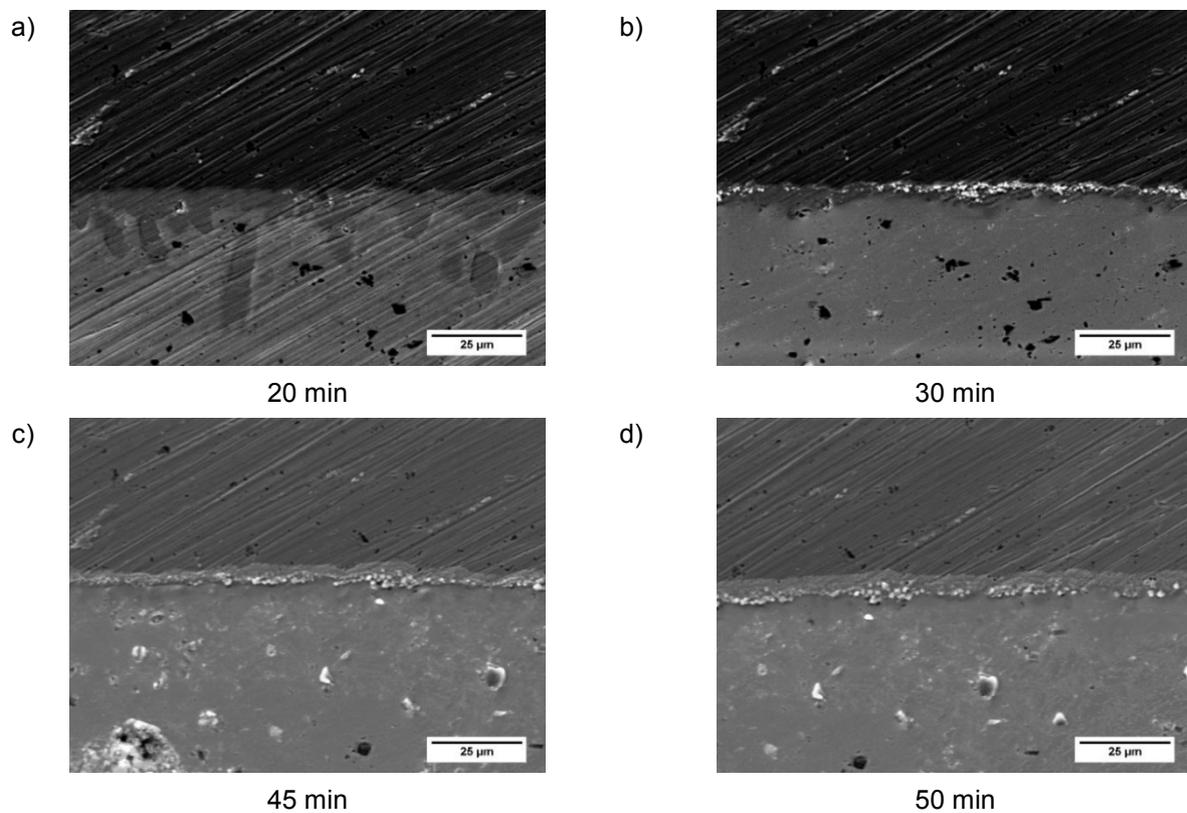


Abbildung 95: REM-Aufnahmen mittels SED-Detektor zu unterschiedlichen Zeitpunkten während der isothermen Haltedauer bei 180 °C im In-Situ-Versuch von Sn_{1,8}Ag_{0,1}Bi

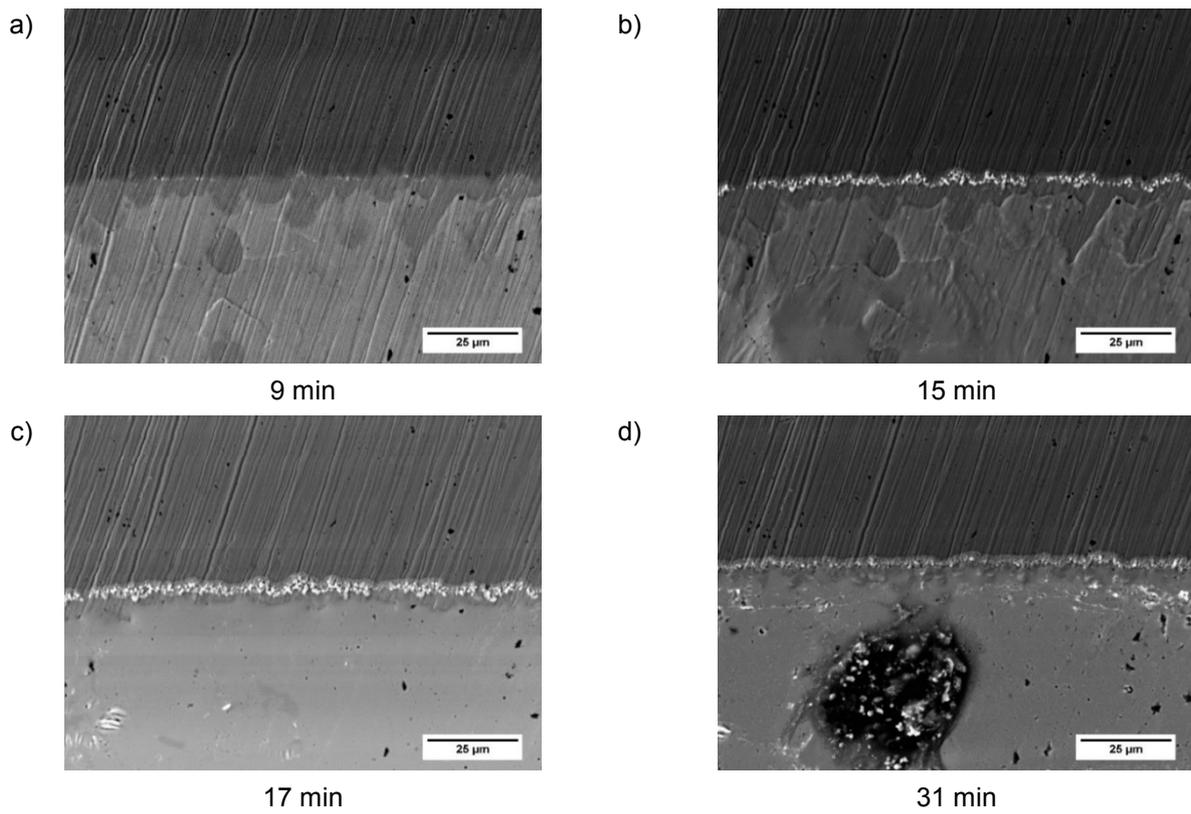


Abbildung 96: REM-Aufnahmen mittels SED-Detektor zu unterschiedlichen Zeitpunkten während der isothermen Haltedauer bei 180 °C im In-Situ-Versuch von Sn_{2,0}Bi

5 Diskussion

Um eine Empfehlung abgeben zu können, welche bleifreie Versuchslegierung sich am besten als Ersatzlot eignet, ist es notwendig, die verschiedenen Analyseergebnisse untereinander zu vergleichen. Dies soll in diesem Abschnitt geschehen. Thermodynamische Berechnungen mittels FactSage™ 7.2 bilden das Fundament für die Evaluierung der zu erwartenden Schmelztemperaturen sowie Phasen. Die Untersuchung letzterer erfolgt mittels Rasterelektronenmikroskop samt energiedispersiver Röntgenspektroskopie. Des Weiteren beeinflussen die Gefügebestandteile direkt die Härte der Legierungen. Letztere lässt sich als anfängliche Abschätzung der mechanischen Eigenschaften heranziehen. Überdies liefern thermische Analysen mittels dynamischer Differenzkalorimetrie die entsprechenden Schmelztemperaturen. Durch deren Abgleich mit den theoretischen Werten schließt sich der Kreis der experimentellen Untersuchungen.

Die thermodynamischen Berechnungen im System **Sn-Ag-Bi** mit bis zu 10 Massen-% der Legierungselemente ergeben eine stetige Abnahme der Liquidustemperatur durch Beimengung von Wismut. Hingegen nimmt diese bei Zugabe von 3–3,5 Massen-% Ag wieder zu. Die minimale Solidustemperatur von 136,9 °C findet sich auf der Verbindungslinie von Sn_{3,7}Ag_{6,3}Bi und Sn_{6,6}Bi. Bei den DSC-Messungen lassen sich bei den Ag-haltigen Materialien Doppelpeaks feststellen, welche die Ausscheidung einer zweiten Phase zurückzuführen sind. Diese treten bei den binären Sn-Bi-Werkstoffen aufgrund der höheren Löslichkeit von rund 19 Massen-% Bi nicht auf. Für den Vergleich sind vorzugsweise die Ergebnisse aus den Heizkurven heranzuziehen, da es bei der Erstarrung zur sogenannten Unterkühlung kommt. Diese spiegelt die Triebkraft für die Keimbildung wider. Des Weiteren zeigt sich bei allen Werkstoffen eine Verzögerung der vollständigen Verflüssigung aufgrund der Geräteträgheit, weshalb sich jeweils die ersten Abweichungen von der Basislinie (T_{Sol} beim Heizen und T_{Liq} beim Kühlen) besser für den Vergleich eignen. Die auf den Messwerten der Solidustemperaturen basierte Modellierung mittels MODDE® Pro 12 liefert keinen Extremwert aufgrund der Abwesenheit eines quadratischen Bi-Terms. Lokal lässt sich bei den Messwerten jedoch bei 0,8 Massen-% Ag und 2,0 Massen-% Bi (Ag-Bi₅) ein Minimum bei $209,7 \pm 1,7$ °C beobachten. Die stetige Abnahme der Starttemperaturen bestätigt sich für binäre Sn-Bi-Legierungen mit zunehmenden Additivgehalten von $230,4 \pm 0,8$ °C (0,1 Massen-% Bi), über $226,4 \pm 1,1$ °C (1,0 Massen-% Bi) hin zu $221,7 \pm 1,3$ °C (2,0 Massen-% Bi). Auch die Mikrostrukturcharakterisierung mittels REM/EDX liefert das Ergebnis, dass die beigemengten Wismutanteile in der Matrix gelöst sind. Dies verursacht eine Steigerung der Härte von 6,7 HBW 2,5/6,25 auf 15,3 HBW 2,5/6,25 über die Mischkristallverfestigung. Sowohl die Silberkonzentrationen der binären als auch ternären Legierungen liegen unterhalb der eutektischen Zusammensetzung. Dennoch bilden sich in diesen eutektische Phasen aus

Ag₃Sn und β-Sn. Ag_1 beginnt bei $216,9 \pm 0,5$ °C zu schmelzen und Ag_2 bei $219,7 \pm 0,6$ °C. Die berechnete eutektische Temperatur beträgt $221,9$ °C. Der überlagernde Peak für die β-Sn-Matrix tritt bei $232,0 \pm 3,0$ °C auf. In den ternären Materialien belaufen sich T_{Eut} auf $213,3 \pm 2,9$ °C und T_{β-Sn} auf $230,4 \pm 3,6$ °C. Der Härtezuwachs der Sn-Ag-Legierungen erfolgt über Ausscheidungshärtung und ist geringer als der Beitrag der Mischkristallhärtung. Dies lässt sich auf die geringe Größe der Ag₃Sn-Präzipitate zurückführen. Die Überlagerung beider Mechanismen in Sn-Ag-Bi-Werkstoffen führt zu einem Anstieg auf bis zu 21,2 HBW 2,5/6,25 in Ag-Bi_6. Das theoretische Maximum von 22,8 HBW 2,5/6,25 soll sich folglich der Oberflächenapproximation aus OriginPro 2017G bei 1,6 Massen-% Ag und 3,8 Massen-% Bi ergeben.

Bei **Sn-Ag-Cu**-Legierungen lässt sich laut thermodynamischen Berechnungen ein ternäres Eutektikum bei 3,6 Massen-% Ag und 1,5 Massen-% Cu mit einer Temperatur von $217,4$ °C feststellen. Die DSC-Messungen der ternären Werkstoffe ergeben ebenso eine Temperatur von $217,4 \pm 1,2$ °C. Die in der Literatur beschriebene Ausscheidung feiner Cu₆Sn₅-Präzipitate bleibt aufgrund der erhöhten Cu-Konzentrationen der Versuchsmaterialien aus. Vielmehr bilden diese dendritenartige Strukturen. Die Ag₃Sn-Partikel sind hingegen neuerlich klein und an den Rändern von Sn-Primärdendriten zu finden. In den Thermogrammen überlagern dementsprechend die Peaks der Eutektika als auch des β-Sn ($232,3 \pm 3,9$ °C). Wenngleich die Temperaturen auf konstanten Niveau verharren, zeigt sich bei der Härte ein deutlicher Anstieg durch Legieren von Ag und Cu. Ein Maximum von $22,9 \pm 7,3$ HBW 2,5/6,25 (hohe Variation resultiert aus Unsicherheit der Anpassungsfläche) tritt theoretisch bei 2,3 Massen-% Silber als auch 11,6 Massen-% Kupfer auf, was jedoch außerhalb der Systemgrenzen liegt.

Aus thermodynamischer Sicht herrschen im System **Sn-Ag-Ni** mit bis zu 10 Massen-% der Legierungselemente die Phasen Ni₃Sn₄, Ag₃Sn sowie β-Sn vor. Diese bilden ein ternäres Eutektikum bei $221,1$ °C. Die eutektische Zusammensetzung beträgt 3,6 Massen-% Ag, 0,2 Massen-% Ni und der Rest Sn. In den REM/EDX-Aufnahmen sind zusätzlich metastabile NiSn₄-Phasen ersichtlich. Die mittels DSC gemessenen Temperaturen für das ternäre Eutektikum belaufen sich auf $220,2 \pm 0,7$ °C. Sofern ein überlappender Peak für β-Sn feststellbar ist, beträgt die ermittelte Temperatur $234,2 \pm 3,1$ °C. Das Auflösen der metastabilen Bestandteile findet vermutlich direkt im Anschluss an das Schmelzen statt. Im zweiten Zyklus der thermischen Versuche sind diese nicht mehr vorhanden, da der Erwärmung eine langsame Abkühlung mit 5 °C/min, 10 °C/min oder 20 °C/min vorangeht. Der berechnete Bereich mit dem drastischen Anstieg der Temperatur wird bei den hergestellten Legierungen nicht erreicht. Durch die Bildung von Stanniden führen sowohl Ag als auch Ni zu einer Härtesteigerung über die Ausscheidungsverfestigung. Das Maximum lässt sich nahe der Legierung mit den höchsten Elementgehalten Ag-Ni_6 beobachten. Der gemessene Wert für das Material beträgt

$19,9 \pm 0,5$ HBW 2,5/6,25. Die Oberflächenapproximation sagt einen ähnlichen Extremwert von $19,8 \pm 4,1$ HBW 2,5/6,25 voraus.

In der Liquidusprojektion von **Sn-Ag-Zn** mit jeweils bis zu 10 Massen-% der Additive treten vergleichsweise am meisten intermetallische Phasen auf. Es ergeben sich drei ternäre Eutektika bei 1,1 Massen-% Ag und 3,6 Massen-% Zn ($\text{Liq} \rightarrow \text{Ag}_5\text{Zn}_8 + \text{AgZn}_3 + \beta\text{-Sn}$; $219,4 \text{ }^\circ\text{C}$), 3,5 Massen-% Ag und 1,9 Massen-% Zn ($\text{Liq} \rightarrow \text{Ag}_5\text{Zn}_8 + \text{AgZn} + \beta\text{-Sn}$; $218,1 \text{ }^\circ\text{C}$) als auch 3,9 Massen-% Ag und 1,4 Massen-% Zn ($\text{Liq} \rightarrow \text{AgZn} + \text{Ag}_3\text{Sn} + \beta\text{-Sn}$; $218,1 \text{ }^\circ\text{C}$). Die niedrigste Temperatur von $206,3 \text{ }^\circ\text{C}$ innerhalb der Systemgrenzen errechnet sich hingegen bei Sn10Zn. Diese sinkt bis zum Erreichen des binären Eutektikums ($\text{Liq} \rightarrow \eta\text{-Zn} + \beta\text{-Sn}$) bei Sn8,8Zn auf $198,4 \text{ }^\circ\text{C}$ weiter ab. Da der Zn-Gehalt aller hergestellten Sn-Ag-Zn-Legierungen über 3,5 Massen-% liegt, kommt es nicht zur Präzipitation der Phasen AgZn oder Ag_3Sn sondern von Ag_5Zn_8 . Das Massenverhältnis $\omega_{\text{Zn}}/\omega_{\text{Ag}}$ der Materialien Ag-Zn_1–Ag-Zn_3 sowie Ag-Zn_6 beträgt rund 4. Folglich ist die thermodynamisch stabile Ausscheidung AgZn_3 . Die REM/EDX-Analysen bestätigen dies. Da der Proportionalitätsfaktor bei Ag-Zn_4 auf etwa 2 abfällt, entstehen IMCs vom Typ Ag_5Zn_8 . In der untersuchten Mikrostruktur präzipitieren AgZn_3 -IMCs als Hülle um den Ag_5Zn_8 -Kern. Bei Ag-Zn_5 steigt hingegen das Verhältnis auf einen gerundeten Wert von 9 an. Letzteres äußert sich in einer Vielzahl größerer η -Zn-Lamellen am Rand von Sn-Primärdendriten. Des Weiteren sind neuerlich AgZn_3 vorhanden. Das erste Abweichen von der Basislinie in den Thermogrammen erfolgt bei allen ternären Werkstoffen dieser Gruppe bei $197,3 \pm 1,2 \text{ }^\circ\text{C}$ entsprechend dem binären Eutektikum. Der zweite Teil des Doppelpeaks tritt nicht wie bisher beim Schmelzpunkt von $\beta\text{-Sn}$ auf, vielmehr ähneln die Messwerte mit $211,4 \pm 4,6 \text{ }^\circ\text{C}$ den Temperaturen der eutektischen Rinne zwischen den Primärphasen $\beta\text{-Sn}$ und AgZn_3 . Hinsichtlich der Härte führen die Zn-Lamellen zur höchsten Steigerung. Dies zeigt sich bei den binären Sn-Zn-Legierungen sowie dem ternären Werkstoff Ag-Zn_5 mit Werten über 16,5 HBW 2,5/6,25. Abmindernd für die Empfehlung eines derartigen Lots wirkt die schlechte chemische Stabilität der Zn-Phasen, was bereits an den Querschliffen der Mikrostrukturcharakterisierung deutlich wird. Die nächsthöhere Härte erreicht Ag-Zn_6 mit 16,3 HBW 2,5/6,25. In diesem ist der Hauptanteil von Zink in AgZn_3 abgebunden. Durch den geringen Restgehalt beginnt die Legierung neuerlich bei $197,7 \pm 1,3 \text{ }^\circ\text{C}$ zu schmelzen.

Aufgrund der relativ hohen Wismutlöslichkeit in Zinn verfügt der Teil des untersuchten Dreistoffsystem **Sn-Bi-Cu** lediglich über den $\beta\text{-Sn}$ -Mischkristall als auch die intermetallische Verbindung Cu_6Sn_5 . Letztere scheidet sich ab 0,7–1,5 Massen-% Cu (bei 9,3–0,0 Massen-% Bi) aus. Wismut verdrängt dabei Kupfer aus dem Mischkristall und führt zu einer früheren Bildung der IMCs. Die ersten Abweichungen von der Basislinie bei den DSC-Analysen treten bei sinkenden Temperaturen durch Bi-Addition auf. Dies entspricht dem abfallenden Verlauf der eutektischen Rinne der thermodynamischen Berechnungen. So stimmen die Messwerte

($227,4 \pm 1,1$ °C) der binären Sn-Cu-Materialien mit theoretischen Temperatur von $227,1$ °C sehr gut überein. Trotz der höheren Kupferkonzentration erstarren die ternären Materialzusammensetzungen nach der eutektischen Reaktion $\text{Liq} \rightarrow \text{Cu}_6\text{Sn}_5 + \beta\text{-Sn}$. Das Überschreiten der eigentlichen Gehalte resultiert in gröberen Ausscheidungen anstelle feiner Lamellen. Dies bestätigen sowohl die DSC-Versuche mit Einzelpeaks als auch die Gefügeanalysen. Die vergleichsweise geringere Anzahl an metastabilen CuSn_3 -IMCs sowie der CuSn_4 -Randzonen löst sich bei erhöhten Temperaturen allmählich auf. Da die Partikel eine Ausscheidungshärtung bedingen, ergibt sich mit $31,4 \pm 0,6$ HBW 2,5/6,25 für die Legierung Bi-Cu_6 die maximale Härte im System. Ferner beläuft sich diese auf den höchsten Wert aller untersuchten Materialien. Gleichzeitig erweist sich die Schmelztemperatur mit $215,3 \pm 2,5$ °C als niedrigste der ternären Sn-Bi-Cu-Gruppe.

Das zuvor beschriebene Verhalten der Sn-Bi-Cu-Werkstoffe wiederholt sich bei den **Sn-Bi-Ni**-Legierungen. Als intermetallische Hauptphase scheidet sich hier Ni_3Sn_4 aus. Das Gebiet des Bi-haltigen $\beta\text{-Sn}$ -Mischkristalls ist viel enger. So verläuft die eutektische Rinne zwischen $\text{Sn}_{0,2}\text{Ni}$ ($231,2$ °C) und $\text{Sn}_{9,9}\text{Bi}_{0,1}\text{Ni}$ ($220,5$ °C). Die genannten Ni_3Sn_4 -IMCs dominieren bei den Ni-Gehalten über 1,5 Massen-%. Die Gefüge der Materialien mit 0,7–0,8 Massen-% Nickel zeigen eine größere Menge an metastabilen NiSn_4 . In den thermischen Analysen treten die ersten flüssigen Bestandteile im zweiten Heizzyklus durchschnittlich um 5 °C früher auf. Daraus lässt sich schließen, dass die NiSn_4 -Anteile den Start der Fest-Flüssig-Umwandlung leicht verzögern. Die chemische Zusammensetzung beeinflusst das Schmelzverhalten insbesondere über die Bi-Konzentration. Die Erhöhung des Elementgehalts führt zu einer linearen Abnahme zwischen $230,2 \pm 0,7$ °C bei 0,1 Massen-% als auch $217,6 \pm 4,2$ °C bei 2,3 Massen-%. Demnach wirkt sich das im Zinn gelöste Wismut stärker als thermodynamisch berechnet aus. Hinsichtlich der Härte summieren sich die Zunahmen durch Mischkristall- und Ausscheidungsverfestigung auf. Durch deren Abmindern bei hohen Anteilen berechnet sich das theoretische Maximum zu $23,2 \pm 2,5$ HBW 2,5/6,25 bei 2,7 Massen-% Bi sowie 1,7 Massen-% Ni. Die Legierung Bi-Ni_6 kommt sowohl bezüglich Chemismus als auch Eindruckwiderstand nahe an den Extremwert heran.

Der untersuchte Bereich des Dreistoffsystems **Sn-Bi-Zn** zeigt in der Liquidusprojektion einzig den $\beta\text{-Sn}$ -Mischkristall, da in den binären Randsystemen keine intermetallischen Phasen vorkommen. Hinsichtlich des Auftretens erster flüssiger Bestandteile ergibt die thermodynamische Berechnung vier Gebiete. Bei den Sn-reichsten Materialien mit bis zu 0,5 Massen-% Zn herrscht weiter nur $\beta\text{-Sn}$ vor. Das Überschreiten der genannten Grenzkonzentration bedingt die Bildung eines binären Eutektikums aus $\beta\text{-Sn}$ und $\eta\text{-Zn}$. Unterhalb von 0,5 Massen-% Zink sowie einer Wismutkonzentration über 6,5 Massen-% lässt sich hingegen die eutektische Phasenumwandlung in $\beta\text{-Sn}$ sowie $\alpha\text{-Bi}$ erwarten. Ein Gleichgewicht aller drei entsteht ab $\text{Sn}_{6,3}\text{Bi}_{0,4}\text{Zn}$. Die fehlende Löslichkeit von Bi als auch Zn untereinander

bedingt Mikrostrukturen, die von Sn-Primärdendriten sowie eutektischen Zinkpartikeln geprägt sind. Wismut findet sich ausschließlich gelöst in der Matrix, da der maximale Gehalt mit 2,2 Massen-% weit von der α -Bi-Ausscheidungskonzentration entfernt ist. Dies lässt sich durchaus positiv bewerten, da letztere laut Literatur spröde Wismutnetzwerke bilden. Des Weiteren führt die Zinksteigerung in Richtung der eutektischen Konzentration zur Einengung der β -Sn-Bereiche in längsgezogene Streifen bis hin zu deren Absenz. Die Erhöhung des Bi verursacht eine Formänderung der Zn-Präzipitate von rundlich (0,1 Massen-%) zu länglich (0,9 Massen-%) sowie lang und gröber (2,0–2,6 Massen-%). Im Thermogramm zeigt sich die Abnahme der primären Sn-Phasen am Verschwinden des Doppelpeaks. Erste flüssige Anteile sind bei geringem Bi-Anteil (Zn_1 und Zn_2) ab $197,5 \pm 0,9$ °C (FactSage™ 7.2: $197,1$ °C) zu verzeichnen. Die Trends der gemessenen Solidustemperaturen folgen den berechneten Ergebnissen bei Zn-Erhöhung etwas besser als bei Bi-Steigerung ($193,0 \pm 3,0$ °C zu $190,5$ °C bei Sn_{0,9}Bi_{2,4}Zn, $193,3 \pm 3,0$ °C zu $185,8$ °C bei Sn_{0,9}Bi_{7,4}Zn sowie $187,4 \pm 4,9$ °C zu $169,9$ °C bei Sn_{2,2}Bi_{2,6}Zn). Hinsichtlich der Härtemessungen lässt sich das theoretische Maximum von $30,8 \pm 3,0$ HBW 2,5/6,25 bei 1,2 Massen-% Wismut und 9,5 Massen-% Zink erreichen. Bi-Zn_5 sowie Bi-Zn_6 kommen nahe an den Extremwert heran, da die Zn-Lamellen einen starken Härtezuwachs bewirken. Das inhomogenere Gefüge von Bi-Zn_6 resultiert in einer etwas höheren Standardabweichung.

Bei den thermodynamisch stabilen Phasen im Dreistoffsystem **Sn-Cu-Ni** mit bis zu 10 Massen-% der Legierungselemente handelt es sich um Cu₆Sn₅, Ni₃Sn₄ als auch β -Sn. Aufgrund der vollständigen Mischbarkeit der Additive tauschen diese einander in den intermetallischen Phasen aus. In den Gefügen der ternären Werkstoffe präzipitieren (Cu,Ni)₆Sn₅-Partikel mit unterschiedlichsten Nickelkonzentrationen. Dabei bleibt jedoch das Verhältnis von $(\omega_{\text{Cu}} + \omega_{\text{Ni}})/\omega_{\text{Sn}}$ stets gleich. Die Ni-basierten IMCs treten folglich der um den Faktor 5–12 höheren Cu-Gehalte nicht auf. Vielmehr sind in der Sn-Matrix kleine Ausscheidungen metastabiler Verbindungen vom Typ (Cu,Ni)Sn₃ als auch kupfer- und nickelarme Randzonen der dendritisch geformten Verbindungen zu verzeichnen. Das Schmelzen der Materialien erfolgt über einen Einzelpeak, welcher der eutektischen Reaktion $\beta\text{-Sn} + \text{Cu}_6\text{Sn}_5 \rightarrow \text{Liq}$ bei $227,2$ °C zuzuordnen ist. Die mittels DSC gemessene Temperatur der binären Sn-Cu-Materialien beträgt $227,4 \pm 1,1$ °C und jene der ternären Sn-Ni-Cu-Werkstoffe $227,2 \pm 0,9$ °C. Die Mikrostruktur sieht neuerlich auf dem ersten Blick nicht nach einem Eutektikum aus, da der stark übereutektische Cu-Gehalt große Ausscheidungen bedingt. Die harten IMCs führen zu einem deutlichen Anstieg der Härte, jedoch zeigt der Vergleich der Legierungen Bi-Cu_5 ($\omega_{\text{Cu}} = 7,7$) mit Cu-Ni_3 ($\omega_{\text{Cu}} + \omega_{\text{Ni}} = 7,8$), die ähnliche Anteile der Cu₆Sn₅-bildenden Elemente enthalten, dass infolge der kleineren IMCs und deren gleichmäßigerer Verteilung eine weitere Zunahme der Härte von $18,3 \pm 0,3$ HBW 2,5/6,25 auf $26,5 \pm 0,2$ HBW 2,5/6,25 möglich ist.

Wobei sich ein Teil der Steigerung sicherlich aus der β -Sn-Mischkristallverfestigung mit 1,0 Massen-% Bi resultiert.

Die thermodynamisch errechneten intermetallischen Verbindungen im System **Sn-Cu-Zn** mit einem Maximalgehalt der Additive von 10 Massen-% sind Cu_6Sn_5 , CuZn sowie Cu_5Zn_8 . Zusätzlich tritt bei Cu-Konzentrationen unter 0,1 Massen-% η -Zn auf. Wie bei Sn-Ag-Zn ergeben sich drei ternäre Eutektika bei $\text{Sn}_{1,5}\text{Cu}_{0,3}\text{Zn}$ ($\text{Liq} \rightarrow \text{Cu}_6\text{Sn}_5 + \text{CuZn} + \beta\text{-Sn}$; $226,2\text{ }^\circ\text{C}$), $\text{Sn}_{0,6}\text{Cu}_{1,4}\text{Zn}$ ($\text{Liq} \rightarrow \text{Cu}_5\text{Zn}_8 + \text{CuZn} + \beta\text{-Sn}$; $226,3\text{ }^\circ\text{C}$) als auch $\text{Sn}_{0,04}\text{Cu}_{8,4}\text{Zn}$ ($\text{Liq} \rightarrow \text{Cu}_5\text{Zn}_8 + \eta\text{-Zn} + \beta\text{-Sn}$; $210,0\text{ }^\circ\text{C}$). Mit Ausnahme des Materials Cu-Zn_5 liegen die Zn-Anteile unter jenen des Kupfers. So erfolgt das Abbinden von Zink in intermetallischen Phasen. Die REM/EDX-Charakterisierungen zeigen entsprechend der Legierungszusammensetzungen der Phasenbestandteile zumeist CuZn an. Hohe Sn-Konzentrationen in den IMCs von $\text{Sn}_{7,1}\text{Cu}_{1,9}\text{Zn}$ legen die Vermutung nahe, dass hier ähnlich dem System Sn-Ni-Zn ternäre Ausscheidungen, die nicht rein dem Substitutionsprinzip folgen, vorkommen. Im Sonderfall beinhaltet das Gefüge zusätzlich zu Cu_5Zn_8 η -Zn-Präzipitate. Folglich spaltet sich der Einzelpeak der Sn-Cu-Zn-Werkstoffe hier in einen Doppelpeak mit einer Solidustemperatur von $196,0 \pm 0,9\text{ }^\circ\text{C}$. Diese gleicht der binären, eutektischen Temperatur von Sn mit Zn. Bei den anderen fünf ternären Materialien weicht das Signal erstmalig bei $223,3 \pm 1,1\text{ }^\circ\text{C}$ von der Basislinie ab. Das Schmelzverhalten ist somit der eutektischen Rinne zwischen den Zn-ärmeren ternären Eutektika zuzuordnen. Die höchste Härte wird bei den maximalen Legierungsgehalten gemessen, beläuft sich jedoch lediglich auf $17,7 \pm 0,3\text{ HBW } 2,5/6,25$. Das ansonsten stärker verfestigende Sn-Zn-Eutektikum liegt in zu geringen Mengen vor.

Obleich die thermodynamischen Berechnungen im System **Sn-Ni-Zn** mit minimal 90 Massen-% Sn neben β -Sn nur die intermetallischen Verbindungen Ni_3Sn_4 sowie $\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$ ergeben, bestätigen die durchgeführten REM/EDX-Analysen die Existenz der in der Literatur beschriebenen Phase T1 ($\text{Ni}_4\text{Sn}_3\text{Zn}_3$). Diese tritt insbesondere bei höheren Ni-Gehalten auf. Wogegen auch $\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$ in der Mikrostruktur vor allem an den Ränder von $\text{Ni}_4\text{Sn}_3\text{Zn}_3$ zu finden ist, kommen Ni_3Sn_4 -Ausscheidungen nicht vor. Da die Nickelkonzentrationen weit unter jenen des Zinks liegen, präzipitieren an den Phasengrenzen von Sn-Dendriten eutektische Bereiche aus β -Sn und η -Zn. Als Resultat zeigen die thermischen Analysen neuerlich erste flüssige Phasen bei $198,3 \pm 1,2\text{ }^\circ\text{C}$. Der zweite Teil des Doppelpeaks hebt sich bei $215,9 \pm 4,2\text{ }^\circ\text{C}$ ab, was nahe an das thermodynamische, ternären Eutektikum bei $\text{Sn}_{0,2}\text{Ni}_{3,5}\text{Zn}$ und $221,6\text{ }^\circ\text{C}$ herankommt. Ferner erweisen sich die eutektischen Zn-Partikel erneut als stärker verfestigend als die IMCs. Das Maximum von $17,2 \pm 0,3\text{ HBW } 2,5/6,25$ wird somit bei $\text{Sn}_{0,9}\text{Ni}_{7,0}\text{Zn}$ bestimmt.

Tabelle 61 stellt die signifikanten Systemeigenschaften der zehn ternären Legierungssysteme gegenüber.

Tabelle 61: Zusammenfassung der Temperatur- und Härteextrema der ternären Legierungssysteme

System	T_{Sol, min} [°C]	Härte_{max} [HBW 2,5/6,25]
Sn-Ag-Bi	209,7 ± 1,7	21,2 ± 0,2
Sn-Ag-Cu	217,0 ± 1,0	19,4 ± 0,6
Sn-Ag-Ni	220,0 ± 0,8	19,9 ± 0,5
Sn-Ag-Zn	196,9 ± 1,0	16,6 ± 0,2
Sn-Bi-Cu	215,3 ± 2,5	31,4 ± 0,6
Sn-Bi-Ni	217,6 ± 4,2	22,9 ± 0,8
Sn-Bi-Zn	187,4 ± 4,9	29,9 ± 1,1
Sn-Cu-Ni	226,8 ± 0,9	23,7 ± 0,4
Sn-Cu-Zn	196,0 ± 0,9	17,7 ± 0,3
Sn-Ni-Zn	198,2 ± 1,3	17,2 ± 0,3

6 Zusammenfassung und Ausblick

Die Europäische Union begrenzt im Rahmen von Richtlinien den Einsatz gefährlicher Stoffe. Eines der genannten Elemente ist Blei. Dieses wurde kommerziell bei kostengünstigen Niedertemperaturloten der Zusammensetzung Sn40Pb verwendet. Da sich die Beschränkung des Gehalts auf unter 0,1 Massen-% beläuft, galt es neue bleifreie Materialien zu entwickeln. Der Zusatz der Legierungselemente Ag, Bi, Cu, Ni als auch Zn zu einem Sn-basierten Grundmaterial, das 0,1 Massen-% Bi enthielt, und deren Kombination untereinander führte zu zehn ternären Werkstoffsystemen. Diese umfassten die binären Lote an den Grenzen. Die statistische Versuchsplanung ermöglichte die Software MODDE® Pro 12.

Das Erschmelzen der bleifreien Zinnwerkstoffe erfolgte im Induktionsofen. Hierbei kam es während der isothermen Haltedauer bei 750 °C zum teilweisen Abbrand der Additive, insbesondere von Zink. Die Bestimmung des tatsächlichen Chemismus ließ sich mittels Funkenspektrometrie durchführen. Die Grenzen der Elementgehalte wurden im Vorfeld der Herstellung auf die genormten Bereiche abgestimmt, damit eine möglichst genaue Messung der Zusammensetzung mit einer einheitlichen Methode möglich war. Um die untersuchten Legierungen als Fügmaterialien einzusetzen, galt es die Forderungen nach entsprechenden mechanischen und elektrischen Eigenschaften sowie einem an bisherige Verarbeitungstechniken angepassten Schmelzpunkt zu erfüllen. Ferner lagen die Umwelttauglichkeit und Verlässlichkeit im Fokus der Betrachtungen.

Die thermodynamischen Berechnungen mittels FactSage™ 7.2 im Vorfeld der Analysen lieferten eine gute Abschätzung der sich bildenden Gefügebestandteile als auch zu erwartenden Temperaturen. Mittels REM/EDX-Messungen wurden die tatsächlichen Phasen bestimmt. Es zeigte sich stets eine sehr gute Übereinstimmung mit den thermodynamischen Berechnungen. Bei der Matrix handelte es sich in allen Legierungen um β -Sn. Dieses wies vor allem eine gute Bi-Löslichkeit auf. Durch die Zugabe der anderen Elemente schieden sich intermetallische Verbindungen aus. Im Falle von η -Zn kamen feine, eutektische Lamellen vor. Ternäre Additive banden das Zink in intermetallischen Phasen, bis diese aufgebraucht waren. Zusätzlich zu den stabilen IMCs entstanden metastabile Ausscheidungen, welche sowohl als kleine rundliche Partikel als auch am Rand der stabilen Verbindungen auftraten. In den Systemen Sn-Ag-Ni sowie Sn-Bi-Ni formten die metastabilen NiSn_4 -Phasen vor allem bei niedrigeren Nickelkonzentrationen beträchtliche Mengen längsgestreckter Präzipitate. Trotz der durchgängig untereutektischen Ag-Anteile entwickelten sich bei der Erstarrung silberhaltiger Materialien Ag_3Sn -Eutektika. Hierbei verursachten primäre β -Sn-Dendriten eine übersättigte Restschmelze. Anschließend fielen rundliche Ag_3Sn -Partikel eutektisch mit β -Sn aus. Obgleich Form und Größe der weiteren IMCs nicht unmittelbar darauf hindeuteten, erwiesen die Vergleiche von DSC-Messungen unter N_2 -Atmosphäre bei drei verschiedenen Heizraten

sowie thermodynamischen Berechnungen, dass die groben Kupfer-, Nickel- als auch Silberverbindungen in ternären Eutektika erstarren. Die Gestalt resultierte aus den erhöhten Elementkonzentrationen mit entsprechend ansteigendem Ausscheidungsdruck. Neben den Einzelausschlägen traten in den thermischen Analysen Doppelpeaks auf. Sofern die erste Abweichung von der Basislinie bei Temperaturen unter 200 °C erfolgte, wurden η -Zn-Phasen in den Legierungen gefunden. Im Gegensatz dazu ließ sich ein zweiter Teilausschlag bei rund 230 °C der Bildung von primären Sn-Dendriten zuweisen. Die statistische Auswertung der Solidus- und Liquidustemperaturen erbrachte Modelle mit hohen Korrelationen und Reproduzierbarkeiten sowie guter Vorhersagekraft. Jedoch belief sich die Modellgültigkeit vielfach auf einen negativen Wert, da, wie beschrieben, die Messergebnisse in Punktwolken um die eutektische Temperatur der ausgeschiedenen Phase lagen. Die Erhöhung des Parameters Heizrate von 5 °C/min auf 20 °C/min bewirkte eine lineare Verzögerung im teigigen Bereich der Legierungen. Der Unterschied der Zyklen war allerdings marginal.

Bei der Steigerung der makroskopisch mittels Brinell-Methode bestimmten Härte überwiegen die zwei Mechanismen Mischkristall- und Ausscheidungsverfestigung. Erstere ergab sich durch den Wismutzusatz von bis zu 2 Massen-%. Ein weiteres Steigerungspotenzial legten die Berechnungen der Oberflächenapproximation nahe. Ein Überschreiten der Bi-Löslichkeitsgrenze sollte vermieden werden, um der Präzipitation spröder Netzwerke des Elements vorzubeugen. Bei der Ausscheidungshärtung zeigte sich, dass diese umso effektiver wirkt, desto gleichmäßiger die Phasen verteilt sind. Besonders hervorstachen hier die Eutektika aus β -Sn und η -Zn. Das Maximum aller Legierungen trat jedoch bei Sn_{1,9}Bi_{7,4}Cu infolge der Kombination beider Mechanismen auf.

Obgleich die Legierung Sn_{2,0}Bi_{7,2}Zn mit $188,4 \pm 4,1$ °C den geringsten Schmelzpunkt bei einer sehr hohen Härte von $29,9 \pm 1,1$ HBW 2,5/6,25 zeigte, ist von einer Empfehlung dieses Werkstoffs für den Einsatz als Lot abzusehen, da es bereits bei der Herstellung des metallographischen Schliffs zur teilweisen Oxidation der Zn-Präzipitate kam. Demnach wäre Sn_{1,9}Bi_{7,4}Cu vorzuziehen, da einerseits die Härte mit $31,4 \pm 0,6$ HBW 2,5/6,25 ein noch höheres Ergebnis aufwies. Andererseits schmolz der Werkstoff von allen η -Zn-freien Materialien bei der geringsten Temperatur. Um eine zuverlässige Empfehlung eines neuen Lots abgeben zu können, wäre eine Reihe weiterführenden Untersuchungen notwendig. In einem ersten Schritt sollten die mittels REM/EDX analysierten Phasen durch Röntgendiffraktometrie überprüft werden. Zusätzlich ist die Benetzbarkeit der Materialien auf diversen Substraten, wie beispielsweise Cu oder Al, durch Versuche im Erhitzungsmikroskop zu überprüfen. Sofern die Benetzung unzureichend ausfällt, bieten sich Tests unter Verwendung milder Flussmittel an. Sobald sich erfolgreich Fügeverbindungen herstellen lassen, wären die Festigkeits- und Dehnungseigenschaften an verlöteten Zugproben zu messen. Schlussendlich stünden noch Anlass- und Korrosionsversuche an, um deren Zuverlässigkeit zu bewerten.

7 Literaturverzeichnis

- [1] Europäisches Parlament und Europäischer Rat – Richtlinie 2011/65/EU - Beschränkung der Verwendung bestimmter gefährlicher Stoffe in Elektro- und Elektronikgeräten (2011).
- [2] Jordan M.: Die galvanische Abscheidung von Zinn und Zinnlegierungen. Leuze, Saulgau/Württemberg (1993).
- [3] El-Daly A. A. et al.: Microstructure, mechanical properties, and deformation behavior of Sn–1.0Ag–0.5Cu solder after Ni and Sb additions. *Materials & Design*, 43 (2013), 40–49.
- [4] Zeren A., E. Feyzullahoğlu und M. Zeren: A study on tribological behaviour of tin-based bearing material in dry sliding. *Materials & Design*, 28 (2007), 318–323.
- [5] Plumbridge W. J.: Tin pest issues in lead-free electronic solders. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 18 (2006), 307–318.
- [6] Heuzey M.-C. und A. D. Pelton: Critical evaluation and optimization of the thermodynamic properties of liquid tin solutions. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 27 (1996), 810–828.
- [7] Abtew M. und G. Selvaduray: Lead-free Solders in Microelectronics. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 27 (2000), 95–141.
- [8] McCormack M. und S. Jin: New, lead-free solders. *Journal of Electronic Materials*, 23 (1994), 635–640.
- [9] International Tin Association und P. Kettle: ITRI Tin Industry Review 2014. International Tin Research Institut, St. Albans, Großbritannien (2014).
- [10] Fazal M. A. et al.: A critical review on performance, microstructure and corrosion resistance of Pb-free solders. *Measurement*, 134 (2019), 897–907.
- [11] Völklein F. und T. Zetterer: Praxiswissen Mikrosystemtechnik. Vieweg+Teubner Verlag / GWV Fachverlage GmbH, Wiesbaden, Wiesbaden (2006).
- [12] Dong Q. et al.: Effects of Ag micro-addition on structure and mechanical properties of Sn-11Sb-6Cu Babbitt. *Materials Science and Engineering: A*, 722 (2018), 225–230.
- [13] Moazami Goudarzi M., S. A. Jenabali Jahromi und A. Nazarboland: Investigation of characteristics of tin-based white metals as a bearing material. *Materials & Design*, 30 (2009), 2283–2288.

-
- [14] Cornelius B. et al.: The phenomenon of tin pest: A review. *Microelectronics Reliability*, 79 (2017), 175–192.
- [15] Hoar T. P. und D. A. Melford: The surface tension of binary liquid mixtures: lead + tin and lead + indium alloys. *Trans. Faraday Soc.*, 53 (1957), 315.
- [16] Loomans M. E. et al.: Investigation of multi-component lead-free solders. *Journal of Electronic Materials*, 23 (1994), 741–746.
- [17] Hädicke L. et al.: Improved Tin Based Bearing Alloy for Low Emission Two-Stroke Engines: ASME 2012 Internal Combustion Engine Division Fall Technical Conference: ASME, 61.
- [18] Gebretsadik D. W., J. Hardell und B. Prakash: Tribological performance of tin-based overlay plated engine bearing materials. *Tribology International*, 92 (2015), 281–289.
- [19] Lupinca C. I. und C. Marta: The Solidification Study of the Antifriction Sn-Sb Alloy. *Annals of Eftimie Murgu*, 22 (2015), 277–284.
- [20] Kim Y.-S. et al.: Effect of composition and cooling rate on microstructure and tensile properties of Sn–Zn–Bi alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 352 (2003), 237–245.
- [21] Chen W. M., S. K. Kang und C. R. Kao: Effects of Ti addition to Sn–Ag and Sn–Cu solders. *Journal of Alloys and Compounds*, 520 (2012), 244–249.
- [22] Qu W., S. Zhou und H. Zhuang: Effect of Ti content and Y additions on oxidation behavior of SnAgTi solder and its application on dissimilar metals soldering. *Materials & Design*, 88 (2015), 737–742.
- [23] Ipser H. et al.: Thermodynamics and phase diagrams of lead-free solder materials. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 18 (2006), 3–17.
- [24] Effenberg G.: *The Ag-Sn Binary System*. Springer, Heidelberg (2006).
- [25] Yagi S. et al.: Interfacial reaction of gas-atomized Sn–Zn solder containing Ni and Cu additives. *Journal of Alloys and Compounds*, 484 (2009), 185–189.
- [26] Perrot P., S. Batista und X. Xing: Sn–Zn Binary Phase Diagram Evaluation. Internet: http://materials.springer.com/msi/docs/sm_msi_r_20_011449_01 (Zugriff: 05.12.2016).
- [27] Predel B.: Pb-Sn (Lead-Tin). In: Madelung, O. (Hg.): *Ni-Np – Pt-Zr*. Berlin/Heidelberg: Springer-Verlag, 1–6.
- [28] Franke P. und D. Neuschütz: In-Sn. In: Landolt, H., Börnstein, R., Martienssen, W., Madelung, O. (Hg.): *Numerical data and functional relationships in science and technology*. New series. Berlin: Springer, 1–6.

- [29] Villars P.: Cu–Sn Binary Phase Diagram 94.5–100 at.% Sn. Internet: http://materials.springer.com/isp/phase-diagram/docs/c_0906813 (Zugriff: 05.12.2016).
- [30] McCormack M. und S. Jin: Improved mechanical properties in new, Pb-free solder alloys. *Journal of Electronic Materials*, 23 (1994), 715–720.
- [31] Miller C. M., I. E. Anderson und J. F. Smith: A viable tin-lead solder substitute: Sn-Ag-Cu. *Journal of Electronic Materials*, 23 (1994), 595–601.
- [32] Evans J. W. et al. (Hg.): *A Guide to Lead-free Solders – Physical metallurgy and reliability*. Springer, London (2007).
- [33] Rosalbino F. et al.: Corrosion behaviour assessment of lead-free Sn–Ag–M (M=In, Bi, Cu) solder alloys. *Materials Chemistry and Physics*, 109 (2008), 386–391.
- [34] Suganuma K. und K.-S. Kim: Sn-Zn low temperature solder. In: Subramaniam, K. N. (Hg.): *Lead-free electronic solders. A special issue of Journal of Materials Science : Materials in Electronics*. New York: Springer, 121–127.
- [35] Yang L. et al.: Microstructure, interfacial IMC and mechanical properties of Sn–0.7Cu–xAl (x=0–0.075) lead-free solder alloy. *Materials & Design*, 67 (2015), 209–216.
- [36] Dieter G. E. und D. Bacon: *Mechanical metallurgy*. In: McGraw-Hill series in materials science and engineering. McGraw-Hill, London (2001).
- [37] Ichitsubo T. et al.: Control of compound forming reaction at the interface between SnZn solder and Cu substrate. *Journal of Alloys and Compounds*, 392 (2005), 200–205.
- [38] Gandova V. D. et al.: Thermochemical and phase diagram studies of the Sn–Zn–Ni system. *Thermochimica Acta*, 524 (2011), 47–55.
- [39] Kitajima M. et al.: WO2002034969A1 – Alloy for solder and solder joint (Anmeldung: 26.09.2001).
- [40] Riedel E. und C. Janiak: *Anorganische Chemie*. In: De Gruyter Studium. De Gruyter, Berlin, Boston (2015).
- [41] Pero-Sanz Elorz J. A., M. J. Quintana Hernández und L. F. Verdeja González: *Solidification and solid-state transformation of metals and alloys*. Elsevier, Amsterdam, Netherlands (2017).
- [42] Chen S.-w. et al.: Liquidus Projection and Thermodynamic Modeling of a Sn-Ag-Zn System. *Journal of Electronic Materials*, 46 (2017), 6910–6921.
- [43] Hou N. et al.: Competition between stable and metastable eutectic growth in Sn-Ni alloys. *Acta Materialia*, 149 (2018), 119–131.

- [44] Gandova V. D. et al.: Phase equilibria in the Sn–Zn–Ni system. *International Journal of Materials Research*, 102 (2011), 257–268.
- [45] Dinsdale A. T. et al.: COST Action 531- Atlas of phase diagrams for lead-free soldering. COST Office (COperation in the field of Scientific and Technical Research), Czech Republic (2008).
- [46] Gandova V. D. und G. P. Vassilev: Thermodynamic optimization and phase equilibria in the ternary system Ni–Sn–Zn. *Journal of Alloys and Compounds*, 609 (2014), 1–6.
- [47] Lang P. et al.: Thermo-kinetic prediction of metastable and stable phase precipitation in Al–Zn–Mg series aluminium alloys during non-isothermal DSC analysis. *Journal of Alloys and Compounds*, 609 (2014), 129–136.
- [48] NETZSCH-Gerätebau GmbH: Dynamische Differenz-Kalorimetrie. Methode, Technik, Applikationen. Internet: <https://www.netzsch-thermal-analysis.com/de/produkte-loesungen/dynamische-differenzkalorimetrie-differenz-thermoanalyse/dsc-204-f1-phoenix/> (Zugriff: 11.03.2019).
- [49] Kolb G. et al.: Differential Scanning Calorimetry and Thermodynamic Predictions – A Comparative Study of Al-Zn-Mg-Cu Alloys. *Metals*, 180 (2016), 1–11.
- [50] Cho M. G. et al.: Enhancement of heterogeneous nucleation of β -Sn phases in Sn-rich solders by adding minor alloying elements with hexagonal closed packed structures. *Applied Physics Letters*, 95 (2009), 21905.
- [51] Ma Z. L. et al.: Nucleation and twinning in tin droplet solidification on single crystal intermetallic compounds. *Acta Materialia*, 150 (2018), 281–294.
- [52] Massalski T. B. und J. L. Murray: Binary alloy phase diagrams. American Society for Metals, Metals Park, Ohio (1987).
- [53] Şahin M. und F. Karakurt: The effect of the solidification rate on the physical properties of the Sn-Zn eutectic alloy. *Physica B: Condensed Matter*, 545 (2018), 48–54.
- [54] McCormack M. et al.: New lead-free, Sn-Zn-In solder alloys. *Journal of Electronic Materials*, 23 (1994), 687–690.
- [55] Seelig K.: A study of lead-free solder alloys. *Circuits Assembly*, 6 (1995), 46–48.
- [56] Artaki I. et al.: Wave soldering with Pb-free solders. *Proceedings of the Surface Mount International Conference*, San Jose, USA (1995), 495–510.
- [57] Jackson A. M., I. Artaki und P. T. Vianco: Manufacturing feasibility of several lead-free solders for electronic assembly. NASA STI/Recon Technical Report N, 94 (1994) online proceedings.

- [58] McCormack M. und S. Jin: Progress in the design of new lead-free solder alloys. *JOM*, 45 (1993), 36–40.
- [59] Glazer J.: Metallurgy of low temperature Pb-free solders for electronic assembly. *International Materials Reviews*, 40 (1995), 65–93.
- [60] Kwoka M. A. und D. M. Foster: A Comparison of Lead-Free vs. Eutectic Solders. *Circuits Assembly*, 6 (1995), 32–35.
- [61] Vianco P. T., F. M. Hosking und J. A. Rejent: Wettability Analysis of Tin-Based, Lead Free Solders. *Proceedings of the Design for Manufacturability Conference*, New York, USA (1994), 27–34.
- [62] Koleňák R. et al.: Shear strength and wettability of active Sn_{3.5}Ag₄Ti(Ce,Ga) solder on Al₂O₃ ceramics. *Materials & Design*, 32 (2011), 3997–4003.
- [63] Chang S. Y. et al.: Active Soldering of Indium Tin Oxide (ITO) With Cu in Air Using an Sn_{3.5}Ag₄Ti(Ce, Ga) Filler. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 12 (2003), 383–389.
- [64] Zeren A.: Embeddability behaviour of tin-based bearing material in dry sliding. *Materials & Design*, 28 (2007), 2344–2350.
- [65] Gottstein G.: *Physikalische Grundlagen der Materialkunde*. Springer Berlin Heidelberg (2001).
- [66] Normenausschuss Materialprüfung im Deutschen Institut für Normung und Europäisches Komitee für Normung: DIN EN ISO 6506-1. *Metallische Werkstoffe – Härteprüfung nach Brinell – Teil 1: Prüfverfahren* (2006).
- [67] Seo S.-K. et al.: The evolution of microstructure and microhardness of Sn–Ag and Sn–Cu solders during high temperature aging. *Microelectronics Reliability*, 49 (2009), 288–295.
- [68] Derby B. und S. Holt: Characterisation of Interfaces Between Liquid Tin and Alumina in the Presence of Titanium Alloy Additions. *Interface Science*, 12 (2004), 29–37.
- [69] Tsao L. C.: Direct active soldering of micro-arc oxidized Ti/Ti joints in air using Sn_{3.5}Ag_{0.5}Cu₄Ti(RE) filler. *Materials Science and Engineering: A*, 565 (2013), 63–71.
- [70] Meagher B., D. Schwarcz und M. Ohring: Compound growth in platinum/tin-lead solder diffusion couples. *Journal of Materials Science*, 31 (1996), 5479–5486.
- [71] Roubaud P. et al.: Impact of Intermetallic Growth on the Mechanical Strength. *Proceedings of the SMEMA Council APEXSM*, San Diego, USA (2001) online proceedings.

- [72] Sartorius Stedim Biotech AG: MODDE® Pro 12. Internet: <https://umetrics.com/product/modde-pro> (2018).
- [73] Lehrstuhl für Nichteisenmetallurgie: Ausstattung. Internet: <https://www.nichteisenmetallurgie.at/ausstattung-2/> (Zugriff: 26.11.2018).
- [74] ATM GmbH: Verbrauchsmaterial 2018. Internet: <https://www.atm-m.de/de/downloads/prospekte/> (Zugriff: 26.11.2018).
- [75] Kurzweil P.: Das Vieweg Einheiten-Lexikon. Vieweg+Teubner Verlag, Wiesbaden (1999).
- [76] OriginLab Corporation: OriginPro 2017G. Internet: <http://www.OriginLab.com> (2017).
- [77] Predel B.: Ag-Zn (Silver-Zinc). In: Madelung, O. (Hg.): Ac-Au – Au-Zr. Berlin/Heidelberg: Springer-Verlag, 1–9.
- [78] Thermfact/CRCT und GTT-Technologies: FactSage™ 7.2. Internet: <https://gtt-technologies.de/software/factsage/> (2017).
- [79] Fetzner A. und H. Fränkel: Mathematik 2. In: Springer-Lehrbuch. Springer, Berlin (1999).
- [80] Eden K. und H. Gebhard: Fehlerfortpflanzung. In: Eden, K., Gebhard, H. (Hg.): Dokumentation in der Mess- und Prüftechnik. Wiesbaden: Vieweg+Teubner Verlag, 33–58.

8 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Aufteilung des weltweiten Zinnbedarfs nach [9].....	2
Abbildung 2:	REM-Aufnahmen des Gefüges von Sn _{3,5} Ag bei unterschiedlichen Vergrößerungen nach [8].....	13
Abbildung 3:	REM-Aufnahmen der Legierungen Sn _{2,8} Ag _{0,4} Cu (a) und Sn _{2,7} Ag _{3,7} Cu (b) nach [33].....	13
Abbildung 4:	XRD-Profil von Sn _{4,7} Ag _{1,7} Cu nach [31].....	14
Abbildung 5:	REM-Aufnahmen der Legierungen Sn _{1,4} Ag _{1,1} Zn (a), Sn _{3,5} Ag _{6,5} Zn (b) und Sn _{5,3} Ag _{19,2} Zn (c) samt XRD-Profilen (d–f) nach [42]	14
Abbildung 6:	REM-Aufnahmen des Gefüges von Sn _{3,5} Ag _{1,0} Zn bei zwei verschiedenen Vergrößerungen nach [8].....	15
Abbildung 7:	Vergleich der Mikrostrukturen von Sn _{3,5} Ag _{1,0} Zn (a) und Sn _{3,5} Ag _{1,0} Zn _{0,5} Cu (b) nach [30]	15
Abbildung 8:	Diverse Ausscheidungsformen intermetallischer Phasen in Sn _{3,5} Ag ₂ Zn ₂ Cu (a), Sn _{3,5} Ag ₂ Zn ₁ Cu (b) und Sn _{3,5} Ag ₁ Zn ₂ Cu (c) nach [30]	16
Abbildung 9:	Gefüge einer Sn _{17,0} Bi _{2,5} Ag mit spröden Bi-Netzwerken nach [10, 33]	16
Abbildung 10:	Lichtmikroskopische Aufnahmen der Legierung Sn _{0,7} Cu mit 0 Massen-% Al (a) und 0,075 Massen-% Al (b) nach [35].....	17
Abbildung 11:	Gefüge der Legierung Sn _{0,2} Ni nach Erwärmung auf 233 °C nach [43]	17
Abbildung 12:	Gefüge von Sn-Zn-Bi-Legierungen; a) Sn ₉ Zn, b) Sn ₈ Zn ₃ Bi und c) Sn ₈ Zn ₆ Bi nach [34].....	18
Abbildung 13:	Lichtmikroskopische Aufnahmen von Sn-Zn-Bi-Materialien nach Abkühlung an Luft; a) Sn ₉ Zn, b) Sn ₈ Zn ₁ Bi, c) Sn ₈ Zn ₂ Bi, d) Sn ₈ Zn ₃ Bi, e) Sn ₈ Zn ₆ Bi und f) Sn ₈ Zn ₈ Bi nach [20]	18
Abbildung 14:	Gefügaufnahmen mittels REM der Proben Sn ₉ Zn (a), Sn _{8,8} Zn _{0,1} Ni _{0,1} Cu (b), Sn _{8,8} Zn ₃ Ni ₃ Cu (c) und Sn _{8,8} Zn ₅ Ni ₅ Cu (d) nach Legierungsherstellung nach [25].....	19
Abbildung 15:	XRD-Profile und Konzentrations-Intensitätsverläufe der Sn-Zn-(Al)-Legierungen mit Cu-Zusatz (a und b) sowie Ni-Zusatz (c und d) nach [37]	20
Abbildung 16:	Mikrostrukturen von Sn ₈ Zn ₅ In (a und b) sowie Sn ₈ Zn ₅ In _{0,1} Ag (c) nach [30]	21
Abbildung 17:	Mikrostruktur von Sn ₁₁ Sb ₆ Cu; α) Sn-Matrix, β) SnSb sowie η) Cu ₆ Sn ₅ nach [12]	24

Abbildung 18:	Mischungsenthalpie von flüssigen, binären Zinnlegierungen bei variierenden Temperaturen; a) Sn-Ag, b) Sn-Cu und c) Sn-Ni nach [23]	24
Abbildung 19:	Liquidusprojektion des Systems Sn-Ag-Zn mit den experimentell hinterlegten ersten Festphasen nach [42].....	25
Abbildung 20:	Auf Versuchsdaten basierender isothermer Schnitt bei 600 °C durch das Dreistoffsystem Sn-Ni-Zn nach [44].....	26
Abbildung 21:	Sn-reiche Seite des quasibinären Phasendiagramms Sn ₈ Zn mit 0–22 Massen-% Bi berechnet mittels Pandat unter Verwendung der Datenbank Adamis nach [34].....	26
Abbildung 22:	Vertikaler Schnitt durch das Dreistoffsystem Sn-Zn-Ni bei 4 Atom-% Ni samt Proben S1–S5 (vergleiche Tabelle 9) berechnet mit Datenbank COST 531 nach [38, 45, 46].....	27
Abbildung 23:	Gleichgewichtsdiagramm von Sn ₁₁ Sb ₆ Cu ₂ Ag im Temperaturbereich von 0–400 °C berechnet mittels JMatPro nach [12]	27
Abbildung 24:	DSC-Kurven für Sn-Ag-(Ti)- und Sn-Cu-(Ti)-Legierungen während dem Heizen (links) und Kühlen (rechts) mit 6 °C/min unter N ₂ -Atmosphäre [21].....	30
Abbildung 25:	Heiz- (unten) und Kühlkurve (oben) der DTA-Messung mit 10 °C/min an Sn _{5,3} Ag _{19,2} Zn nach [42].....	32
Abbildung 26:	DSC-Heizkurven für Sn _{0,2} Ni im Bereich 230–232 °C mit einer Rate von 0,02 °C/min nach verschiedenen isothermen Haltezeiten bei 230 °C [43] ..	32
Abbildung 27:	DSC-Kurve für Sn _{8,8} Zn bei einer Heizrate von 10 °C/min [53]	33
Abbildung 28:	DSC-Kurven für Sn-9Zn-0Bi sowie Sn-8Zn-xBi (x = 1, 3 und 6) beim Aufheizen (links) und Abkühlen (rechts) mit 0,5 °C/min unter Argon nach [20]	34
Abbildung 29:	Charakteristische Punkte der DSC-Kurven in Abhängigkeit von der Bi-Konzentration beim Heizen (a) und Kühlen (b) nach [20].....	34
Abbildung 30:	Unterkühlung als Funktion des Bi-Gehalts für Sn _{0,7} Cu sowie Sn ₃ Ag- und Sn ₈ Zn-Materialien [20, 34]	34
Abbildung 31:	DSC-Kurven der Legierungen Sn ₉ Zn (a), Sn ₉ Zn ₅ In (b) als auch Sn ₄₀ Pb (c) nach [54]	35
Abbildung 32:	DSC-Heizkurven der Legierungen aus Tabelle 6 nach Legierungsherstellung nach [25].....	36
Abbildung 33:	DSC-Heizkurven der in Tabelle 7 beschriebenen Sn-Zn-Cu- (a) und Sn-Zn-Ni-Legierungen (b) mit 0,02 Massen-% Al nach [37]	36
Abbildung 34:	DSC-Kurven von Gruppe A (a) und Gruppe B (b) bei Heizraten von 5 °C/min; Probe S16 entspricht der binären Legierung SnZn _{8,2} [38].....	37

Abbildung 35:	Mechanische Eigenschaften ausgewählter Sn-Ag-Zn-Materialien in Abhängigkeit vom Zinkanteil nach [8]	40
Abbildung 36:	Spannungs-Dehnungskurven der Werkstoffe Sn _{3,5} Ag, Sn _{3,5} Ag _{1,0} Zn sowie Sn _{3,5} Ag _{1,0} Zn _{0,5} Cu an Rundproben (Durchmesser: 3 mm) bei Raumtemperatur und einer Dehnrates von 10 ⁻³ s ⁻¹ nach [30]	41
Abbildung 37:	Ergebnisse der Mikrohärtmessungen für Sn-Ag-(Ti)- (a) und Sn-Cu-(Ti)-Materialien (b) in Abhängigkeit von der Kühlgeschwindigkeit nach [21]	42
Abbildung 38:	Zugkurven gemessen an Flachproben bei Dehnrates von 0,01 mm/s von eutektischen Sn-Cu-Legierungen inklusive Addition von 0,01–0,075 Massen-% Al [35]	43
Abbildung 39:	Einfluss der Erstarrungsrate auf die Mikrohärt in longitudinaler und transversaler Richtung sowie auf die Zugfestigkeit von Rundproben (Durchmesser: 2 mm) bei einer Dehnrates von 10 ⁻³ s ⁻¹ von Sn _{8,8} Zn [53].....	43
Abbildung 40:	Einfluss des Bi-Anteils auf die mechanischen Kennwerte R _{p0,2} , R _m und ε (a) sowie Effekt der Verformungsgeschwindigkeit auf die 0,2 % Dehngrenze ausgewählter Legierungen (b) nach [20, 34]	44
Abbildung 41:	Schematische Darstellung der Bruchformen von Flachzugproben in Abhängigkeit des Bruchtyps (a) und Spannungs-Dehnungsgraphen für Sn ₉ Zn und Sn ₈ Zn ₆ Bi bei rascher Luft- und langsamer Ofenabkühlung (b) nach [20]	44
Abbildung 42:	Spannungs-Dehnungsdiagramme der Legierungen Sn ₉ Zn, Sn ₈ Zn ₅ In und Sn ₈ Zn ₅ In _{0,1} Ag an Rundproben (Durchmesser: 3 mm) bei Raumtemperatur und einer Dehnrates von 10 ⁻³ s ⁻¹ nach [30]	45
Abbildung 43:	Verlauf der Mikrohärt von Matrix und intermetallischer SnSb-Phase in Abhängigkeit des Ag-Gehalts [12]	46
Abbildung 44:	Spannungs-Dehnungsdiagramm an Rundproben (Durchmesser: 10 mm) (a) und Verläufe der mechanischen Eigenschaften (b) von Sn ₁₁ Sb ₆ Cu-Legierungen mit Ag-Gehalten von 0–2 Massen-% bei Raumtemperatur nach [12]	47
Abbildung 45:	Benetzungssysteme in Abhängigkeit der Substratoberfläche; blankes Cu (links), intermetallische Reaktionsprodukte (mittig) und vorverzinnte Cu-Oberfläche (rechts) nach [16]	48
Abbildung 46:	Lichtmikroskopische Aufnahme des Querschliffs eines in die Legierung Sn _{4,7} Ag _{1,7} Cu getauchten und erstarrten Cu-Drahtes (im Bild unten) mit dünner intermetallischer Verbindungsschicht nach [31]	50
Abbildung 47:	Benetzungskurven von Cu-Drähten an Luft bei 245 °C in Sn ₉ Zn ₅ In bei Verwendung diverser Flussmittel (a) bzw. in diversen Sn-Legierungen	

	bei Einsatz von einem wasserlöslichen, organisch aktivierten Flussmittel (b) nach [54]	51
Abbildung 48:	Schema der möglichen Erstarrungsmechanismen innerhalb eines Zinntropfens nach [51].....	53
Abbildung 49:	Schematische Darstellung der Grenzflächenreaktionen, Diffusionspfade und Bildung intermetallischer Schichten bei erhöhten Temperaturen zwischen Sn-Zn-Loten und Cu-Substraten nach [34].....	56
Abbildung 50:	Dicke der intermetallischen Cu ₅ Zn ₈ -Grenzschicht nach Anlassen bei 120 °C über 500 h in Abhängigkeit von der Konzentration an Cu (a) und Ni (b) nach [37].....	57
Abbildung 51:	Schematische Darstellung der Additivaufgaben innerhalb der Fügestelle nach [25]	57
Abbildung 52:	Verlauf der Grenzschichtdicke während der Wärmebehandlung bei 120 °C für bis zu 500 h in Abhängigkeit von der Legierungszusammensetzung [25]	57
Abbildung 53:	Probengeometrie vor und nach dem Drehen (a) und schematische Darstellung der Schnittpositionen (b).....	58
Abbildung 54:	Angepasste Oberfläche der gemittelten Härtewerte von Grundmaterial, binären Sn-Ag- und Sn-Bi- sowie ternären Sn-Ag-Bi-Legierungen mittels OriginPro 2017G [76].....	65
Abbildung 55:	Angepasste Oberfläche der gemittelten Härtewerte von Grundmaterial, binären Sn-Ag- und Sn-Zn- sowie ternären Sn-Ag-Zn-Legierungen mittels OriginPro 2017G [76]	67
Abbildung 56:	Liquidusprojektionen der Dreistoffsysteme Sn-X-Y (X, Y = Ag, Bi, Cu, Ni oder Zn) im Bereich von 0–10 Massen-% der Legierungselemente und 90–100 Massen-% Sn berechnet mittels FactSage™ 7.2 (Datenbank: SGTE) [78]	73
Abbildung 57:	Solidusprojektionen der Systeme Sn-X-Y (X, Y = Ag, Bi, Cu, Ni oder Zn) im Bereich von 0–10 Massen-% der Additive und 90–100 Massen-% Sn berechnet mittels FactSage™ 7.2 (Datenbank: SGTE) [78].....	74
Abbildung 58:	DSC-Kurven der binären Sn-Legierungen bei 10 °C/min unter N ₂ - Atmosphäre; a) Grund*, b) Ag_1 und c) Ag_2; *) abweichende Skalierung	76
Abbildung 59:	DSC-Kurven der binären Sn-Legierungen bei 10 °C/min unter N ₂ - Atmosphäre; a) Bi_1, b) Bi_2, c) Cu_1 und d) Cu_2.....	77
Abbildung 60:	DSC-Kurven der binären Sn-Legierungen bei 10 °C/min unter N ₂ - Atmosphäre; a) Ni_1, b) Ni_2, c) Zn_1 und d) Zn_2	78

Abbildung 61:	DSC-Kurven von Sn-Ag-Bi-Legierungen bei 10 °C/min unter N ₂ - Atmosphäre; a) Ag-Bi_2, b) Ag-Bi_4, c) Ag-Bi_5 und d) Ag-Bi_6.....	80
Abbildung 62:	DSC-Kurven von Sn-Ag-Cu-Legierungen bei 10 °C/min unter N ₂ - Atmosphäre; a) Ag-Cu_1, b) Ag-Cu_4, c) Ag-Cu_5 und d) Ag-Cu_6.....	81
Abbildung 63:	DSC-Kurven von Sn-Ag-Ni-Legierungen bei 10 °C/min unter N ₂ - Atmosphäre; a) Ag-Ni_1, b) Ag-Ni_4, c) Ag-Ni_5 und d) Ag-Ni_6.....	83
Abbildung 64:	DSC-Kurven von Sn-Ag-Zn-Legierungen bei 10 °C/min unter N ₂ - Atmosphäre; a) Ag-Zn_3, b) Ag-Zn_4, c) Ag-Zn_5 und d) Ag-Zn_6.....	84
Abbildung 65:	DSC-Kurven von Sn-Bi-Cu-Legierungen bei 10 °C/min unter N ₂ - Atmosphäre; a) Bi-Cu_2, b) Bi-Cu_4, c) Bi-Cu_5 und d) Bi-Cu_6.....	86
Abbildung 66:	DSC-Kurven von Sn-Bi-Ni-Legierungen bei 10 °C/min unter N ₂ - Atmosphäre; a) Bi-Ni_3, b) Bi-Ni_4, c) Bi-Ni_5 und d) Bi-Ni_6.....	87
Abbildung 67:	DSC-Kurven von Sn-Bi-Zn-Legierungen bei 10 °C/min unter N ₂ - Atmosphäre; a) Bi-Zn_1, b) Bi-Zn_4, c) Bi-Zn_5* und d) Bi-Zn_6*; *) abweichende Skalierung	88
Abbildung 68:	DSC-Kurven von Sn-Cu-Ni-Legierungen bei 10 °C/min unter N ₂ - Atmosphäre; a) Cu-Ni_2, b) Cu-Ni_3, c) Cu-Ni_5 und d) Cu-Ni_6*; *) außerhalb des angestrebten Legierungsbereichs	90
Abbildung 69:	DSC-Kurven von Sn-Cu-Zn-Legierungen bei 10 °C/min unter N ₂ - Atmosphäre; a) Cu-Zn_2, b) Cu-Zn_4, c) Cu-Zn_5 und d) Cu-Zn_6.....	92
Abbildung 70:	DSC-Kurven von Sn-Ni-Zn-Legierungen bei 10 °C/min unter N ₂ - Atmosphäre; a) Ni-Zn_2, b) Ni-Zn_4, c) Ni-Zn_5 und d) Ni-Zn_6.....	93
Abbildung 71:	REM-Aufnahmen von Mikrostrukturen des Grundmaterials und der binären Sn-Legierungen bei 500-facher Vergrößerung; a) Grund, b) Ag_1, c) Ag_2, d) Bi_1 und e) Bi_2	95
Abbildung 72:	REM-Aufnahmen von Mikrostrukturen der binären Sn-Legierungen bei 500-facher Vergrößerung; a) Cu_1, b) Cu_2, c) Ni_1, d) Ni_2, e) Zn_1 und f) Zn_2.....	97
Abbildung 73:	REM-Aufnahmen der Mikrostrukturen von Sn-Ag-Bi-Legierungen bei 500-facher Vergrößerung; a) Ag-Bi_2, b) Ag-Bi_4, c) Ag-Bi_5 und d) Ag-Bi_6	98
Abbildung 74:	REM/EDX-Mapping des Gefüges von Sn _{1,8} Ag _{2,2} Bi bei 2000-facher Vergrößerung	99
Abbildung 75:	REM-Aufnahmen der Mikrostrukturen von Sn-Ag-Cu-Legierungen bei 500-facher Vergrößerung; a) Ag-Cu_1, b) Ag-Cu_4, c) Ag-Cu_5 und d) Ag-Cu_6.....	100

Abbildung 76: REM/EDX-Mapping von Sn _{2,2} Ag _{7,4} Cu _{0,1} Bi bei 2000-facher Vergrößerung	101
Abbildung 77: REM-Aufnahmen der Mikrostrukturen von Sn-Ag-Ni-Legierungen bei 500-facher Vergrößerung; a) Ag-Ni_1, b) Ag-Ni_4, c) Ag-Ni_5 und d) Ag-Ni_6	102
Abbildung 78: REM/EDX-Mapping von Sn _{2,6} Ag _{1,6} Ni _{0,1} Bi bei 2000-facher Vergrößerung	102
Abbildung 79: REM-Aufnahmen der Mikrostrukturen von Sn-Ag-Zn-Legierungen bei 500-facher Vergrößerung; a) Ag-Zn_3, b) Ag-Zn_4, c) Ag-Zn_5 und d) Ag-Zn_6	103
Abbildung 80: REM/EDX-Mapping von Sn _{1,5} Ag _{7,0} Zn _{0,1} Bi bei 2000-facher Vergrößerung	104
Abbildung 81: REM-Aufnahmen der Mikrostrukturen von Sn-Bi-Cu-Legierungen bei 500-facher Vergrößerung; a) Bi-Cu_2, b) Bi-Cu_4, c) Bi-Cu_5 und d) Bi-Cu_6	105
Abbildung 82: REM/EDX-Mapping des Gefüges von Sn _{1,8} Bi _{7,4} Cu bei 2000-facher Vergrößerung	105
Abbildung 83: REM-Aufnahmen der Mikrostrukturen von Sn-Bi-Ni-Legierungen bei 500-facher Vergrößerung; a) Bi-Ni_3, b) Bi-Ni_4, c) Bi-Ni_5 und d) Bi-Ni_6	106
Abbildung 84: REM/EDX-Mapping des Gefüges von Sn _{2,3} Bi _{1,5} Ni bei 2000-facher Vergrößerung	107
Abbildung 85: REM-Aufnahmen der Mikrostrukturen von Sn-Bi-Zn-Legierungen bei 500-facher Vergrößerung; a) Bi-Zn_1, b) Bi-Zn_4, c) Bi-Zn_5 und d) Bi-Zn_6	108
Abbildung 86: REM/EDX-Mapping des Gefüges von Sn _{2,0} Bi _{7,2} Zn bei 2000-facher Vergrößerung	108
Abbildung 87: REM-Aufnahmen der Mikrostrukturen von Sn-Cu-Ni-Legierungen bei 500-facher Vergrößerung; a) Cu-Ni_2, b) Cu-Ni_3, c) Cu-Ni_5 und d) Cu-Ni_6*; *) außerhalb des Bereichs.....	109
Abbildung 88: REM/EDX-Mapping von Sn _{7,0} Cu _{1,3} Ni _{0,1} Bi bei 2000-facher Vergrößerung	110
Abbildung 89: REM-Aufnahmen der Mikrostrukturen von Sn-Ni-Zn-Legierungen bei 500-facher Vergrößerung; a) Ni-Zn_2, b) Ni-Zn_4, c) Ni-Zn_5 und d) Ni-Zn_6	111
Abbildung 90: REM/EDX-Mapping von Sn _{1,8} Ni _{7,0} Zn _{0,1} Bi bei 2000-facher Vergrößerung	111

Abbildung 91:	REM-Aufnahmen der Mikrostrukturen von Sn-Cu-Zn-Legierungen bei 500-facher Vergrößerung; a) Cu-Zn_2, b) Cu-Zn_4, c) Cu-Zn_5 und d) Cu-Zn_6	112
Abbildung 92:	REM/EDX-Mapping von Sn _{1,5} Ag _{7,0} Zn _{0,1} Bi bei 2000-facher Vergrößerung	113
Abbildung 93:	Grenzfläche zwischen Cu-Substrat (oben) und Sn-Legierung (unten) vor dem In-Situ-REM-HT-Versuch; a) Grund, b) Ag_2 sowie c) Bi_2.....	115
Abbildung 94:	REM-Aufnahmen mittels SED-Detektor zu unterschiedlichen Zeitpunkten während der isothermen Haltedauer bei 180 °C im In-Situ-Versuch von Sn _{0,1} Bi; a) Auftreten erster flüssiger Teilbereiche, b) durchgängige Schmelzeschicht und c) Wachsen des Flüssigkeitsfilms.....	116
Abbildung 95:	REM-Aufnahmen mittels SED-Detektor zu unterschiedlichen Zeitpunkten während der isothermen Haltedauer bei 180 °C im In-Situ-Versuch von Sn _{1,8} Ag _{0,1} Bi	116
Abbildung 96:	REM-Aufnahmen mittels SED-Detektor zu unterschiedlichen Zeitpunkten während der isothermen Haltedauer bei 180 °C im In-Situ-Versuch von Sn _{2,0} Bi	117
Abbildung 97:	Messwertverteilung der DSC-Temperaturen im ersten Versuchszyklus in Abhängigkeit von den Ag- und Bi-Konzentrationen; a) T _{Sol} beim Heizen, b) T _{Liq} beim Heizen, c) T _{Sol} beim Kühlen und d) T _{Liq} beim Kühlen; schwarz) geringer Gehalt des anderen Legierungselements, blau) mittlerer Anteil von ω _Y und rot) hohe Konzentration des Additivpartners....	174
Abbildung 98:	Messwertverteilung der DSC-Temperaturen im ersten Versuchszyklus in Abhängigkeit von den Ag- und Cu-Konzentrationen; a) T _{Sol} beim Heizen, b) T _{Liq} beim Heizen, c) T _{Sol} beim Kühlen und d) T _{Liq} beim Kühlen; schwarz) zweites Hauptlegierungselement nicht vorhanden, blau) mittlerer Anteil von ω _Y und rot) hohe Konzentration des Additivpartners....	175
Abbildung 99:	Messwertverteilung der DSC-Temperaturen im ersten Versuchszyklus in Abhängigkeit von den Ag- und Ni-Konzentrationen; a) T _{Sol} beim Heizen, b) T _{Liq} beim Heizen, c) T _{Sol} beim Kühlen und d) T _{Liq} beim Kühlen; schwarz) zweites Hauptlegierungselement nicht vorhanden, blau) mittlerer Anteil von ω _Y und rot) hohe Konzentration des Additivpartners....	175
Abbildung 100:	Messwertverteilung der DSC-Temperaturen im ersten Versuchszyklus in Abhängigkeit von den Ag- und Zn-Konzentrationen; a) T _{Sol} beim Heizen, b) T _{Liq} beim Heizen*, c) T _{Sol} beim Kühlen und d) T _{Liq} beim Kühlen; schwarz) zweites Hauptlegierungselement nicht vorhanden, blau)	

- mittlerer Anteil von ω_Y und rot) hohe Konzentration des Additivpartners;
*) abweichende Skalierung 176
- Abbildung 101: Messwertverteilung der DSC-Temperaturen im ersten Versuchszyklus in Abhängigkeit von den Bi- und Cu-Konzentrationen; a) T_{Sol} beim Heizen, b) T_{Liq} beim Heizen, c) T_{Sol} beim Kühlen und d) T_{Liq} beim Kühlen; schwarz) zweites Hauptlegierungselement nicht vorhanden, blau) mittlerer Anteil von ω_Y und rot) hohe Konzentration des Additivpartners.... 176
- Abbildung 102: Messwertverteilung der DSC-Temperaturen im ersten Versuchszyklus in Abhängigkeit von den Bi- und Ni-Konzentrationen; a) T_{Sol} beim Heizen, b) T_{Liq} beim Heizen, c) T_{Sol} beim Kühlen* und d) T_{Liq} beim Kühlen*; schwarz) zweites Hauptlegierungselement nicht vorhanden, blau) mittlerer Anteil von ω_Y und rot) hohe Konzentration des Additivpartners;
*) abweichende Skalierung 177
- Abbildung 103: Messwertverteilung der DSC-Temperaturen im ersten Versuchszyklus in Abhängigkeit von den Bi- und Zn-Konzentrationen; a) T_{Sol} beim Heizen*, b) T_{Liq} beim Heizen*, c) T_{Sol} beim Kühlen und d) T_{Liq} beim Kühlen; schwarz) zweites Hauptlegierungselement nicht vorhanden, blau) mittlerer Anteil von ω_Y und rot) hohe Konzentration des Additivpartners;
*) abweichende Skalierung 177
- Abbildung 104: Messwertverteilung der DSC-Temperaturen im ersten Versuchszyklus in Abhängigkeit von den Cu- und Ni-Konzentrationen; a) T_{Sol} beim Heizen, b) T_{Liq} beim Heizen, c) T_{Sol} beim Kühlen und d) T_{Liq} beim Kühlen; schwarz) zweites Hauptlegierungselement nicht vorhanden, blau) mittlerer Anteil von ω_Y , rot) hohe Konzentration des Additivpartners sowie grau) oberhalb des gewählten Additivbereichs 178
- Abbildung 105: Messwertverteilung der DSC-Temperaturen im ersten Versuchszyklus in Abhängigkeit von den Cu- und Zn-Konzentrationen; a) T_{Sol} beim Heizen, b) T_{Liq} beim Heizen*, c) T_{Sol} beim Kühlen* und d) T_{Liq} beim Kühlen; schwarz) zweites Hauptlegierungselement nicht vorhanden, blau) mittlerer Anteil von ω_Y und rot) hohe Konzentration des Additivpartners;
*) abweichende Skalierung 178
- Abbildung 106: Messwertverteilung der DSC-Temperaturen im ersten Versuchszyklus in Abhängigkeit von den Ni- und Zn-Konzentrationen; a) T_{Sol} beim Heizen, b) T_{Liq} beim Heizen*, c) T_{Sol} beim Kühlen* und d) T_{Liq} beim Kühlen; schwarz) zweites Hauptlegierungselement nicht vorhanden, blau) mittlerer Anteil von ω_Y und rot) hohe Konzentration des Additivpartners;
*) abweichende Skalierung 179

9 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Wichtige Eigenschaften für Lotlegierungen nach [7]	5
Tabelle 2:	Ausgewählte bleifreie Lotlegierungen [7]	6
Tabelle 3:	Chemische Zusammensetzung der Gleitlagerlegierung HM07 auf Sn-Basis [19]	8
Tabelle 4:	Einflüsse ausgewählter Legierungsbestandteile auf die Materialeigenschaften [10]	11
Tabelle 5:	Beispiele für Hume-Rothery-Phasen [40, 41].....	12
Tabelle 6:	Zusammensetzungen der untersuchten Sn-Zn-Versuchslegierungen mit ansteigenden Gehalten von Cu und Ni [25]	19
Tabelle 7:	Chemische Zusammensetzungen der untersuchten Sn-Zn-Cu-(Al)- und Sn-Zn-Ni-(Al)-Legierungen [37]	20
Tabelle 8:	Undefinierte Phasen UX1–UX4 sowie nicht stöchiometrischen, ternäre Ausscheidungen T1 und T2 nach [38]	22
Tabelle 9:	Chemische Zusammensetzungen der untersuchten Legierungen nach [38].....	22
Tabelle 10:	Keimbildungsunterkühlung eines Sn-Tropfens auf IMC-Substraten gemessen mittels DSC unter N ₂ -Atmosphäre; Heizrate: 10 °C/min, Kühlrate: 20 °C/min [51]	29
Tabelle 11:	Onset-Temperaturen der Erwärmung und Abkühlung mit 6 °C/min gemessen mittels DSC und resultierende Unterkühlung inklusive der Kristallstrukturen der Additive [50]	29
Tabelle 12:	Schmelztemperaturen und Unterkühlung ausgewählter Sn-Ag- als auch Sn-Cu-Legierungen mit teilweisem Zusatz von Ti gemessen mittels DSC mit 6 K/min in N ₂ -Atmosphäre [21].....	30
Tabelle 13:	Zusammensetzungen und Onset-Temperaturen gemessen mittels DTA [31]	31
Tabelle 14:	Vergleich der mittels Thermo-Calc berechneten Solidus- und Liquidustemperaturen mit den bei Heizraten von 5 °C/min in DSC-Versuchen bestimmten Werten [16].....	31
Tabelle 15:	Schmelzpunkte ausgewählter, bleifreier Lotlegierungen [7]	37
Tabelle 16:	Schmelz- und Verflüssigungspunkte von Sn-Sb-Cu-Lagermetallen [64]	39
Tabelle 17:	Härten von ausgewählten Sn-Sb-Cu-Lagermetallen [64]	45
Tabelle 18:	Mittelwerte der Mikrohärtigkeit einer Sn ₁₁ Sb ₆ Cu mit Ag-Gehalten von 0–2 Massen-% gemessen an der Sn-Matrix und den SnSb-Ausscheidungen [12]	46

Tabelle 19:	Mechanische Eigenschaften von Sn11Sb6Cu-Legierungen mit 0–2 Massen-% Ag bei Raumtemperatur [12].....	47
Tabelle 20:	Einfluss der Legierungszusätze auf den Benetzungswinkel der eutektischen Legierung Sn3,5Ag bei 250 °C unter Verwendung zweier Flussmittel [16]	50
Tabelle 21:	Einfluss der Versuchstemperatur auf den Benetzungswinkel diverser Legierungen unter Verwendung des Flussmittels Kester Nr. 197 [16].....	51
Tabelle 22:	Aktivierungsenergien und Diffusionskonstanten des intermetallischen Schichtwachstums von Zinn und Sn3,5Ag auf verschiedenen Substraten [32].....	54
Tabelle 23:	Wachstumskonstanten intermetallischer Schichten bei diversen Temperaturen [32].....	55
Tabelle 24:	Aktivierungsenergien für die Diffusion von Elementen in Zinn (ohne Angabe der Temperaturbereiche) [70].....	55
Tabelle 25:	Scheinbare Aktivierungsenergien der Cu-Sn-IMC-Schicht bei verschiedenen Loten [71]	55
Tabelle 26:	Legierungszusammensetzung des Grundmaterials nach Schmelzen im Induktionsofen und Abguss in die Stahlform.....	60
Tabelle 27:	Legierungszusammensetzung der binären Zinnlegierungen nach Schmelzen im Induktionsofen und Abguss in die Stahlform (0,07 Massen-% Bi aus Grundmaterial).....	60
Tabelle 28:	Legierungszusammensetzung der hergestellten Sn-Ag-Bi-Werkstoffe	60
Tabelle 29:	Legierungszusammensetzung der hergestellten Sn-Ag-Cu-Werkstoffe	61
Tabelle 30:	Legierungszusammensetzung der hergestellten Sn-Ag-Ni-Werkstoffe	61
Tabelle 31:	Legierungszusammensetzung der hergestellten Sn-Ag-Zn-Werkstoffe	61
Tabelle 32:	Legierungszusammensetzungen der hergestellten Sn-Bi-Cu-Werkstoffe ...	61
Tabelle 33:	Legierungszusammensetzungen der hergestellten Sn-Bi-Ni-Werkstoffe	62
Tabelle 34:	Legierungszusammensetzungen der hergestellten Sn-Bi-Zn-Werkstoffe....	62
Tabelle 35:	Legierungszusammensetzungen der hergestellten Sn-Cu-Ni-Werkstoffe ...	62
Tabelle 36:	Legierungszusammensetzungen der hergestellten Sn-Cu-Zn-Werkstoffe ..	62
Tabelle 37:	Legierungszusammensetzungen der hergestellten Sn-Ni-Zn-Werkstoffe ...	63
Tabelle 38:	Gemittelte Härtewerte und Standardabweichung des Grundmaterials und der binären Legierungen nach Brinell (HBW 2,5/6,25).....	64
Tabelle 39:	Härtewerte der ternären Sn-Ag-Bi-Legierungen nach Brinell (HBW 2,5/6,25).....	64
Tabelle 40:	Härtewerte der ternären Sn-Ag-Cu-Legierungen nach Brinell (HBW 2,5/6,25).....	66

Tabelle 41:	Härtewerte der ternären Sn-Ag-Ni-Legierungen nach Brinell (HBW 2,5/6,25).....	66
Tabelle 42:	Härtewerte der ternären Sn-Ag-Zn-Legierungen nach Brinell (HBW 2,5/6,25).....	68
Tabelle 43:	Härtewerte der ternären Sn-Bi-Cu-Legierungen nach Brinell (HBW 2,5/6,25).....	68
Tabelle 44:	Härtewerte der ternären Sn-Bi-Ni-Legierungen nach Brinell (HBW 2,5/6,25).....	69
Tabelle 45:	Härtewerte der ternären Sn-Bi-Zn-Legierungen nach Brinell (HBW 2,5/6,25).....	70
Tabelle 46:	Härtewerte der ternären Sn-Cu-Ni-Legierungen nach Brinell (HBW 2,5/6,25).....	70
Tabelle 47:	Härtewerte der ternären Sn-Cu-Zn-Legierungen nach Brinell (HBW 2,5/6,25).....	71
Tabelle 48:	Härtewerte der ternären Sn-Ni-Zn-Legierungen nach Brinell (HBW 2,5/6,25).....	72
Tabelle 49:	Minimale sowie maximale Liquidustemperaturen in den Dreistoffsystemen im Bereich von 0–10 Massen-% der Additive und 90–100 Massen-% Sn berechnet mittels FactSage™ 7.2 [78].....	74
Tabelle 50:	Minimale sowie maximale Solidustemperaturen in den Dreistoffsystemen im Bereich von 0–10 Massen-% der Additive und 90–100 Massen-% Sn berechnet mittels FactSage™ 7.2 [78].....	75
Tabelle 51:	Modellgleichungen der binären sowie ternären Sn-Legierungen mit Ag und Bi als auch des Grundmaterials für 0–2 Massen-% Ag und 0–2 Massen-% Bi.....	80
Tabelle 52:	Modellgleichungen der Sn-Legierungen mit Ag und Cu sowie 0,1 Massen-% Bi als auch des Grundmaterials für 0–2 Massen-% Ag und 0–8 Massen-% Cu.....	82
Tabelle 53:	Modellgleichungen der Sn-Legierungen mit Ag und Ni sowie 0,1 Massen-% Bi als auch des Grundmaterials für 0–2 Massen-% Ag und 0–2 Massen-% Ni.....	83
Tabelle 54:	Modellgleichungen der binären sowie ternären Sn-Legierungen mit Ag und Zn als auch des Grundmaterials für 0–2 Massen-% Ag und 0–8 Massen-% Zn.....	85
Tabelle 55:	Modellgleichungen der binären sowie ternären Sn-Legierungen mit Bi und Cu als auch des Grundmaterials für 0–2 Massen-% Bi und 0–2 Massen-% Cu.....	86

Tabelle 56:	Modellgleichungen der binären sowie ternären Sn-Legierungen mit Bi und Ni als auch des Grundmaterials für 0–2 Massen-% Bi und 0–2 Massen-% Ni	88
Tabelle 57:	Modellgleichungen der binären sowie ternären Sn-Legierungen mit Bi und Zn als auch des Grundmaterials für 0–2 Massen-% Bi und 0–2 Massen-% Zn	89
Tabelle 58:	Modellgleichungen der binären sowie ternären Sn-Legierungen mit Cu und Ni als auch des Grundmaterials für 0–2 Massen-% Cu und 0–2 Massen-% Ni	91
Tabelle 59:	Modellgleichungen der binären sowie ternären Sn-Legierungen mit Cu und Zn als auch des Grundmaterials für 0–2 Massen-% Cu und 0–2 Massen-% Zn	92
Tabelle 60:	Modellgleichungen der binären sowie ternären Sn-Legierungen mit Ni und Zn als auch des Grundmaterials für 0–2 Massen-% Ni und 0–2 Massen-% Zn	94
Tabelle 61:	Zusammenfassung der Temperatur- und Härteextrema der ternären Legierungssysteme	124
Tabelle 62:	Charakteristische Temperaturen des Grundmaterials und der binären Legierungen aus den DSC-Heizkurven bei 5 °C/min, 10 °C/min und 20 °C/min unter N ₂ -Atmosphäre	152
Tabelle 63:	Charakteristische Temperaturen des Grundmaterials und der binären Legierungen aus den DSC-Kühlkurven bei 5 °C/min, 10 °C/min und 20 °C/min unter N ₂ -Atmosphäre	153
Tabelle 64:	Unterkühlung sowie Schmelz- und Erstarrungsintervall des Grundmaterials als auch der binären Legierungen berechnet aus den DSC-Kurven bei 5 °C/min, 10 °C/min und 20 °C/min unter N ₂	154
Tabelle 65:	Ausscheidungsstart höherschmelzender intermetallischer Phasen der Sn-Cu- und Sn-Ni-Legierungen aus den DSC-Kühlkurven bei 5 °C/min, 10 °C/min und 20 °C/min unter N ₂	154
Tabelle 66:	Charakteristische Temperaturen der ternären Sn-Ag-Bi-Legierungen aus den DSC-Heizkurven bei 5 °C/min, 10 °C/min und 20 °C/min unter N ₂ -Atmosphäre	155
Tabelle 67:	Charakteristische Temperaturen der ternären Sn-Ag-Bi-Legierungen aus den DSC-Kühlkurven bei 5 °C/min, 10 °C/min und 20 °C/min unter N ₂ -Atmosphäre	155

Tabelle 68:	Unterkühlung sowie Schmelz- und Erstarrungsintervall der Sn-Ag-Bi-Legierungen berechnet aus den DSC-Kurven bei 5 °C/min, 10 °C/min und 20 °C/min unter N ₂	156
Tabelle 69:	Charakteristische Temperaturen der ternären Sn-Ag-Cu-Legierungen aus den DSC-Heizkurven bei 5 °C/min, 10 °C/min und 20 °C/min unter N ₂ -Atmosphäre.....	156
Tabelle 70:	Charakteristische Temperaturen der ternären Sn-Ag-Cu-Legierungen aus den DSC-Kühlkurven bei 5 °C/min, 10 °C/min und 20 °C/min unter N ₂ -Atmosphäre.....	157
Tabelle 71:	Unterkühlung sowie Schmelz- und Erstarrungsintervall der Sn-Ag-Cu-Legierungen berechnet aus den DSC-Kurven bei 5 °C/min, 10 °C/min und 20 °C/min unter N ₂	157
Tabelle 72:	Ausscheidungsstart höherschmelzender intermetallischer Phasen der Sn-Ag-Cu-Legierungen aus den DSC-Kühlkurven bei 5 °C/min, 10 °C/min und 20 °C/min unter N ₂	158
Tabelle 73:	Charakteristische Temperaturen der ternären Sn-Ag-Ni-Legierungen aus den DSC-Heizkurven bei 5 °C/min, 10 °C/min und 20 °C/min unter N ₂ -Atmosphäre.....	158
Tabelle 74:	Charakteristische Temperaturen der ternären Sn-Ag-Ni-Legierungen aus den DSC-Kühlkurven bei 5 °C/min, 10 °C/min und 20 °C/min unter N ₂ -Atmosphäre.....	159
Tabelle 75:	Unterkühlung sowie Schmelz- und Erstarrungsintervall der Sn-Ag-Ni-Legierungen berechnet aus den DSC-Kurven bei 5 °C/min, 10 °C/min und 20 °C/min unter N ₂	159
Tabelle 76:	Ausscheidungsstart höherschmelzender IMCs der Sn-Ag-Ni-Legierungen beim Kühlen.....	159
Tabelle 77:	Charakteristische Temperaturen der ternären Sn-Ag-Zn-Legierungen aus den DSC-Heizkurven bei 5 °C/min, 10 °C/min und 20 °C/min unter N ₂ -Atmosphäre.....	160
Tabelle 78:	Charakteristische Temperaturen der ternären Sn-Ag-Zn-Legierungen aus den DSC-Kühlkurven bei 5 °C/min, 10 °C/min und 20 °C/min unter N ₂ -Atmosphäre.....	160
Tabelle 79:	Unterkühlung sowie Schmelz- und Erstarrungsintervall der Sn-Ag-Zn-Legierungen berechnet aus den DSC-Kurven bei 5 °C/min, 10 °C/min und 20 °C/min unter N ₂	161

Tabelle 80:	Ausscheidungsstart höherschmelzender intermetallischer Phasen der Sn-Ag-Zn-Legierungen aus den DSC-Kühlkurven bei 5 °C/min, 10 °C/min und 20 °C/min unter N ₂	161
Tabelle 81:	Charakteristische Temperaturen der ternären Sn-Bi-Cu-Legierungen aus den DSC-Heizkurven bei 5 °C/min, 10 °C/min und 20 °C/min unter N ₂ -Atmosphäre.....	162
Tabelle 82:	Charakteristische Temperaturen der ternären Sn-Bi-Cu-Legierungen aus den DSC-Kühlkurven bei 5 °C/min, 10 °C/min und 20 °C/min unter N ₂ -Atmosphäre.....	163
Tabelle 83:	Unterkühlung sowie Schmelz- und Erstarrungsintervall der Sn-Bi-Cu-Legierungen berechnet aus den DSC-Kurven bei 5 °C/min, 10 °C/min und 20 °C/min unter N ₂	164
Tabelle 84:	Ausscheidungsstart höherschmelzender intermetallischer Phasen der Sn-Bi-Cu-Legierungen aus den DSC-Kühlkurven bei 5 °C/min, 10 °C/min und 20 °C/min unter N ₂	164
Tabelle 85:	Charakteristische Temperaturen der ternären Sn-Bi-Ni-Legierungen aus den DSC-Heizkurven bei 5 °C/min, 10 °C/min und 20 °C/min unter N ₂ -Atmosphäre.....	165
Tabelle 86:	Charakteristische Temperaturen der ternären Sn-Bi-Ni-Legierungen aus den DSC-Kühlkurven bei 5 °C/min, 10 °C/min und 20 °C/min unter N ₂ -Atmosphäre.....	165
Tabelle 87:	Unterkühlung sowie Schmelz- und Erstarrungsintervall der Sn-Bi-Ni-Legierungen berechnet aus den DSC-Kurven bei 5 °C/min, 10 °C/min und 20 °C/min unter N ₂	166
Tabelle 88:	Ausscheidungsstart höherschmelzender intermetallischer Phasen der Sn-Bi-Ni-Legierungen aus den DSC-Kühlkurven bei 5 °C/min, 10 °C/min und 20 °C/min unter N ₂	166
Tabelle 89:	Charakteristische Temperaturen der ternären Sn-Bi-Zn-Legierungen aus den DSC-Heizkurven bei 5 °C/min, 10 °C/min und 20 °C/min unter N ₂ -Atmosphäre.....	167
Tabelle 90:	Charakteristische Temperaturen der ternären Sn-Bi-Zn-Legierungen aus den DSC-Kühlkurven bei 5 °C/min, 10 °C/min und 20 °C/min unter N ₂ -Atmosphäre.....	167
Tabelle 91:	Unterkühlung sowie Schmelz- und Erstarrungsintervall der Sn-Bi-Zn-Legierungen berechnet aus den DSC-Kurven bei 5 °C/min, 10 °C/min und 20 °C/min unter N ₂	168

Tabelle 92:	Charakteristische Temperaturen der ternären Sn-Cu-Ni-Legierungen aus den DSC-Heizkurven bei 5 °C/min, 10 °C/min und 20 °C/min unter N ₂ -Atmosphäre.....	168
Tabelle 93:	Charakteristische Temperaturen der ternären Sn-Cu-Ni-Legierungen aus den DSC-Kühlkurven bei 5 °C/min, 10 °C/min und 20 °C/min unter N ₂ -Atmosphäre.....	169
Tabelle 94:	Unterkühlung sowie Schmelz- und Erstarrungsintervall der Sn-Cu-Ni-Legierungen berechnet aus den DSC-Kurven bei 5 °C/min, 10 °C/min und 20 °C/min unter N ₂	169
Tabelle 95:	Auflösungsende höherschmelzender intermetallischer Phasen der Sn-Cu-Ni-Legierungen aus den DSC-Heizkurven bei 5 °C/min, 10 °C/min und 20 °C/min unter N ₂	170
Tabelle 96:	Ausscheidungsstart höherschmelzender intermetallischer Phasen der Sn-Cu-Ni-Legierungen aus den DSC-Kühlkurven bei 5 °C/min, 10 °C/min und 20 °C/min unter N ₂	170
Tabelle 97:	Charakteristische Temperaturen der ternären Sn-Cu-Zn-Legierungen aus den DSC-Heizkurven bei 5 °C/min, 10 °C/min und 20 °C/min unter N ₂ -Atmosphäre.....	170
Tabelle 98:	Charakteristische Temperaturen der ternären Sn-Cu-Zn-Legierungen aus den DSC-Kühlkurven bei 5 °C/min, 10 °C/min und 20 °C/min unter N ₂ -Atmosphäre.....	171
Tabelle 99:	Unterkühlung sowie Schmelz- und Erstarrungsintervall der Sn-Cu-Zn-Legierungen berechnet aus den DSC-Kurven bei 5 °C/min, 10 °C/min und 20 °C/min unter N ₂	171
Tabelle 100:	Ausscheidungsstart höherschmelzender IMCs der Sn-Cu-Zn-Legierungen beim Kühlen.....	171
Tabelle 101:	Charakteristische Temperaturen der ternären Sn-Ni-Zn-Legierungen aus den DSC-Heizkurven bei 5 °C/min, 10 °C/min und 20 °C/min unter N ₂ -Atmosphäre.....	172
Tabelle 102:	Charakteristische Temperaturen der ternären Sn-Ni-Zn-Legierungen aus den DSC-Kühlkurven bei 5 °C/min, 10 °C/min und 20 °C/min unter N ₂ -Atmosphäre.....	172
Tabelle 103:	Unterkühlung sowie Schmelz- und Erstarrungsintervall der Sn-Ni-Zn-Legierungen berechnet aus den DSC-Kurven bei 5 °C/min, 10 °C/min und 20 °C/min unter N ₂	173

Tabelle 104:	Ausscheidungsstart höherschmelzender intermetallischer Phasen der Sn-Ni-Zn-Legierungen aus den DSC-Kühlkurven bei 5 °C/min, 10 °C/min und 20 °C/min unter N ₂	173
Tabelle 105:	Ausgewählte Spektren der REM/EDX-Analyse an Sn _{0,1} Bi	180
Tabelle 106:	Ausgewählte Spektren der REM/EDX-Analyse an Sn _{0,8} Ag _{0,1} Bi	180
Tabelle 107:	Ausgewählte Spektren der REM/EDX-Analyse an Sn _{1,8} Ag _{0,1} Bi	181
Tabelle 108:	Ausgewählte Spektren der REM/EDX-Analyse an Sn _{1,0} Bi	181
Tabelle 109:	Ausgewählte Spektren der REM/EDX-Analyse an Sn _{2,0} Bi	182
Tabelle 110:	Ausgewählte Spektren der REM/EDX-Analyse an Sn _{3,7} Cu _{0,1} Bi	182
Tabelle 111:	Ausgewählte Spektren der REM/EDX-Analyse an Sn _{7,1} Cu _{0,1} Bi	183
Tabelle 112:	Ausgewählte Spektren der REM/EDX-Analyse an Sn _{0,8} Ni _{0,1} Bi	183
Tabelle 113:	Ausgewählte Spektren der REM/EDX-Analyse an Sn _{1,5} Ni _{0,1} Bi	184
Tabelle 114:	Ausgewählte Spektren der REM/EDX-Analyse an Sn _{2,6} Zn _{0,1} Bi	184
Tabelle 115:	Ausgewählte Spektren der REM/EDX-Analyse an Sn _{7,8} Zn _{0,1} Bi	185
Tabelle 116:	Ausgewählte Spektren der REM/EDX-Analyse an Sn _{0,8} Ag _{0,9} Bi	185
Tabelle 117:	Ausgewählte Spektren der REM/EDX-Analyse an Sn _{1,8} Ag _{1,1} Bi	185
Tabelle 118:	Ausgewählte Spektren der REM/EDX-Analyse an Sn _{0,8} Ag _{2,0} Bi	186
Tabelle 119:	Ausgewählte Spektren der REM/EDX-Analyse an Sn _{1,8} Ag _{2,2} Bi	186
Tabelle 120:	Ausgewählte Spektren der REM/EDX-Analyse an Sn _{0,8} Ag _{3,6} Cu _{0,1} Bi	187
Tabelle 121:	Ausgewählte Spektren der REM/EDX-Analyse an Sn _{2,0} Ag _{3,7} Cu _{0,1} Bi	187
Tabelle 122:	Ausgewählte Spektren der REM/EDX-Analyse an Sn _{0,9} Ag _{7,0} Cu _{0,1} Bi	188
Tabelle 123:	Ausgewählte Spektren der REM/EDX-Analyse an Sn _{2,2} Ag _{7,4} Cu _{0,1} Bi	188
Tabelle 124:	Ausgewählte Spektren der REM/EDX-Analyse an Sn _{0,9} Ag _{0,7} Ni _{0,1} Bi	189
Tabelle 125:	Ausgewählte Spektren der REM/EDX-Analyse an Sn _{2,0} Ag _{0,7} Ni _{0,1} Bi	189
Tabelle 126:	Ausgewählte Spektren der REM/EDX-Analyse an Sn _{1,6} Ag _{1,6} Ni _{0,1} Bi	190
Tabelle 127:	Ausgewählte Spektren der REM/EDX-Analyse an Sn _{2,6} Ag _{1,6} Ni _{0,1} Bi	190
Tabelle 128:	Ausgewählte Spektren der REM/EDX-Analyse an Sn _{0,9} Ag _{3,7} Zn _{0,1} Bi	191
Tabelle 129:	Ausgewählte Spektren der REM/EDX-Analyse an Sn _{1,8} Ag _{3,9} Zn _{0,1} Bi	191
Tabelle 130:	Ausgewählte Spektren der REM/EDX-Analyse an Sn _{0,8} Ag _{7,0} Zn _{0,1} Bi	192
Tabelle 131:	Ausgewählte Spektren der REM/EDX-Analyse an Sn _{1,5} Ag _{7,0} Zn _{0,1} Bi	192
Tabelle 132:	Ausgewählte Spektren der REM/EDX-Analyse an Sn _{1,0} Bi _{3,6} Cu	193
Tabelle 133:	Ausgewählte Spektren der REM/EDX-Analyse an Sn _{1,9} Bi _{3,7} Cu	193
Tabelle 134:	Ausgewählte Spektren der REM/EDX-Analyse an Sn _{1,0} Bi _{7,7} Cu	194
Tabelle 135:	Ausgewählte Spektren der REM/EDX-Analyse an Sn _{1,8} Bi _{7,4} Cu	194
Tabelle 136:	Ausgewählte Spektren der REM/EDX-Analyse an Sn _{1,0} Bi _{0,7} Ni	195
Tabelle 137:	Ausgewählte Spektren der REM/EDX-Analyse an Sn _{2,1} Bi _{0,8} Ni	195
Tabelle 138:	Ausgewählte Spektren der REM/EDX-Analyse an Sn _{1,1} Bi _{1,5} Ni	196

Tabelle 139:	Ausgewählte Spektren der REM/EDX-Analyse an Sn _{2,3} Bi _{1,5} Ni	196
Tabelle 140:	Ausgewählte Spektren der REM/EDX-Analyse an Sn _{0,9} Bi _{2,3} Zn	197
Tabelle 141:	Ausgewählte Spektren der REM/EDX-Analyse an Sn _{2,2} Bi _{2,6} Zn	197
Tabelle 142:	Ausgewählte Spektren der REM/EDX-Analyse an Sn _{0,9} Bi _{7,4} Zn	197
Tabelle 143:	Ausgewählte Spektren der REM/EDX-Analyse an Sn _{2,0} Bi _{7,2} Zn	198
Tabelle 144:	Ausgewählte Spektren der REM/EDX-Analyse an Sn _{3,6} Cu _{0,7} Ni _{0,1} Bi	198
Tabelle 145:	Ausgewählte Spektren der REM/EDX-Analyse an Sn _{7,1} Cu _{0,7} Ni _{0,1} Bi	199
Tabelle 146:	Ausgewählte Spektren der REM/EDX-Analyse an Sn _{7,0} Cu _{1,3} Ni _{0,1} Bi	199
Tabelle 147:	Ausgewählte Spektren der REM/EDX-Analyse an Sn _{10,4} Cu _{1,2} Ni _{0,1} Bi*; *) Cu außerhalb des Bereichs.....	200
Tabelle 148:	Ausgewählte Spektren der REM/EDX-Analyse an Sn _{3,7} Cu _{2,5} Zn _{0,1} Bi	200
Tabelle 149:	Ausgewählte Spektren der REM/EDX-Analyse an Sn _{7,1} Cu _{1,9} Zn _{0,1} Bi	201
Tabelle 150:	Ausgewählte Spektren der REM/EDX-Analyse an Sn _{3,5} Cu _{4,8} Zn _{0,1} Bi	201
Tabelle 151:	Ausgewählte Spektren der REM/EDX-Analyse an Sn _{6,8} Cu _{4,3} Zn _{0,1} Bi	202
Tabelle 152:	Ausgewählte Spektren der REM/EDX-Analyse an Sn _{0,8} Ni _{3,5} Zn _{0,1} Bi	202
Tabelle 153:	Ausgewählte Spektren der REM/EDX-Analyse an Sn _{1,8} Ni _{3,3} Zn _{0,1} Bi	203
Tabelle 154:	Ausgewählte Spektren der REM/EDX-Analyse an Sn _{0,9} Ni _{7,0} Zn _{0,1} Bi	203
Tabelle 155:	Ausgewählte Spektren der REM/EDX-Analyse an Sn _{1,8} Ni _{7,0} Zn _{0,1} Bi	203

10 Anhang A

Nachfolgend ist das Schema zur Berechnung der Koordinaten der maximal erreichbaren Härte dargestellt. Mit Hilfe der Differentialgleichungen nach den Parametern A, B, C, D, E und F lassen sich nach dem Gauß'schen Fehlerfortpflanzungsgesetz (siehe Gleichung (55)) die Standardabweichungen bestimmen. Zur Ermittlung der Fehlerbreite der Maximalhärte ist die Oberflächengleichung ebenso nach dem Schema abzuleiten. [79, 80]

$$\omega_{X, \max.} = \frac{C \cdot F - 2 \cdot B \cdot E}{4 \cdot D \cdot E - F^2} \quad (36)$$

$$\omega_{Y, \max.} = \frac{2 \cdot D}{F} \left(\frac{2 \cdot B \cdot E - C \cdot F}{4 \cdot D \cdot E - F^2} \right) - \frac{B}{F} \quad (37)$$

$$\frac{\partial \omega_X}{\partial B} = \frac{2 \cdot E}{F^2 - 4 \cdot D \cdot E} \quad (38)$$

$$\frac{\partial \omega_X}{\partial C} = \frac{-F}{F^2 - 4 \cdot D \cdot E} \quad (39)$$

$$\frac{\partial \omega_X}{\partial D} = \frac{4 \cdot E \cdot (2 \cdot B \cdot E - C \cdot F)}{(F^2 - 4 \cdot D \cdot E)^2} \quad (40)$$

$$\frac{\partial \omega_X}{\partial E} = \frac{2 \cdot F \cdot (B \cdot F - 2 \cdot C \cdot D)}{(F^2 - 4 \cdot D \cdot E)^2} \quad (41)$$

$$\frac{\partial \omega_X}{\partial F} = \frac{4 \cdot E \cdot (C \cdot D - B \cdot F) + C \cdot F^2}{(F^2 - 4 \cdot D \cdot E)^2} \quad (42)$$

$$\frac{\partial \omega_Y}{\partial B} = \frac{-F}{F^2 - 4 \cdot D \cdot E} \quad (43)$$

$$\frac{\partial \omega_Y}{\partial C} = \frac{2 \cdot D}{F^2 - 4 \cdot D \cdot E} \quad (44)$$

$$\frac{\partial \omega_Y}{\partial D} = \frac{2 \cdot F \cdot (C \cdot F - 2 \cdot B \cdot E)}{(F^2 - 4 \cdot D \cdot E)^2} \quad (45)$$

$$\frac{\partial \omega_Y}{\partial E} = \frac{4 \cdot D \cdot (2 \cdot C \cdot D - B \cdot F)}{(F^2 - 4 \cdot D \cdot E)^2} \quad (46)$$

$$\frac{\partial \omega_Y}{\partial F} = \frac{4 \cdot B \cdot D \cdot E - 4 \cdot C \cdot D \cdot F + B \cdot F^2}{(F^2 - 4 \cdot D \cdot E)^2} \quad (47)$$

$$\frac{\partial \text{Härte}}{\partial A} = 1 \quad (48)$$

$$\frac{\partial \text{Härte}}{\partial B} = \omega_{X, \max.} \quad (49)$$

$$\frac{\partial \text{Härte}}{\partial C} = \omega_{Y, \max.} \quad (50)$$

$$\frac{\partial \text{Härte}}{\partial D} = \omega_{X, \max.}^2 \quad (51)$$

$$\frac{\partial \text{Härte}}{\partial E} = \omega_{Y, \max.}^2 \quad (52)$$

$$\frac{\partial \text{Härte}}{\partial F} = \omega_{X, \max.} \cdot \omega_{Y, \max.} \quad (53)$$

$$\sigma_j = \pm \sqrt{\sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial f(x_i)}{\partial x_i} \cdot \sigma_{x_i} \right)^2} \quad (54)$$

$$\sigma_{\text{Härte}} = \pm \sqrt{(1 \cdot \sigma_A)^2 + (\omega_{Ag} \cdot \sigma_B)^2 + (\omega_{Bi} \cdot \sigma_C)^2 + (\omega_{Ag}^2 \cdot \sigma_D)^2 + (\omega_{Bi}^2 \cdot \sigma_E)^2 + (\omega_{Ag} \cdot \omega_{Bi} \cdot \sigma_F)^2} \quad (55)$$

11 Anhang B

Nachfolgend sind alle gemessenen DSC-Temperaturen tabellarisch angeführt.

Tabelle 62: Charakteristische Temperaturen des Grundmaterials und der binären Legierungen aus den DSC-Heizkurven bei 5 °C/min, 10 °C/min und 20 °C/min unter N₂-Atmosphäre

HR [°C/min]	5	10	20	5	10	20	5	10	20
Name	T _{Eut} [°C]			T _{β-Sn} [°C]			T _{Liq} [°C]		
Grund	–	–	–	230,4	232,0	231,0	240,8	246,1	248,2
	–	–	–	229,5	230,0	230,1	241,0	243,2	248,0
Grund_2	–	–	–	230,5	–	–	240,7	–	–
	–	–	–	229,7	–	–	241,8	–	–
Ag_1	217,1	216,7	216,2	227,2	229,5	230,8	233,5	236,7	239,1
	217,4	217,3	216,5	229,5	233,2	236,6	237,2	242,7	247,9
Ag_2	220,5	219,4	219,8	230,7	232,3	236,3	232,3	234,5	238,9
	220,1	219,1	219,0	230,0	232,2	235,6	231,7	234,5	238,0
Bi_1	–	–	–	227,2	227,1	228,4	241,1	243,5	250,4
	–	–	–	225,9	225,5	225,9	244,0	249,8	258,1
Bi_1_2	–	–	–	226,0	–	–	239,4	–	–
	–	–	–	225,1	–	–	244,2	–	–
Bi_2	–	–	–	222,5	222,3	223,6	237,8	241,2	246,9
	–	–	–	220,6	220,8	220,4	241,5	247,8	254,3
Cu_1	227,0	226,3	227,9	–	–	–	239,6	240,4	248,3
	227,2	226,5	227,7	–	–	–	241,3	245,1	252,7
Cu_2	226,9	226,8	229,4	–	–	–	239,5	241,3	252,4
	226,7	226,6	229,6	–	–	–	242,1	243,7	254,4
Ni_1	–	–	–	231,1	229,7	229,7	243,9	243,8	248,5
	–	–	–	230,8	230,1	230,0	246,3	249,0	253,3
Ni_2	–	–	–	231,2	230,4	229,9	242,8	243,6	250,5
	–	–	–	230,5	229,3	228,9	244,6	247,1	253,6
Zn_1	198,0	198,0	198,5	211,7	214,8	222,7	214,6	217,7	227,6
	197,4	196,6	196,9	210,5	211,7	220,1	215,6	216,8	224,9
Zn_2	198,3	198,4	198,0	–	–	–	208,9	213,4	217,4
	197,3	197,0	195,6	–	–	–	207,3	211,5	214,1

Tabelle 63: Charakteristische Temperaturen des Grundmaterials und der binären Legierungen aus den DSC-Kühlkurven bei 5 °C/min, 10 °C/min und 20 °C/min unter N₂-Atmosphäre

HR [°C/min]	5	10	20	5	10	20	5	10	20
Name	T _{Eut} [°C]			T _{β-Sn} [°C]			T _{Liq} [°C]		
Grund	–	–	–	204,0	206,0	196,0	205,3	207,7	198,8
	–	–	–	183,5	198,5	193,7	184,0	200,4	196,3
Grund_2	–	–	–	195,8	–	–	197,8	–	–
	–	–	–	179,6	–	–	180,8	–	–
Ag_1	191,3	184,0	177,0	191,9	185,1	178,7	195,0	191,1	188,0
	187,4	181,3	175,3	187,9	182,5	177,8	190,7	188,1	190,4
Ag_2	189,4	184,0	181,4	189,7	185,5	183,6	190,9	186,9	187,3
	–	185,7	181,9	162,5*	186,7	184,8	163,6*	189,4	188,8
Bi_1	–	–	–	191,8	192,2	183,0	194,6	198,8	193,8
	–	–	–	189,3	186,2	184,3	192,0	192,8	195,2
Bi_1_2	–	–	–	185,7	–	–	188,1	–	–
	–	–	–	193,1	–	–	196,1	–	–
Bi_2	–	–	–	185,6	184,0	172,5	187,4	189,4	180,1
	–	–	–	183,4	181,4	177,9	185,7	186,8	188,1
Cu_1	190,9	188,8	187,8	–	–	–	193,0	192,5	200,3
	191,3	188,5	184,5	–	–	–	193,3	192,1	194,5
Cu_2	194,3	187,4	180,6	–	–	–	197,1	189,8	189,1
	193,7	190,0	178,6	–	–	–	196,7	193,3	186,9
Ni_1	210,2	204,7	195,3	–	–	–	218,9	218,5	215,8
	205,3	203,2	205,8	–	–	–	212,3	216,0	211,6
Ni_2	212,0	205,4	194,4	–	–	–	220,2	214,6	212,5
	210,6	206,6	194,1	–	–	–	216,0	215,7	211,8
Zn_1	189,8	185,1	170,9	195,0	191,1	181,4	209,6	206,7	202,3
	189,7	184,6	168,8	195,0	191,0	179,7	209,7	206,7	201,9
Zn_2	186,7	179,3	172,5	–	–	–	193,8	191,3	187,7
	186,7	179,3	171,4	–	–	–	194,7	191,6	188,0

*) Starke Unterkühlung resultiert in schmalen Einzelpeak.

Tabelle 64: Unterkühlung sowie Schmelz- und Erstarrungsintervall des Grundmaterials als auch der binären Legierungen berechnet aus den DSC-Kurven bei 5 °C/min, 10 °C/min und 20 °C/min unter N₂

HR [°C/min]	5	10	20	5	10	20	5	10	20
Name	ΔT [°C]			ΔT _{Int, Liq} [°C]			ΔT _{Int, Sol} [°C]		
Grund	35,5	38,4	49,4	10,4	14,1	17,2	1,3	1,7	2,8
	57,0	42,8	51,7	11,5	13,2	17,9	0,5	1,9	2,6
Grund_2	42,9	–	–	10,2	–	–	2,0	–	–
	61,0	–	–	12,1	–	–	1,2	–	–
Ag_1	38,5	45,6	51,1	16,4	20,0	22,9	3,7	7,1	11,1
	46,5	54,6	57,5	19,8	25,4	31,4	3,3	6,8	15,2
Ag_2	41,4	47,6	51,6	11,8	15,1	19,1	1,5	2,9	5,9
	68,2*	45,1	49,2	11,6	15,4	19,0	1,1	3,7	6,9
Bi_1	46,5	44,7	56,6	13,9	16,4	22,0	2,8	6,6	10,8
	52,0	57,0	62,9	18,1	24,3	32,2	2,7	6,6	10,9
Bi_1_2	51,3	–	–	13,4	–	–	2,4	–	–
	48,1	–	–	19,1	–	–	3,0	–	–
Bi_2	50,4	51,8	66,8	15,3	18,9	23,3	1,8	5,4	7,7
	55,8	61,0	66,2	20,9	27,0	33,9	2,3	5,4	10,2
Cu_1	46,6	47,9	48,0	12,6	14,1	20,4	2,1	3,7	12,5
	48,0	53,0	58,2	14,1	18,6	25,0	2,0	3,6	10,0
Cu_2	42,4	51,5	63,3	12,6	14,5	23,0	2,8	2,4	8,5
	45,4	50,4	67,5	15,4	17,1	24,8	3,0	3,3	8,3
Ni_1	25,0	25,3	32,7	12,8	14,1	18,8	8,7	13,8	20,5
	34,0	33,0	41,7	15,5	18,9	23,3	7,0	12,8	5,8
Ni_2	22,6	29,0	38,0	11,6	13,2	20,6	8,2	9,2	18,1
	28,6	31,4	41,8	14,1	17,8	24,7	5,4	9,1	17,7
Zn_1	5,0	11,0	25,3	16,6	19,7	29,1	19,8	21,6	31,5
	5,9	10,1	23,0	18,2	20,2	28,0	20,0	22,1	33,2
Zn_2	15,1	22,1	29,7	10,6	15,0	19,4	7,1	12,0	15,3
	12,6	19,9	26,1	10,0	14,5	18,5	8,0	12,3	16,7

*) Die Unterkühlung ist deutlich erhöht.

Tabelle 65: Ausscheidungsstart höherschmelzender intermetallischer Phasen der Sn-Cu- und Sn-Ni-Legierungen aus den DSC-Kühlkurven bei 5 °C/min, 10 °C/min und 20 °C/min unter N₂

HR [°C/min]	5	10	20	HR [°C/min]	5	10	20
Name	T _{IMC-Ausscheidung} [°C]			Name	T _{IMC-Ausscheidung} [°C]		
Cu_1	319,4	332,6	324,8	Ni_1	432,1	424,9	418,7
	337,0	335,2	324,5		427,9	423,4	407,7
Cu_2	405,1	400,0	390,7	Ni_2	513,9	508,2	499,8
	403,0	398,5	391,0		514,5	509,7	504,6

Tabelle 66: Charakteristische Temperaturen der ternären Sn-Ag-Bi-Legierungen aus den DSC-Heizkurven bei 5 °C/min, 10 °C/min und 20 °C/min unter N₂-Atmosphäre

HR [°C/min]	5	10	20	5	10	20	5	10	20
Name	T _{Eut} [°C]			T _{β-Sn} [°C]			T _{Liq} [°C]		
Ag-Bi_1	214,6	215,6	214,9	225,6	229,0	231,5	232,0	235,2	238,4
	214,2	213,0	209,5	229,0	232,3	228,8	235,8	240,8	238,4
Ag-Bi_2	215,1	214,2	214,9	226,7	228,0	232,4	232,5	235,1	238,6
	213,2	211,6	211,0	226,9	227,7	231,3	234,0	236,0	241,4
Ag-Bi_3	218,0	216,1	217,0	227,9	228,2	234,3	233,1	234,4	239,7
	216,3	214,6	214,0	229,7	233,4	236,3	237,1	241,1	246,8
Ag-Bi_4	217,8	215,9	216,6	227,8	229,9	234,3	229,5	232,3	236,8
	216,0	213,2	214,0	232,5	231,6	241,5	234,9	234,0	245,1
Ag-Bi_5	211,5	210,5	210,8	224,3	225,0	234,6	230,2	232,5	237,3
	210,4	207,5	207,5	228,1	226,1	232,3	235,3	234,8	244,5
Ag-Bi_6	214,2	212,3	212,8	227,0	228,4	231,3	228,1	230,7	234,0
	209,1	211,2	206,7	229,0	233,8	235,2	231,1	236,1	237,6

Tabelle 67: Charakteristische Temperaturen der ternären Sn-Ag-Bi-Legierungen aus den DSC-Kühlkurven bei 5 °C/min, 10 °C/min und 20 °C/min unter N₂-Atmosphäre

HR [°C/min]	5	10	20	5	10	20	5	10	20
Name	T _{Eut} [°C]			T _{β-Sn} [°C]			T _{Liq} [°C]		
Ag-Bi_1	189,1	183,5	183,3	189,6	184,9	184,5	193,2	191,3	190,7
	187,8	183,7	173,0	188,4	184,8	174,5	191,6	191,3	184,6
Ag-Bi_2	189,7	189,1	175,9	190,1	189,8	177,3	192,2	194,1	184,4
	188,2	178,4	166,3	188,9	179,4	167,9	192,6	184,9	177,3
Ag-Bi_3	185,2	187,5	179,8	185,8	188,9	182,1	189,0	197,6	197,2
	190,3	181,6	173,9	191,3	183,0	176,0	195,8	190,4	187,1
Ag-Bi_4	190,2	186,3	179,1	192,0	–	185,0	195,4	189,5	198,9
	181,4	173,5	158,9	183,0	–	163,0	184,6	179,6	169,2
Ag-Bi_5	179,1	182,9	169,5	179,8	183,8	170,7	182,9	188,0	181,1
	181,0	180,4	167,5	181,4	181,5	168,8	183,8	187,8	178,8
Ag-Bi_6	192,1	178,4	177,3	193,7	180,6	180,6	197,4	185,1	187,1
	179,4	173,1	172,7	180,4	175,2	176,3	182,9	178,6	184,1

Tabelle 68: Unterkühlung sowie Schmelz- und Erstarrungsintervall der Sn-Ag-Bi-Legierungen berechnet aus den DSC-Kurven bei 5 °C/min, 10 °C/min und 20 °C/min unter N₂

HR [°C/min]	5	10	20	5	10	20	5	10	20
Name	ΔT [°C]			$\Delta T_{\text{Int, Liq}}$ [°C]			$\Delta T_{\text{Int, Sol}}$ [°C]		
Ag-Bi_1	38,8	43,9	47,7	17,4	19,6	23,5	4,1	6,4	7,4
	44,2	49,5	53,8	21,6	27,8	28,9	3,8	7,6	11,7
Ag-Bi_2	40,3	41,0	54,2	17,4	20,9	23,7	2,5	5,0	8,6
	41,4	51,1	64,2	20,8	24,4	30,4	4,4	6,5	11,0
Ag-Bi_3	44,1	36,8	42,5	15,1	18,3	22,7	3,8	10,1	17,4
	41,3	50,7	59,7	20,8	26,5	32,8	5,5	8,8	13,3
Ag-Bi_4	34,1	42,8	37,9	11,7	16,4	20,2	5,2	3,2	19,8
	50,3	54,4	76,0	18,9	20,8	31,1	3,2	6,2	10,3
Ag-Bi_5	47,3	44,5	56,2	18,7	22,0	26,5	3,8	5,1	11,7
	51,5	47,0	65,7	24,9	27,3	37,0	2,8	7,4	11,4
Ag-Bi_6	30,7	45,6	46,9	13,9	18,4	21,2	5,3	6,7	9,9
	48,2	57,5	53,5	22,0	24,9	30,9	3,5	5,6	11,5

Tabelle 69: Charakteristische Temperaturen der ternären Sn-Ag-Cu-Legierungen aus den DSC-Heizkurven bei 5 °C/min, 10 °C/min und 20 °C/min unter N₂-Atmosphäre

HR [°C/min]	5	10	20	5	10	20	5	10	20
Name	T_{Eut} [°C]			$T_{\beta\text{-Sn}}$ [°C]			T_{Liq} [°C]		
Ag-Cu_1	216,8	217,0	218,9	227,7	229,5	235,4	233,7	235,4	242,8
	217,3	217,0	219,4	228,2	230,0	238,1	234,7	237,2	249,8
Ag-Cu_2	216,9	216,4	219,5	227,9	229,6	239,4	233,7	235,9	247,7
	217,3	217,5	219,3	229,7	231,6	238,0	235,9	239,7	247,1
Ag-Cu_3	216,6	217,1	218,9	227,5	229,7	237,8	233,0	235,5	244,2
	216,8	217,0	219,2	229,1	231,4	236,9	234,6	238,1	247,2
Ag-Cu_4	216,9	216,7	217,6	230,4	–	–	231,9	233,6	240,0
	216,3	216,9	218,2	230,1	234,3	–	232,0	236,4	242,4
Ag-Cu_5	216,3	216,3	218,1	228,0	230,0	236,7	231,7	234,9	243,4
	216,5	216,3	218,3	229,4	233,4	238,3	233,4	239,1	246,4
Ag-Cu_6	216,8	217,0	219,7	–	–	–	230,7	232,2	239,4
	217,5	217,0	219,5	–	–	–	232,1	233,5	242,9
Ag-Cu_6_2	–	–	215,2	–	–	–	–	–	234,6
	–	–	215,1	–	–	–	–	–	234,1

Tabelle 70: Charakteristische Temperaturen der ternären Sn-Ag-Cu-Legierungen aus den DSC-Kühlkurven bei 5 °C/min, 10 °C/min und 20 °C/min unter N₂-Atmosphäre

HR [°C/min]	5	10	20	5	10	20	5	10	20
Name	T _{Eut} [°C]			T _{β-Sn} [°C]			T _{Liq} [°C]		
Ag-Cu_1	188,6	185,8	172,4	189,5	187,2	175,3	192,5	191,3	183,2
	188,1	183,4	177,3	189,1	185,2	180,2	192,0	188,1	190,8
Ag-Cu_2	189,1	182,0	181,3	190,3	183,5	184,6	193,7	188,1	198,1
	188,3	179,4	178,2	189,4	181,1	181,5	192,0	184,3	192,2
Ag-Cu_3	187,9	181,7	176,7	188,7	183,4	179,0	191,2	186,5	187,4
	186,6	185,3	177,3	187,6	187,0	180,1	189,6	191,6	187,7
Ag-Cu_4	185,8	187,2	175,7	–	191,4	180,2	188,5	194,4	182,9
	183,1	183,0	180,2	–	187,0	186,7	185,8	189,2	193,0
Ag-Cu_5	186,7	182,7	174,1	187,7	184,6	176,9	189,6	189,0	182,8
	187,1	182,5	175,6	188,2	184,7	179,1	189,7	189,7	185,0
Ag-Cu_6	188,3	184,9	174,9	–	–	–	191,9	189,1	182,1
	186,6	183,4	175,4	–	–	–	190,5	187,9	183,2
Ag-Cu_6	–	–	179,3	–	–	–	–	–	185,3
	–	–	172,2	–	–	–	–	–	180,9

Tabelle 71: Unterkühlung sowie Schmelz- und Erstarrungsintervall der Sn-Ag-Cu-Legierungen berechnet aus den DSC-Kurven bei 5 °C/min, 10 °C/min und 20 °C/min unter N₂

HR [°C/min]	5	10	20	5	10	20	5	10	20
Name	ΔT [°C]			ΔT _{Int, Liq} [°C]			ΔT _{Int, Sol} [°C]		
Ag-Cu_1	41,2	44,1	59,6	16,9	18,4	23,9	3,9	5,5	10,9
	42,7	49,1	59,0	17,4	20,2	30,4	3,9	4,7	13,6
Ag-Cu_2	40,0	47,8	49,6	16,8	19,5	28,2	4,6	6,1	16,8
	43,9	55,4	54,9	18,6	22,2	27,8	3,7	4,9	14,0
Ag-Cu_3	41,8	49,0	56,8	16,4	18,4	25,3	3,3	4,8	10,8
	45,0	46,5	59,5	17,8	21,1	28,0	3,0	6,3	10,5
Ag-Cu_4	43,4	39,2	57,1	15,0	16,9	22,4	2,7	7,2	7,3
	46,2	47,2	49,4	15,7	19,5	24,2	2,7	6,2	12,8
Ag-Cu_5	42,1	45,9	60,6	15,4	18,6	25,3	2,9	6,3	8,8
	43,7	49,4	61,4	16,9	22,8	28,1	2,6	7,2	9,5
Ag-Cu_6	38,8	43,1	57,3	13,9	15,2	19,7	3,6	4,2	7,3
	41,6	45,6	59,7	14,6	16,5	23,4	3,9	4,5	7,9
Ag-Cu_6	–	–	49,3	–	–	19,4	–	–	6,0
	–	–	53,2	–	–	19,0	–	–	8,8

Tabelle 72: Ausscheidungsstart höherschmelzender intermetallischer Phasen der Sn-Ag-Cu-Legierungen aus den DSC-Kühlkurven bei 5 °C/min, 10 °C/min und 20 °C/min unter N₂

HR [°C/min]	5	10	20	HR [°C/min]	5	10	20
Name	T _{IMC-Ausscheidung} [°C]			Name	T _{IMC-Ausscheidung} [°C]		
Ag-Cu_1	342,4	337,3	327,2	Ag-Cu_5	400,0	396,7	388,3
	340,9	335,5	326,0		400,6	392,2	385,9
Ag-Cu_2	337,6	333,8	326,6	Ag-Cu_6	400,0	392,2	384,1
	338,5	337,0	328,1		397,6	392,5	383,5
Ag-Cu_3	341,8	335,2	329,0	Ag-Cu_6_2	–	–	382,0
	343,6	337,9	332,6		–	–	384,4
Ag-Cu_4	339,1	333,2	323,9				
	337,0	333,8	327,2				

Tabelle 73: Charakteristische Temperaturen der ternären Sn-Ag-Ni-Legierungen aus den DSC-Heizkurven bei 5 °C/min, 10 °C/min und 20 °C/min unter N₂-Atmosphäre

HR [°C/min]	5	10	20	5	10	20	5	10	20
Name	T _{Eut} [°C]			T _{β-Sn} [°C]			T _{Liq} [°C]		
Ag-Ni_1	221,1	220,1	220,0	233,1	232,6	236,3	237,6	237,5	244,4
	220,4	219,5	219,0	231,2	233,1	235,6	237,4	240,3	244,5
Ag-Ni_2	220,8	220,0	219,7	229,0	232,2	234,6	234,2	237,7	243,5
	220,5	219,6	219,6	230,3	235,3	239,1	236,7	242,0	249,7
Ag-Ni_3	220,5	221,0	220,7	229,9	–	–	231,2	240,5	242,9
	220,8	220,7	220,0	233,4	238,6	–	235,9	241,0	245,8
Ag-Ni_4	221,0	220,3	218,9	–	–	–	235,3	237,2	238,0
	220,9	220,7	219,9	235,3	238,7	–	236,9	240,2	243,9
Ag-Ni_5	220,9	220,0	218,8	230,9	232,8	–	232,4	234,6	237,6
	220,9	220,0	219,3	233,7	235,9	240,4	235,8	238,5	243,2
Ag-Ni_6	221,0	220,5	218,9	–	–	–	233,6	234,9	236,6
	221,3	220,4	218,6	–	–	–	235,6	238,8	237,9

Tabelle 74: Charakteristische Temperaturen der ternären Sn-Ag-Ni-Legierungen aus den DSC-Kühlkurven bei 5 °C/min, 10 °C/min und 20 °C/min unter N₂-Atmosphäre

HR [°C/min]	5	10	20	5	10	20	5	10	20
Name	T _{Eut} [°C]			T _{β-Sn} [°C]			T _{Liq} [°C]		
Ag-Ni_1	204,0	199,7	190,0	205,7	202,8	193,2	212,6	217,2	207,8
	205,6	198,3	188,6	207,9	201,2	192,2	216,7	214,4	205,8
Ag-Ni_2	207,1	197,6	185,0	209,3	201,0	189,9	218,1	214,4	210,9
	205,4	195,3	182,7	207,4	198,1	187,5	215,3	209,0	210,3
Ag-Ni_3	203,2	192,2	183,5	207,1	196,7	190,5	215,8	206,6	208,2
	201,7	193,3	183,1	205,1	198,3	190,4	212,8	212,4	208,1
Ag-Ni_4	200,7	193,9	183,0	205,3	198,4	189,9	213,8	209,9	203,4
	200,8	190,3	184,2	204,8	195,3	191,8	212,4	205,1	208,2
Ag-Ni_5	202,8	196,7	185,2	206,5	201,7	191,0	215,2	215,5	204,0
	201,5	194,0	184,0	204,5	197,9	190,8	210,2	206,5	204,8
Ag-Ni_6	200,8	194,8	188,8	–	–	–	211,2	211,8	202,3
	198,2	194,0	183,9	–	–	186,0	206,9	208,2	202,7

Tabelle 75: Unterkühlung sowie Schmelz- und Erstarrungsintervall der Sn-Ag-Ni-Legierungen berechnet aus den DSC-Kurven bei 5 °C/min, 10 °C/min und 20 °C/min unter N₂

HR [°C/min]	5	10	20	5	10	20	5	10	20
Name	ΔT [°C]			ΔT _{Int, Liq} [°C]			ΔT _{Int, Sol} [°C]		
Ag-Ni_1	25,0	20,3	36,6	16,5	17,4	24,4	8,6	17,5	17,8
	20,7	25,9	38,7	17,0	20,8	25,5	11,1	16,1	17,2
Ag-Ni_2	16,1	23,3	32,6	13,4	17,7	23,8	11,0	16,8	25,9
	21,4	33,0	39,4	16,2	22,4	30,1	9,9	13,7	27,6
Ag-Ni_3	15,4	33,9	34,7	10,7	19,5	22,2	12,6	14,4	24,7
	23,1	28,6	37,7	15,1	20,3	25,8	11,1	19,1	25,0
Ag-Ni_4	21,5	27,3	34,6	14,3	16,9	19,1	13,1	16,0	20,4
	24,5	35,1	35,7	16,0	19,5	24,0	11,6	14,8	24,0
Ag-Ni_5	17,2	19,1	33,6	11,5	14,6	18,8	12,4	18,8	18,8
	25,6	32,0	38,4	14,9	18,5	23,9	8,7	12,5	20,8
Ag-Ni_6	22,4	23,1	34,3	12,6	14,4	17,7	10,4	17,0	13,5
	28,7	30,6	35,2	14,3	18,4	19,3	8,7	14,2	18,8

Tabelle 76: Ausscheidungsstart höherschmelzender IMCs der Sn-Ag-Ni-Legierungen beim Kühlen

HR [°C/min]	5	10	20	HR [°C/min]	5	10	20
Name	T _{IMC-Ausscheidung} [°C]			Name	T _{IMC-Ausscheidung} [°C]		
Ag-Ni_1	424,0	424,0	410,8	Ag-Ni_4	427,3	424,3	417,1
	424,9	422,5	403,9		423,4	419,2	417,7
Ag-Ni_2	417,7	416,2	409,9	Ag-Ni_5	518,1	515,1	510,6
	417,7	409,9	404,2		517,8	513,0	505,6
Ag-Ni_3	424,0	418,3	415,3	Ag-Ni_6	520,2	512,4	507,2
	418,9	410,8	407,8		522,3	515,7	507,2

Tabelle 77: Charakteristische Temperaturen der ternären Sn-Ag-Zn-Legierungen aus den DSC-Heizkurven bei 5 °C/min, 10 °C/min und 20 °C/min unter N₂-Atmosphäre

HR [°C/min]	5	10	20	5	10	20	5	10	20
Name	T _{Eut} [°C]			T _{β-Sn} [°C]			T _{Liq} [°C]		
Ag-Zn_1	198,1	197,8	197,5	208,2	210,7	212,9	221,0	224,1	227,8
	196,9	196,5	196,2	207,9	210,6	212,2	220,2	222,6	225,0
Ag-Zn_2	199,2	197,6	198,3	211,6	211,1	213,3	224,7	224,8	228,5
	197,3	196,0	195,2	208,7	210,7	210,4	221,3	222,9	224,1
Ag-Zn_3	198,8	197,5	197,0	210,6	210,5	212,2	223,4	224,1	227,6
	197,9	195,9	195,5	208,9	209,9	212,0	221,5	222,3	225,7
Ag-Zn_4	197,9	197,9	196,8	204,5	207,0	207,7	225,3	228,2	231,5
	196,9	196,0	195,4	206,5	207,4	208,1	223,5	225,9	227,6
Ag-Zn_5	198,2	197,9	197,8	209,5	213,8	218,8	211,5	215,7	221,5
	197,5	196,2	195,7	208,6	209,4	215,1	210,1	210,7	216,7
Ag-Zn_6	198,7	197,6	199,7	209,9	212,5	225,4	216,3	218,4	231,7
	197,4	196,5	196,2	208,7	211,0	213,7	211,8	214,2	217,2
Ag-Zn_6_2	–	–	200,7	–	–	227,8	–	–	234,4
	–	–	196,2	–	–	215,2	–	–	219,3

Tabelle 78: Charakteristische Temperaturen der ternären Sn-Ag-Zn-Legierungen aus den DSC-Kühlkurven bei 5 °C/min, 10 °C/min und 20 °C/min unter N₂-Atmosphäre

HR [°C/min]	5	10	20	5	10	20	5	10	20
Name	T _{Eut} [°C]			T _{β-Sn} [°C]			T _{Liq} [°C]		
Ag-Zn_1	191,5	185,9	179,1	195,1	190,8	184,7	212,3	209,2	205,5
	190,9	183,4	178,3	195,2	189,2	184,2	212,4	209,0	205,3
Ag-Zn_2	191,0	186,2	179,8	194,8	190,8	184,9	211,8	208,9	205,2
	190,7	185,8	179,9	194,9	190,6	184,9	211,9	209,1	205,1
Ag-Zn_3	190,3	186,2	178,3	194,7	191,4	184,3	211,6	209,2	205,4
	190,4	185,8	177,7	194,9	191,0	183,8	211,8	209,4	205,3
Ag-Zn_4	193,2	192,3	183,6	195,6	189,3	187,2	214,5	211,6	208,0
	192,9	188,8	182,1	196,1	192,0	185,9	214,5	211,5	208,0
Ag-Zn_5	187,9	183,3	174,2	194,1	190,8	184,6	199,5	197,9	194,0
	187,1	183,3	172,3	193,5	190,7	183,6	199,8	197,8	193,6
Ag-Zn_6	189,3	182,8	176,5	194,6	190,1	184,6	203,9	200,6	197,0
	189,0	182,5	174,2	194,4	189,9	183,5	204,1	200,7	196,8
Ag-Zn_6_2	–	–	174,6	–	–	183,6	–	–	196,5
	–	–	173,5	–	–	182,9	–	–	196,7

Tabelle 79: Unterkühlung sowie Schmelz- und Erstarrungsintervall der Sn-Ag-Zn-Legierungen berechnet aus den DSC-Kurven bei 5 °C/min, 10 °C/min und 20 °C/min unter N₂

HR [°C/min]	5	10	20	5	10	20	5	10	20
Name	ΔT [°C]			ΔT _{Int, Liq} [°C]			ΔT _{Int, Sol} [°C]		
Ag-Zn_1	8,7	14,9	22,3	22,9	26,3	30,3	20,8	23,3	26,4
	7,8	13,6	19,7	23,3	26,1	28,8	21,5	25,6	27,0
Ag-Zn_2	12,9	15,9	23,3	25,5	27,2	30,2	20,8	22,7	25,4
	9,4	13,8	19,0	24,0	26,9	28,9	21,2	23,3	25,2
Ag-Zn_3	11,8	14,9	22,2	24,6	26,6	30,6	21,3	23,0	27,1
	9,7	12,9	20,4	23,6	26,4	30,2	21,4	23,6	27,6
Ag-Zn_4	10,8	16,6	23,5	27,4	30,3	34,7	21,3	19,3	24,4
	9,0	14,4	19,6	26,6	29,9	32,2	21,6	22,7	25,9
Ag-Zn_5	12,0	17,8	27,5	13,3	17,8	23,7	11,6	14,6	19,9
	10,3	12,9	23,1	12,6	14,5	21,0	12,7	14,5	21,4
Ag-Zn_6	12,4	17,8	34,7	17,6	20,8	32,0	14,6	17,8	20,6
	7,7	13,5	20,4	14,4	17,7	21,0	15,1	18,2	22,7
Ag-Zn_6_2	–	–	37,9	–	–	33,7	–	–	22,0
	–	–	22,6	–	–	23,1	–	–	23,3

Tabelle 80: Ausscheidungsstart höherschmelzender intermetallischer Phasen der Sn-Ag-Zn-Legierungen aus den DSC-Kühlkurven bei 5 °C/min, 10 °C/min und 20 °C/min unter N₂

HR [°C/min]	5	10	20	HR [°C/min]	5	10	20
Name	T _{IMC-Ausscheidung} [°C]			Name	T _{IMC-Ausscheidung} [°C]		
Ag-Zn_1	249,4	243,4	235,9	Ag-Zn_5	289,3	283,6	279,7
	248,2	241,9	236,7		289,6	284,2	280,3
Ag-Zn_2	246,4	241,9	235,9	Ag-Zn_6	314,5	311,5	303,5
	244,0	241,3	236,5		314,2	310,9	302,9
Ag-Zn_3	246,4	245,8	237,4	Ag-Zn_6_2	–	–	305,3
	246,7	243,1	235,0		–	–	305,3
Ag-Zn_4	269,5	265,9	261,5				
	270,1	264,7	259,3				

Tabelle 81: Charakteristische Temperaturen der ternären Sn-Bi-Cu-Legierungen aus den DSC-Heizkurven bei 5 °C/min, 10 °C/min und 20 °C/min unter N₂-Atmosphäre

HR [°C/min]	5	10	20	5	10	20	5	10	20
Name	T _{Eut} [°C]			T _{β-Sn} [°C]			T _{Liq} [°C]		
Bi-Cu_1	222,9	221,4	221,6	–	–	–	235,7	237,3	242,6
	221,3	218,4	217,8	–	–	–	239,6	243,0	248,4
Bi-Cu_1_2	–	–	222,4	–	–	–	–	–	244,7
	–	–	215,4	–	–	–	–	–	249,5
Bi-Cu_2	222,8	222,0	221,2	–	–	–	235,0	238,5	242,3
	221,4	219,5	216,2	–	–	–	239,0	242,0	241,6
Bi-Cu_3	223,1	221,8	222,1	–	–	–	236,1	237,9	242,8
	222,0	220,2	215,8	–	–	–	237,4	242,0	244,7
Bi-Cu_4	218,9	219,2	220,2	–	–	–	233,6	240,7	244,5
	216,7	215,1	214,5	–	–	–	236,2	242,1	246,9
Bi-Cu_4_2	–	–	218,1	–	–	–	–	–	241,0
	–	–	213,0	–	–	–	–	–	241,3
Bi-Cu_5	222,3	221,1	220,0	–	–	–	235,3	238,0	240,1
	220,6	219,1	216,7	–	–	–	236,4	240,8	241,2
Bi-Cu_6	217,6	216,4	219,0	–	–	–	232,9	234,4	240,2
	214,0	213,9	213,2	–	–	–	234,0	237,0	243,1
Bi-Cu_6_2	–	–	216,4	–	–	–	–	–	238,0
	–	–	211,5	–	–	–	–	–	242,1

Tabelle 82: Charakteristische Temperaturen der ternären Sn-Bi-Cu-Legierungen aus den DSC-Kühlkurven bei 5 °C/min, 10 °C/min und 20 °C/min unter N₂-Atmosphäre

HR [°C/min]	5	10	20	5	10	20	5	10	20
Name	T _{Eut} [°C]			T _{β-Sn} [°C]			T _{Liq} [°C]		
Bi-Cu_1	190,4	194,0	182,3	–	–	–	193,5	201,3	194,2
	189,1	189,6	175,1	–	–	–	191,5	196,5	185,3
Bi-Cu_1_2	–	–	184,9	–	–	–	–	–	200,7
	–	–	172,0	–	–	–	–	–	181,0
Bi-Cu_2	190,5	183,9	190,8	–	–	–	192,7	188,4	197,5
	190,6	187,0	176,0	–	–	–	192,9	192,1	182,8
Bi-Cu_3	189,6	184,4	187,4	–	–	–	191,7	188,6	197,0
	191,5	185,8	175,1	–	–	–	193,8	190,8	184,6
Bi-Cu_4	187,4	187,7	176,0	–	–	–	190,1	193,1	182,7
	187,3	183,6	187,4	–	–	–	189,7	188,9	201,1
Bi-Cu_4_2	–	–	182,3	–	–	–	–	–	187,5
	–	–	178,5	–	–	–	–	–	185,3
Bi-Cu_5	192,4	185,2	184,9	–	–	–	194,4	189,0	189,8
	191,1	183,9	179,2	–	–	–	193,2	188,0	186,4
Bi-Cu_6	190,5	185,6	191,3	–	–	–	192,2	188,5	202,6
	189,6	185,5	179,0	–	–	–	191,7	189,0	185,0
Bi-Cu_6_2	–	–	190,3	–	–	–	–	–	201,5
	–	–	178,4	–	–	–	–	–	185,0

Tabelle 83: Unterkühlung sowie Schmelz- und Erstarrungsintervall der Sn-Bi-Cu-Legierungen berechnet aus den DSC-Kurven bei 5 °C/min, 10 °C/min und 20 °C/min unter N₂

HR [°C/min]	5	10	20	5	10	20	5	10	20
Name	ΔT [°C]			$\Delta T_{Int, Liq}$ [°C]			$\Delta T_{Int, Sol}$ [°C]		
Bi-Cu_1	42,2	36,0	48,4	12,8	15,9	21,0	3,1	7,3	11,9
	48,1	46,5	63,1	18,3	24,6	30,6	2,4	6,9	10,3
Bi-Cu_1_2	–	–	44,0	–	–	22,3	–	–	15,8
	–	–	68,5	–	–	34,1	–	–	9,1
Bi-Cu_2	42,3	50,1	44,8	12,2	16,5	21,1	2,2	4,5	6,7
	46,1	49,9	58,8	17,6	22,5	25,4	2,3	5,1	6,9
Bi-Cu_3	44,4	49,3	45,8	13,0	16,1	20,7	2,1	4,2	9,6
	43,6	51,2	60,1	15,4	21,8	28,9	2,3	5,0	9,6
Bi-Cu_4	43,5	47,6	61,8	14,7	21,5	24,3	2,7	5,4	6,8
	46,5	53,2	45,8	19,5	27,0	32,4	2,4	5,3	13,7
Bi-Cu_4_2	–	–	53,5	–	–	22,9	–	–	5,2
	–	–	56,0	–	–	28,3	–	–	6,8
Bi-Cu_5	40,9	49,0	50,3	13,0	16,9	20,1	2,0	3,8	4,9
	43,2	52,8	54,8	15,8	21,7	24,5	2,1	4,1	7,2
Bi-Cu_6	40,7	45,9	37,6	15,3	18,0	21,2	1,7	2,9	11,3
	42,3	48,0	58,1	20,0	23,1	29,9	2,1	3,5	6,0
Bi-Cu_6_2	–	–	36,5	–	–	21,6	–	–	11,2
	–	–	57,1	–	–	30,6	–	–	6,6

Tabelle 84: Ausscheidungsstart höherschmelzender intermetallischer Phasen der Sn-Bi-Cu-Legierungen aus den DSC-Kühlkurven bei 5 °C/min, 10 °C/min und 20 °C/min unter N₂

HR [°C/min]	5	10	20	HR [°C/min]	5	10	20
Name	$T_{IMC-Ausscheidung}$ [°C]			Name	$T_{IMC-Ausscheidung}$ [°C]		
Bi-Cu_1	342,1	337,3	328,9	Bi-Cu_4_2	–	–	331,9
	344,5	339,1	330,7		–	–	332,5
Bi-Cu_1_2	–	–	321,7	Bi-Cu_5	415,9	410,2	403,3
	–	–	324,9		415,9	409,0	403,3
Bi-Cu_2	344,2	338,2	328,3	Bi-Cu_6	413,2	409,0	402,4
	338,2	340,6	332,2		413,5	410,5	397,3
Bi-Cu_3	343,6	339,7	332,8	Bi-Cu_6_2	–	–	392,2
	342,7	338,8	329,2		–	–	395,2
Bi-Cu_4	344,2	341,5	330,7				
	343,9	341,2	331,9				

Tabelle 85: Charakteristische Temperaturen der ternären Sn-Bi-Ni-Legierungen aus den DSC-Heizkurven bei 5 °C/min, 10 °C/min und 20 °C/min unter N₂-Atmosphäre

HR [°C/min]	5	10	20	5	10	20	5	10	20
Name	T _{Eut} [°C]			T _{β-Sn} [°C]			T _{Liq} [°C]		
Bi-Ni_1	227,0	226,1	225,8	236,9	233,6	238,4	239,1	241,3	246,1
	223,7	222,0	220,2	–	–	239,3	241,8	241,5	247,3
Bi-Ni_2	227,2	227,1	224,8	–	242,3	242,7	240,5	246,1	246,5
	224,0	221,5	221,3	–	–	240,9	243,0	247,1	250,0
Bi-Ni_3	226,3	226,5	225,1	–	–	–	238,7	243,0	245,0
	222,6	223,2	219,2	–	–	–	242,4	245,4	245,5
Bi-Ni_4	221,6	221,5	221,3	–	–	–	237,0	241,5	245,9
	219,4	215,0	210,8	–	–	–	239,7	241,7	246,8
Bi-Ni_5	225,3	225,5	224,5	–	–	–	238,8	243,2	244,0
	–	220,9	218,8	–	–	–	–	244,2	245,0
Bi-Ni_5_2	226,3	–	–	–	–	–	241,1	–	–
	224,1	–	–	–	–	–	242,2	–	–
Bi-Ni_6	220,9	221,8	220,8	–	–	–	235,9	243,5	248,5
	216,3	212,3	213,4	–	–	–	236,8	241,4	247,3

Tabelle 86: Charakteristische Temperaturen der ternären Sn-Bi-Ni-Legierungen aus den DSC-Kühlkurven bei 5 °C/min, 10 °C/min und 20 °C/min unter N₂-Atmosphäre

HR [°C/min]	5	10	20	5	10	20	5	10	20
Name	T _{Eut} [°C]			T _{β-Sn} [°C]			T _{Liq} [°C]		
Bi-Ni_1	211,5	208,8	197,1	214,2	211,2	201,3	219,8	219,1	215,4
	212,4	207,5	194,3	214,8	209,8	–	220,3	217,0	209,5
Bi-Ni_2	211,2	202,7	194,9	214,3	206,5	198,2	221,2	217,4	214,8
	208,6	201,8	195,2	210,6	204,8	199,0	216,4	215,0	214,0
Bi-Ni_3	212,4	203,8	199,7	214,2	206,8	202,3	223,7	214,5	213,0
	211,9	203,4	194,9	213,4	205,9	197,8	220,0	213,5	209,9
Bi-Ni_4	211,2	204,1	193,8	212,5	205,8	196,6	221,9	215,8	212,0
	208,3	203,5	190,6	209,6	205,5	–	216,9	216,2	206,1
Bi-Ni_5	–	205,9	199,1	–	208,6	201,7	–	220,8	211,9
	–	202,7	198,1	–	204,9	200,7	–	213,8	213,2
Bi-Ni_5_2	208,7	–	–	210,2	–	–	215,2	–	–
	212,2	–	–	214,2	–	–	224,6	–	–
Bi-Ni_6	209,3	203,2	192,2	209,8	205,0	194,4	215,1	218,2	212,4
	208,9	200,3	193,2	209,9	201,9	195,1	215,8	213,1	212,4

Tabelle 87: Unterkühlung sowie Schmelz- und Erstarrungsintervall der Sn-Bi-Ni-Legierungen berechnet aus den DSC-Kurven bei 5 °C/min, 10 °C/min und 20 °C/min unter N₂

HR [°C/min]	5	10	20	5	10	20	5	10	20
Name	ΔT [°C]			ΔT _{Int, Liq} [°C]			ΔT _{Int, Sol} [°C]		
Bi-Ni_1	19,3	22,2	30,7	12,1	15,2	20,3	8,3	10,3	18,3
	21,5	24,5	37,8	18,1	19,5	27,1	7,9	9,5	15,2
Bi-Ni_2	19,3	28,7	31,7	13,3	19,0	21,7	10,0	14,7	19,9
	26,6	32,1	36,0	19,0	25,6	28,7	7,8	13,2	18,8
Bi-Ni_3	15,0	28,5	32,0	12,4	16,5	19,9	11,3	10,7	13,3
	22,4	31,9	35,6	19,8	22,2	26,3	8,1	10,1	15,0
Bi-Ni_4	15,1	25,7	33,9	15,4	20,0	24,6	10,7	11,7	18,2
	22,8	25,5	40,7	20,3	26,7	36,0	8,6	12,7	15,5
Bi-Ni_5	–	22,4	32,1	13,5	17,7	19,5	0,0	14,9	12,8
	–	30,4	31,8	0,0	23,3	26,2	0,0	11,1	15,1
Bi-Ni_5_2	25,9	–	–	14,8	0,0	0,0	6,5	0,0	0,0
	17,6	–	–	18,1	0,0	0,0	12,4	0,0	0,0
Bi-Ni_6	20,8	25,3	36,1	15,0	21,7	27,7	5,8	15,0	20,2
	21,0	28,3	34,9	20,5	29,1	33,9	6,9	12,8	19,2

Tabelle 88: Ausscheidungsstart höherschmelzender intermetallischer Phasen der Sn-Bi-Ni-Legierungen aus den DSC-Kühlkurven bei 5 °C/min, 10 °C/min und 20 °C/min unter N₂

HR [°C/min]	5	10	20	HR [°C/min]	5	10	20
Name	T _{IMC-Ausscheidung} [°C]			Name	T _{IMC-Ausscheidung} [°C]		
Bi-Ni_1	425,2	426,1	405,7	Bi-Ni_5	519,3	511,8	504,0
	427,3	427,3	409,5		–	514,2	–
Bi-Ni_2	424,0	415,9	409,0	Bi-Ni_5_2	516,6	–	–
	424,9	418,0	414,4		518,7	–	–
Bi-Ni_3	423,4	417,4	409,9	Bi-Ni_6	523,2	516,3	508,8
	428,8	416,2	408,7		525,9	518,7	512,8
Bi-Ni_4	431,5	425,2	417,7				
	436,3	424,6	415,3				

Tabelle 89: Charakteristische Temperaturen der ternären Sn-Bi-Zn-Legierungen aus den DSC-Heizkurven bei 5 °C/min, 10 °C/min und 20 °C/min unter N₂-Atmosphäre

HR [°C/min]	5	10	20	5	10	20	5	10	20
Name	T _{Eut} [°C]			T _{β-Sn} [°C]			T _{Liq} [°C]		
Bi-Zn_1	195,6	195,1	196,5	209,1	212,2	223,2	212,9	215,8	227,4
	191,9	190,7	189,6	206,9	209,9	218,9	214,7	216,3	225,2
Bi-Zn_2	196,5	195,3	194,7	210,8	212,5	216,1	214,6	215,8	220,1
	192,1	190,2	187,7	207,5	209,0	212,0	215,1	215,2	218,0
Bi-Zn_3	195,3	195,1	194,8	210,2	212,3	216,3	213,9	215,8	220,0
	191,7	190,2	188,8	207,2	210,1	213,6	215,1	216,5	218,9
Bi-Zn_4	192,5	191,7	190,8	208,5	209,9	212,1	215,5	217,1	219,9
	185,3	182,5	181,4	204,3	206,7	208,5	217,1	217,5	219,6
Bi-Zn_5	196,4	195,5	194,7	–	–	–	209,5	212,7	216,2
	193,2	190,8	188,7	–	–	–	206,1	208,3	213,5
Bi-Zn_6	191,5	191,3	192,0	–	–	214,6	205,4	211,1	216,6
	188,4	185,0	181,8	–	–	–	203,8	206,5	210,6

Tabelle 90: Charakteristische Temperaturen der ternären Sn-Bi-Zn-Legierungen aus den DSC-Kühlkurven bei 5 °C/min, 10 °C/min und 20 °C/min unter N₂-Atmosphäre

HR [°C/min]	5	10	20	5	10	20	5	10	20
Name	T _{Eut} [°C]			T _{β-Sn} [°C]			T _{Liq} [°C]		
Bi-Zn_1	189,7	184,2	168,9	193,8	190,1	178,9	209,1	206,1	201,4
	189,0	183,4	165,7	193,4	189,2	176,6	209,3	206,0	201,1
Bi-Zn_2	188,7	185,0	177,5	193,3	190,5	184,5	208,2	206,4	202,5
	188,4	184,4	176,7	193,2	189,9	184,0	208,3	206,5	202,4
Bi-Zn_3	189,5	184,5	177,5	193,5	189,8	184,2	209,4	206,7	202,0
	189,6	182,4	167,3	193,5	189,0	177,9	209,7	206,7	201,2
Bi-Zn_4	186,9	182,4	176,5	191,0	187,5	182,3	210,6	207,8	204,0
	186,8	182,3	174,2	190,8	187,1	181,1	210,6	208,0	203,9
Bi-Zn_5	186,6	181,1	172,6	–	–	–	193,7	191,5	187,5
	186,0	180,6	167,8	–	–	–	193,6	191,5	187,0
Bi-Zn_6	185,7	180,3	172,3	–	–	–	193,6	190,8	187,1
	185,5	178,9	171,1	–	–	–	193,6	191,0	186,9

Tabelle 91: Unterkühlung sowie Schmelz- und Erstarrungsintervall der Sn-Bi-Zn-Legierungen berechnet aus den DSC-Kurven bei 5 °C/min, 10 °C/min und 20 °C/min unter N₂

HR [°C/min]	5	10	20	5	10	20	5	10	20
Name	ΔT [°C]			ΔT _{Int, Liq} [°C]			ΔT _{Int, Sol} [°C]		
Bi-Zn_1	3,8	9,7	26,0	17,3	20,7	30,9	19,4	21,9	32,6
	5,4	10,3	24,1	22,8	25,6	35,6	20,3	22,6	35,5
Bi-Zn_2	6,4	9,4	17,6	18,1	20,5	25,4	19,5	21,4	25,0
	6,8	8,7	15,6	23,0	25,0	30,3	19,9	22,1	25,8
Bi-Zn_3	4,5	9,1	18,0	18,6	20,7	25,2	19,9	22,2	24,6
	5,4	9,8	17,7	23,4	26,3	30,1	20,1	24,3	34,0
Bi-Zn_4	4,9	9,3	15,9	23,0	25,4	29,1	23,7	25,4	27,6
	6,5	9,5	15,7	31,8	35,0	38,2	23,8	25,7	29,8
Bi-Zn_5	15,8	21,2	28,7	13,1	17,2	21,5	7,1	10,4	15,0
	12,5	16,8	26,5	12,9	17,5	24,8	7,6	10,9	19,3
Bi-Zn_6	11,8	20,3	29,5	13,9	19,8	24,6	7,9	10,5	14,9
	10,2	15,5	23,7	15,4	21,5	28,8	8,1	12,1	15,9

Tabelle 92: Charakteristische Temperaturen der ternären Sn-Cu-Ni-Legierungen aus den DSC-Heizkurven bei 5 °C/min, 10 °C/min und 20 °C/min unter N₂-Atmosphäre

HR [°C/min]	5	10	20	5	10	20	5	10	20
Name	T _{Eut} [°C]			T _{β-Sn} [°C]			T _{Liq} [°C]		
Cu-Ni_1	226,6	226,5	228,7	–	–	–	239,2	241,8	249,2
	226,2	226,3	228,5	–	–	–	240,8	244,0	251,5
Cu-Ni_2	227,1	228,3	228,2	–	–	–	240,8	243,6	248,7
	226,4	227,9	228,0	–	–	–	241,4	246,3	250,9
Cu-Ni_2_2	–	227,2	–	–	–	–	–	245,7	–
	–	226,0	–	–	–	–	–	248,1	–
Cu-Ni_3	226,5	227,0	227,4	–	–	–	237,8	242,9	248,4
	226,6	226,8	227,3	–	–	–	238,4	242,3	250,1
Cu-Ni_4	226,4	226,3	228,1	–	–	–	238,2	242,3	246,5
	226,9	226,9	226,8	–	–	–	238,8	244,3	246,5
Cu-Ni_5	226,6	226,2	227,7	–	–	–	238,9	241,8	247,0
	226,3	225,8	228,0	–	–	–	240,3	243,6	249,4
Cu-Ni_6	226,6	226,8	229,1	–	–	–	238,5	242,5	249,6
	227,3	226,6	228,8	–	–	–	239,3	241,1	248,6

Tabelle 93: Charakteristische Temperaturen der ternären Sn-Cu-Ni-Legierungen aus den DSC-Kühlkurven bei 5 °C/min, 10 °C/min und 20 °C/min unter N₂-Atmosphäre

HR [°C/min]	5	10	20	5	10	20	5	10	20
Name	T _{Eut} [°C]			T _{β-Sn} [°C]			T _{Liq} [°C]		
Cu-Ni_1	203,4	191,4	182,0	–	–	–	207,0	195,2	187,5
	202,0	192,8	185,3	–	–	–	206,1	196,2	191,9
Cu-Ni_2	193,0	186,6	187,9	–	–	–	195,4	189,3	196,6
	189,0	194,3	182,6	–	–	–	191,1	200,2*	188,4
Cu-Ni_2_2	–	186,1	–	–	–	–	–	193,2	–
	–	186,9	–	–	–	–	–	193,7	–
Cu-Ni_3	187,9	188,0	180,2	–	–	–	189,3	191,6	186,5
	186,2	187,7	181,9	–	–	–	187,6	191,0	189,0
Cu-Ni_4	190,7	186,7	184,6	–	–	–	191,7	189,4	187,2
	188,9	187,1	187,0	–	–	–	190,3	190,0	190,2
Cu-Ni_5	201,8	193,0	183,7	–	–	–	205,1	196,9	187,6
	190,7	194,0	182,8	–	–	–	192,4	197,4	188,9
Cu-Ni_6	191,0	189,4	182,6	–	–	–	192,0	191,0	184,9
	189,4	187,0	182,6	–	–	–	190,1	189,1	185,2

*) Ein abrupter Abfall des Messsignals ist bei erhöhter Temperatur zu verzeichnen.

Tabelle 94: Unterkühlung sowie Schmelz- und Erstarrungsintervall der Sn-Cu-Ni-Legierungen berechnet aus den DSC-Kurven bei 5 °C/min, 10 °C/min und 20 °C/min unter N₂

HR [°C/min]	5	10	20	5	10	20	5	10	20
Name	ΔT [°C]			ΔT _{Int, Liq} [°C]			ΔT _{Int, Sol} [°C]		
Cu-Ni_1	32,2	46,6	61,7	12,6	15,3	20,5	3,6	3,8	5,5
	34,7	47,8	59,6	14,6	17,7	23,0	4,1	3,4	6,6
Cu-Ni_2	45,4	54,3	52,1	13,7	15,3	20,5	2,4	2,7	8,7
	50,3	46,1	62,5	15,0	18,4	22,9	2,1	5,9	5,8
Cu-Ni_2_2	–	52,5	–	–	18,5	–	–	7,1	–
	–	54,4	–	–	22,1	–	–	6,8	–
Cu-Ni_3	48,5	51,3	61,9	11,3	15,9	21,0	1,4	3,6	6,3
	50,8	51,3	61,1	11,8	15,5	22,8	1,4	3,3	7,1
Cu-Ni_4	46,5	52,9	59,3	11,8	16,0	18,4	1,0	2,7	2,6
	48,5	54,3	56,3	11,9	17,4	19,7	1,4	2,9	3,2
Cu-Ni_5	33,8	44,9	59,4	12,3	15,6	19,3	3,3	3,9	3,9
	47,9	46,2	60,5	14,0	17,8	21,4	1,7	3,4	6,1
Cu-Ni_6	46,5	51,5	64,7	11,9	15,7	20,5	1,0	1,6	2,3
	49,2	52,0	63,4	12,0	14,5	19,8	0,7	2,1	2,6

Tabelle 95: Auflösungsende höherschmelzender intermetallischer Phasen der Sn-Cu-Ni-Legierungen aus den DSC-Heizkurven bei 5 °C/min, 10 °C/min und 20 °C/min unter N₂

HR [°C/min]	5	10	20	HR [°C/min]	5	10	20
Name	T _{IMC-Ausscheidung} [°C]			Name	T _{IMC-Ausscheidung} [°C]		
Cu-Ni_1	502,3	521,5	570,7	Cu-Ni_4	511,6	527,2	549,1
	531,1	527,5	535,6		569,8	577,0	581,2
Cu-Ni_2	536,2	526,9	575,5	Cu-Ni_5	527,5	556,3	544,0
	524,5	533,2	536,5		633,1	563,2	582,4
Cu-Ni_2_2	–	546,3	–	Cu-Ni_6	516,7	520,6	540,4
	–	531,3	–		541,0	584,8	584,8
Cu-Ni_3	513,6	530,1	548,1				
	544,8	528,3	579,6				

Tabelle 96: Ausscheidungsstart höherschmelzender intermetallischer Phasen der Sn-Cu-Ni-Legierungen aus den DSC-Kühlkurven bei 5 °C/min, 10 °C/min und 20 °C/min unter N₂

HR [°C/min]	5	10	20	HR [°C/min]	5	10	20
Name	T _{IMC-Ausscheidung} [°C]			Name	T _{IMC-Ausscheidung} [°C]		
Cu-Ni_1	487,6	483,1	473,2	Cu-Ni_4	511,6	527,2	549,1
	488,8	479,5	470,8		569,8	577,0	581,2
Cu-Ni_2	485,2	481,3	472,3	Cu-Ni_4	529,9	524,5	518,2
	484,6	480,7	469,9		529,6	528,4	514,3
Cu-Ni_2_2	–	479,2	–	Cu-Ni_5	596,8	593,2	576,7
	–	478,0	–		596,5	595,0	583,3
Cu-Ni_3	532,8	529,5	523,5	Cu-Ni_6	627,4	613,9	603,7
	507,9	525,6	515,4		624,4	615,4	603,1

Tabelle 97: Charakteristische Temperaturen der ternären Sn-Cu-Zn-Legierungen aus den DSC-Heizkurven bei 5 °C/min, 10 °C/min und 20 °C/min unter N₂-Atmosphäre

HR [°C/min]	5	10	20	5	10	20	5	10	20
Name	T _{Eut} [°C]			T _{β-Sn} [°C]			T _{Liq} [°C]		
Cu-Zn_1	224,7	224,0	223,3	–	–	–	235,9	238,8	242,7
	224,1	222,7	220,9	–	–	–	234,4	236,4	239,4
Cu-Zn_2	224,6	223,8	222,8	–	–	–	235,6	238,8	241,9
	223,8	222,6	221,4	–	–	–	234,6	236,6	239,8
Cu-Zn_3	224,6	224,0	223,1	–	–	–	236,3	239,1	243,2
	223,8	222,9	221,3	–	–	–	235,2	236,9	241,1
Cu-Zn_4	224,6	223,5	224,1	–	–	–	236,5	238,2	247,3
	224,1	222,9	222,1	–	–	–	233,6	236,0	244,3
Cu-Zn_5	198,5	197,5	197,5	211,6	210,8	211,0	233,1	235,2	238,3
	196,7	196,3	194,9	205,7	207,5	207,7	228,1	229,2	231,2
	–	–	–	216,7	219,2	224,6	–	–	–
Cu-Zn_6	224,8	223,9	223,5	–	–	–	236,1	238,0	243,4
	223,9	222,6	220,9	–	–	–	233,6	234,9	237,7

Tabelle 98: Charakteristische Temperaturen der ternären Sn-Cu-Zn-Legierungen aus den DSC-Kühlkurven bei 5 °C/min, 10 °C/min und 20 °C/min unter N₂-Atmosphäre

HR [°C/min]	5	10	20	5	10	20	5	10	20
Name	T _{Eut} [°C]			T _{β-Sn} [°C]			T _{Liq} [°C]		
Cu-Zn_1	213,1	208,1	199,9	–	–	–	221,1	218,8	215,4
	212,6	207,2	199,0	–	–	–	221,0	218,7	214,9
Cu-Zn_2	213,4	207,9	199,7	–	–	–	221,3	218,7	214,9
	213,0	207,1	197,9	–	–	–	221,5	218,6	214,6
Cu-Zn_3	212,7	207,4	199,1	–	–	–	221,2	218,7	214,5
	211,9	206,4	196,8	–	–	–	221,0	218,5	214,2
Cu-Zn_4	213,7	208,1	194,5	–	–	–	221,2	218,6	214,1
	213,5	206,9	193,8	–	–	–	221,0	218,4	213,8
Cu-Zn_5	193,3	190,0	184,3	196,3	193,8	188,7	220,1	217,5	213,8
	193,2	189,8	183,8	196,1	193,4	188,1	220,3	217,6	213,7
Cu-Zn_6	214,1	209,5	201,5	–	–	–	221,2	218,7	214,9
	213,9	208,6	200,8	–	–	–	221,2	219,1	215,0

Tabelle 99: Unterkühlung sowie Schmelz- und Erstarrungsintervall der Sn-Cu-Zn-Legierungen berechnet aus den DSC-Kurven bei 5 °C/min, 10 °C/min und 20 °C/min unter N₂

HR [°C/min]	5	10	20	5	10	20	5	10	20
Name	ΔT [°C]			ΔT _{Int, Liq} [°C]			ΔT _{Int, Sol} [°C]		
Cu-Zn_1	14,8	20,0	27,3	11,2	14,8	19,4	8,0	10,7	15,5
	13,4	17,7	24,5	10,3	13,7	18,5	8,4	11,5	15,9
Cu-Zn_2	14,3	20,1	27,0	11,0	15,0	19,1	7,9	10,8	15,2
	13,1	18,0	25,2	10,8	14,0	18,4	8,5	11,5	16,7
Cu-Zn_3	15,1	20,4	28,7	11,7	15,1	20,1	8,5	11,3	15,4
	14,2	18,4	26,9	11,4	14,0	19,8	9,1	12,1	17,4
Cu-Zn_4	15,3	19,6	33,2	11,9	14,7	23,2	7,5	10,5	19,6
	12,6	17,6	30,5	9,5	13,1	22,2	7,5	11,5	20,0
Cu-Zn_5	13,0	17,7	24,5	34,6	37,7	40,8	26,8	27,5	29,5
	7,8	11,6	17,5	31,4	32,9	36,3	27,1	27,8	29,9
Cu-Zn_6	14,9	19,3	28,5	11,3	14,1	19,9	7,1	9,2	13,4
	12,4	15,8	22,7	9,7	12,3	16,8	7,3	10,5	14,2

Tabelle 100: Ausscheidungsstart höherschmelzender IMCs der Sn-Cu-Zn-Legierungen beim Kühlen

HR [°C/min]	5	10	20	HR [°C/min]	5	10	20
Name	T _{IMC-Ausscheidung} [°C]			Name	T _{IMC-Ausscheidung} [°C]		
Cu-Zn_1	397,3	394,9	391,0	Cu-Zn_4	427,3	421,9	419,5
	394,0	392,8	388,0		424,6	420,4	413,8
Cu-Zn_2	400,0	396,1	390,1	Cu-Zn_5	445,9	442,3	438,7
	394,9	392,5	388,9		443,2	440,5	437,8
Cu-Zn_3	400,9	397,6	391,0	Cu-Zn_6	482,2	483,1	476,8
	397,0	395,8	386,2		481,6	479,8	473,8

Tabelle 101: Charakteristische Temperaturen der ternären Sn-Ni-Zn-Legierungen aus den DSC-Heizkurven bei 5 °C/min, 10 °C/min und 20 °C/min unter N₂-Atmosphäre

HR [°C/min]	5	10	20	5	10	20	5	10	20
Name	T _{Eut} [°C]			T _{β-Sn} [°C]			T _{Liq} [°C]		
Ni-Zn_1	197,9	199,4	199,6	209,6	215,4	217,9	230,4	234,2	235,1
	197,0	198,2	197,5	211,3	214,5	215,8	219,6	222,8	223,9
Ni-Zn_2	198,1	197,9	200,6	209,6	213,5	222,5	230,6	232,0	240,5
	197,5	196,8	198,1	211,3	214,0	216,9	220,7	221,9	226,8
Ni-Zn_3	198,0	198,1	200,8	211,8	216,7	223,2	229,1	231,7	238,4
	197,6	196,6	198,8	212,5	214,9	219,6	219,8	221,0	228,0
Ni-Zn_4	198,3	198,3	200,4	224,9	217,1	223,2	232,2	232,7	239,9
	197,4	196,9	198,2	211,1	213,3	217,3	225,0	224,7	229,6
Ni-Zn_5	198,3	198,3	200,3	213,9	214,7	222,0	216,9	221,0	227,2
	197,2	196,9	198,7	211,0	213,4	218,8	212,8	215,9	221,4
Ni-Zn_6	198,5	198,1	201,0	211,5	217,8	222,7	232,6	229,0	238,6
	197,5	197,3	198,7	212,9	213,8	220,0	216,1	217,8	225,0

Tabelle 102: Charakteristische Temperaturen der ternären Sn-Ni-Zn-Legierungen aus den DSC-Kühlkurven bei 5 °C/min, 10 °C/min und 20 °C/min unter N₂-Atmosphäre

HR [°C/min]	5	10	20	5	10	20	5	10	20
Name	T _{Eut} [°C]			T _{β-Sn} [°C]			T _{Liq} [°C]		
Ni-Zn_1	190,8	187,6	182,3	194,9	192,7	187,6	214,4	214,1	210,4
	189,4	187,5	181,3	194,6	192,4	187,0	214,4	214,9	210,5
Ni-Zn_2	190,1	185,8	179,6	194,4	190,7	186,1	214,8	212,1	209,7
	189,2	184,2	178,7	193,8	190,4	185,5	214,9	212,3	210,1
Ni-Zn_3	189,2	184,8	177,2	194,3	190,6	184,4	213,3	211,1	208,8
	188,2	183,1	175,9	194,2	189,6	183,5	213,4	210,9	209,9
Ni-Zn_4	190,3	187,0	179,8	194,3	191,3	185,6	217,3	214,7	210,8
	189,4	185,4	178,9	194,1	190,7	185,0	217,1	214,6	210,7
Ni-Zn_5	185,6	181,0	174,8	192,9	189,5	184,6	202,6	201,1	199,6
	184,3	177,6	173,0	192,2	187,6	183,7	204,1	201,7	200,2
Ni-Zn_6	187,7	183,3	174,9	193,7	190,2	183,6	209,1	206,3	204,1
	186,4	181,9	172,9	193,0	189,3	182,5	208,2	206,5	205,2

Tabelle 103: Unterkühlung sowie Schmelz- und Erstarrungsintervall der Sn-Ni-Zn-Legierungen berechnet aus den DSC-Kurven bei 5 °C/min, 10 °C/min und 20 °C/min unter N₂

HR [°C/min]	5	10	20	5	10	20	5	10	20
Name	ΔT [°C]			$\Delta T_{\text{Int, Liq}}$ [°C]			$\Delta T_{\text{Int, Sol}}$ [°C]		
Ni-Zn_1	16,0	20,1	24,7	32,5	34,8	35,5	23,6	26,5	28,1
	5,2	7,9	13,4	22,6	24,6	26,4	25,0	27,4	29,2
Ni-Zn_2	15,8	19,9	30,8	32,5	34,1	39,9	24,7	26,3	30,1
	5,8	9,6	16,7	23,2	25,1	28,7	25,7	28,1	31,4
Ni-Zn_3	15,8	20,6	29,6	31,1	33,6	37,6	24,1	26,3	31,7
	6,4	10,1	18,1	22,2	24,4	29,2	25,2	27,8	34,1
Ni-Zn_4	14,9	18,0	29,1	33,9	34,4	39,5	27,0	27,7	31,0
	7,9	10,1	18,9	27,6	27,8	31,4	27,7	29,2	31,8
Ni-Zn_5	14,3	19,9	27,6	18,6	22,7	26,9	17,0	20,1	24,9
	8,7	14,2	21,2	15,6	19,0	22,7	19,8	24,1	27,3
Ni-Zn_6	23,5	22,7	34,5	34,1	30,9	37,6	21,4	23,0	29,3
	7,9	11,3	19,8	18,6	20,5	26,3	21,8	24,6	32,4

Tabelle 104: Ausscheidungsstart höherschmelzender intermetallischer Phasen der Sn-Ni-Zn-Legierungen aus den DSC-Kühlkurven bei 5 °C/min, 10 °C/min und 20 °C/min unter N₂

HR [°C/min]	5	10	20	5	10	20
Name	$T_{\text{IMC-Ausscheidung1}}$ [°C]			$T_{\text{IMC-Ausscheidung2}}$ [°C]		
Ni-Zn_1	243,2	237,2	238,1	424,9	424,0	415,6
	244,4	237,8	236,9	422,5	424,3	411,4
Ni-Zn_2	240,5	237,2	234,2	424,0	422,2	411,7
	239,3	237,8	229,1	421,0	420,1	409,3
Ni-Zn_3	254,6	252,5	243,2	433,9	431,8	424,9
	251,9	250,1	244,1	431,8	432,7	417,7
Ni-Zn_4	–	–	–	515,2	506,8	503,2
	–	–	–	515,8	505,3	492,7
Ni-Zn_5	357,7	356,2	346,6	430,3	421,0	409,3
	358,3	355,0	343,6	425,5	416,8	404,5
Ni-Zn_6	358,9	350,2	343,0	505,6	503,8	487,9
	358,6	346,0	340,9	502,6	494,2	487,3

12 Anhang C

In Abbildung 97 bis Abbildung 106 sind die gemessenen DSC-Temperaturen in Abhängigkeit von der Konzentration der beiden Hauptlegierungselemente aufgetragen.

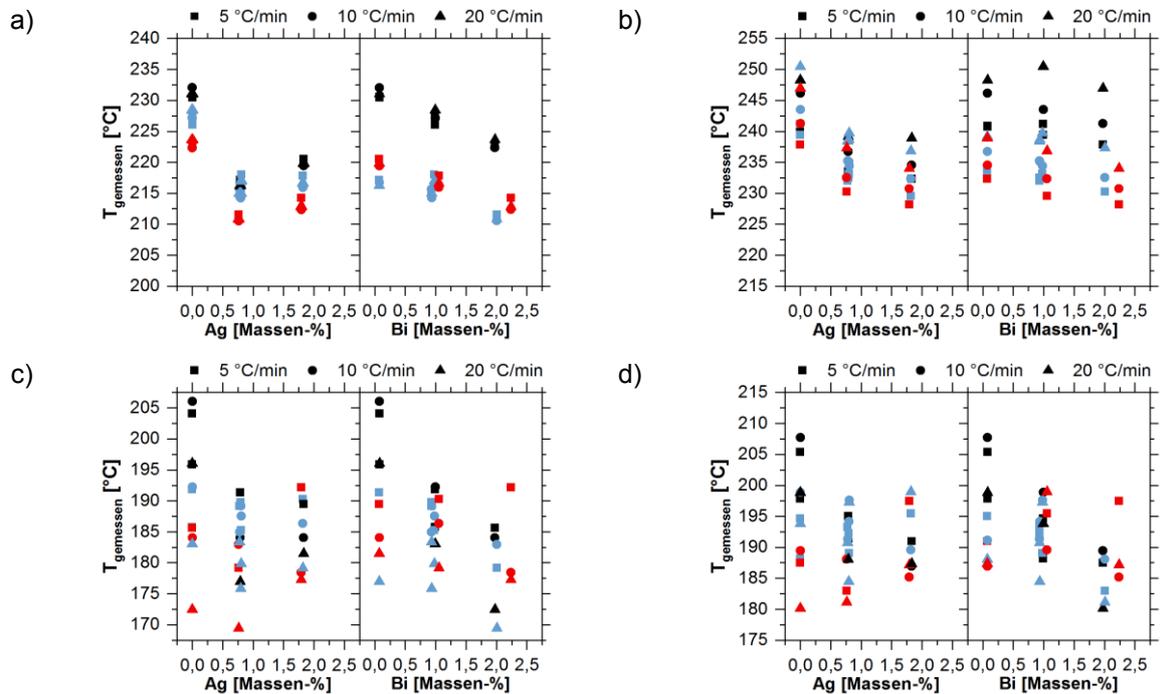


Abbildung 97: Messwertverteilung der DSC-Temperaturen im ersten Versuchszyklus in Abhängigkeit von den Ag- und Bi-Konzentrationen; a) T_{Sol} beim Heizen, b) T_{Liq} beim Heizen, c) T_{Sol} beim Kühlen und d) T_{Liq} beim Kühlen; schwarz) geringer Gehalt des anderen Legierungselements, blau) mittlerer Anteil von ω_Y und rot) hohe Konzentration des Additivpartners

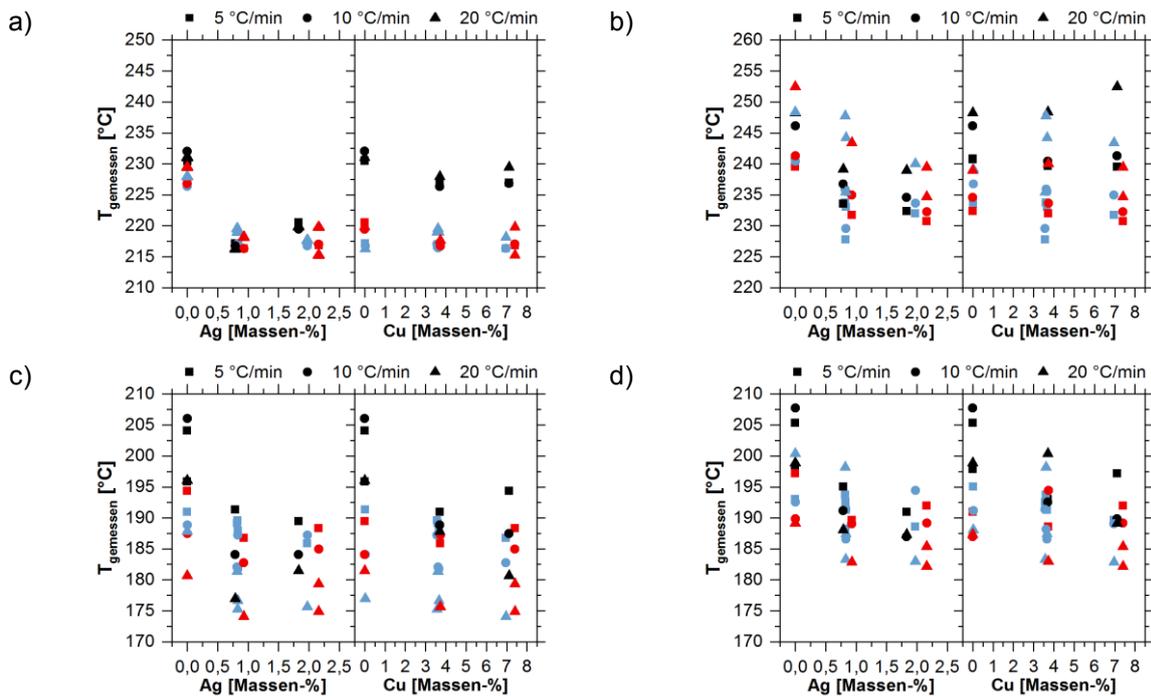


Abbildung 98: Messwertverteilung der DSC-Temperaturen im ersten Versuchszyklus in Abhängigkeit von den Ag- und Cu-Konzentrationen; a) T_{Sol} beim Heizen, b) T_{Liq} beim Heizen, c) T_{Sol} beim Kühlen und d) T_{Liq} beim Kühlen; schwarz) zweites Hauptlegierungselement nicht vorhanden, blau) mittlerer Anteil von ω_Y und rot) hohe Konzentration des Additivpartners

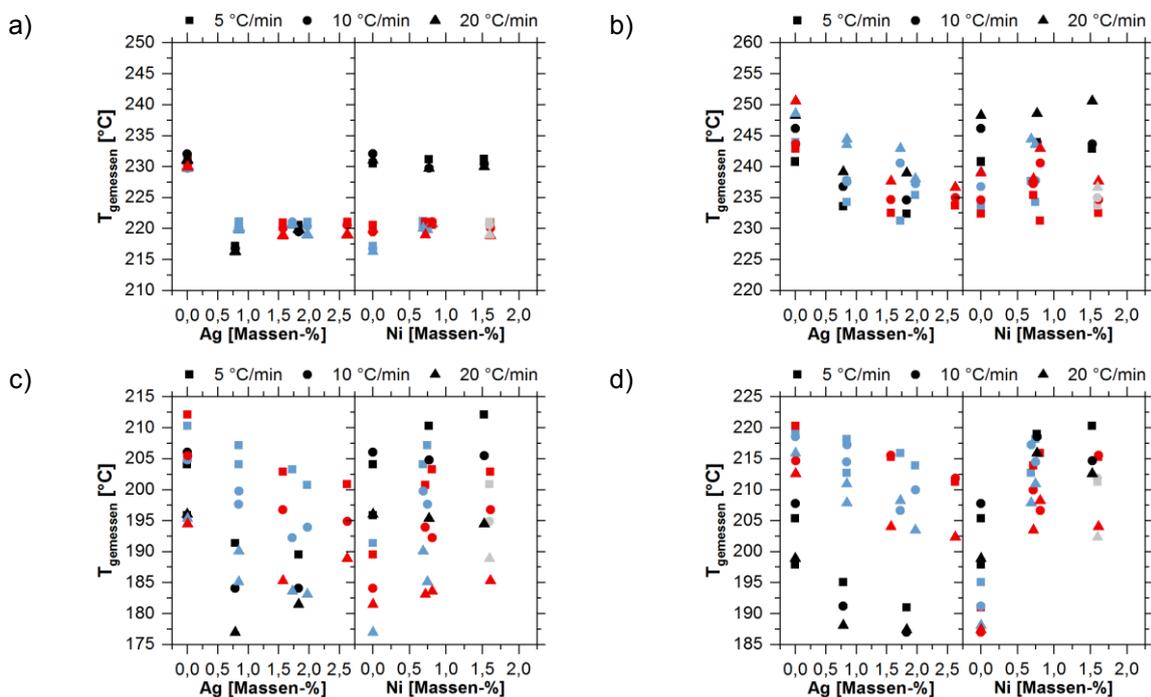


Abbildung 99: Messwertverteilung der DSC-Temperaturen im ersten Versuchszyklus in Abhängigkeit von den Ag- und Ni-Konzentrationen; a) T_{Sol} beim Heizen, b) T_{Liq} beim Heizen, c) T_{Sol} beim Kühlen und d) T_{Liq} beim Kühlen; schwarz) zweites Hauptlegierungselement nicht vorhanden, blau) mittlerer Anteil von ω_Y und rot) hohe Konzentration des Additivpartners

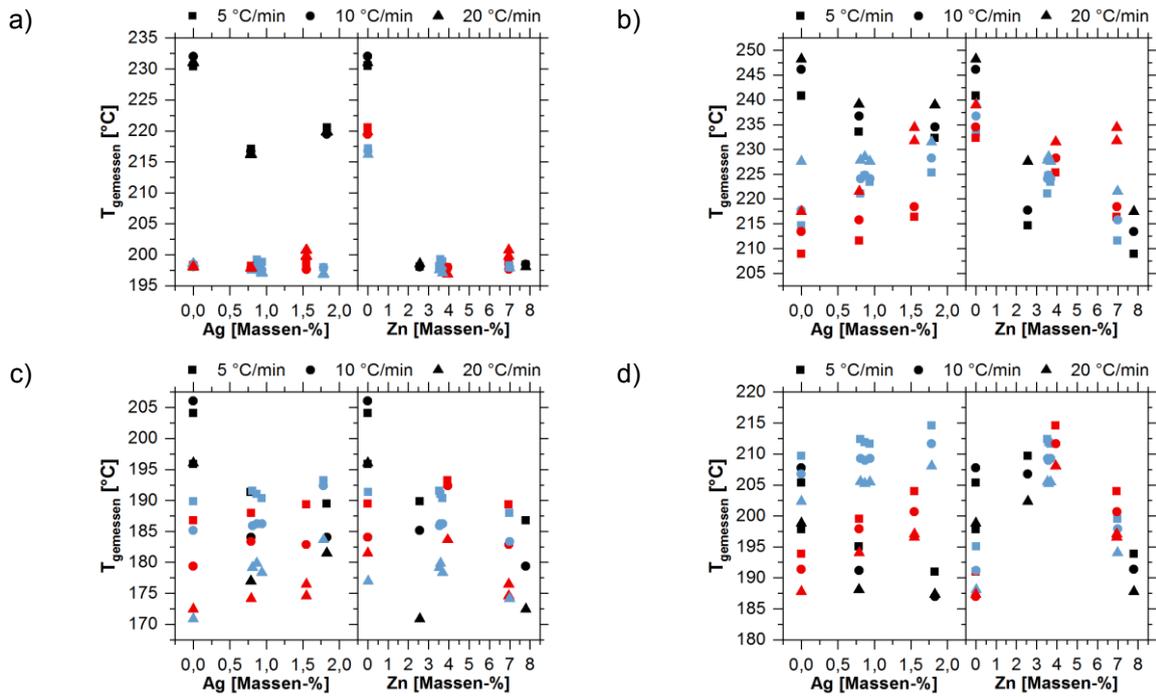


Abbildung 100: Messwertverteilung der DSC-Temperaturen im ersten Versuchszyklus in Abhängigkeit von den Ag- und Zn-Konzentrationen; a) T_{Sol} beim Heizen, b) T_{Liq} beim Heizen*, c) T_{Sol} beim Kühlen und d) T_{Liq} beim Kühlen; schwarz) zweites Hauptlegierungselement nicht vorhanden, blau) mittlerer Anteil von ω_Y und rot) hohe Konzentration des Additivpartners; *) abweichende Skalierung

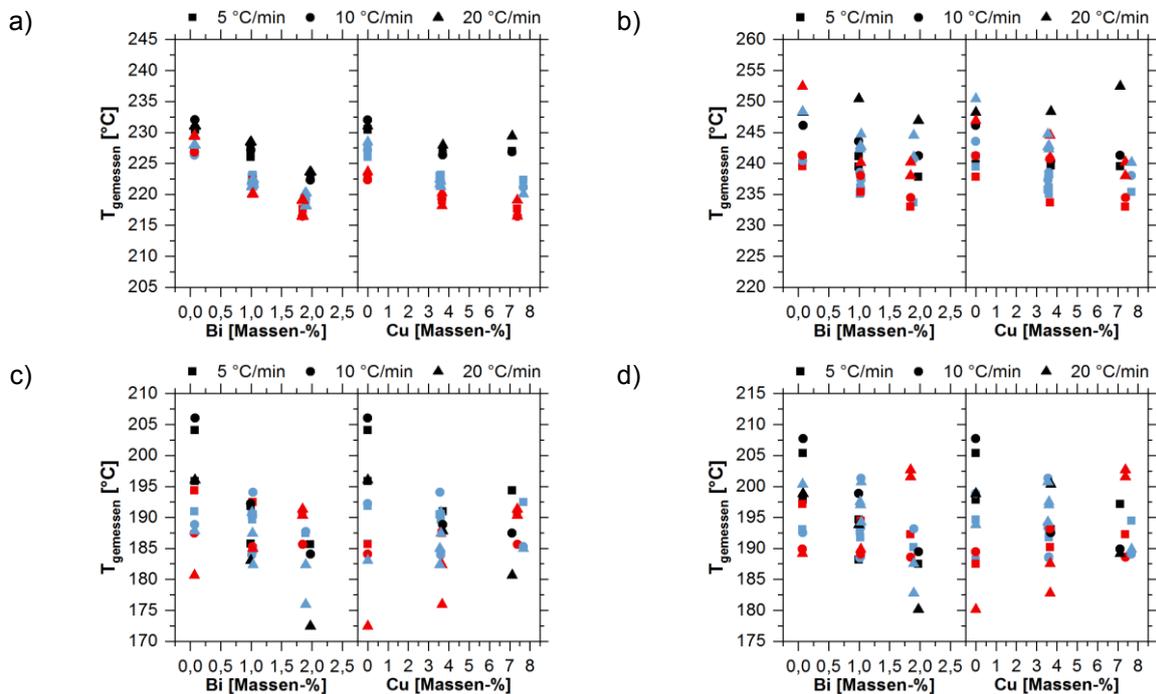


Abbildung 101: Messwertverteilung der DSC-Temperaturen im ersten Versuchszyklus in Abhängigkeit von den Bi- und Cu-Konzentrationen; a) T_{Sol} beim Heizen, b) T_{Liq} beim Heizen, c) T_{Sol} beim Kühlen und d) T_{Liq} beim Kühlen; schwarz) zweites Hauptlegierungselement nicht vorhanden, blau) mittlerer Anteil von ω_Y und rot) hohe Konzentration des Additivpartners

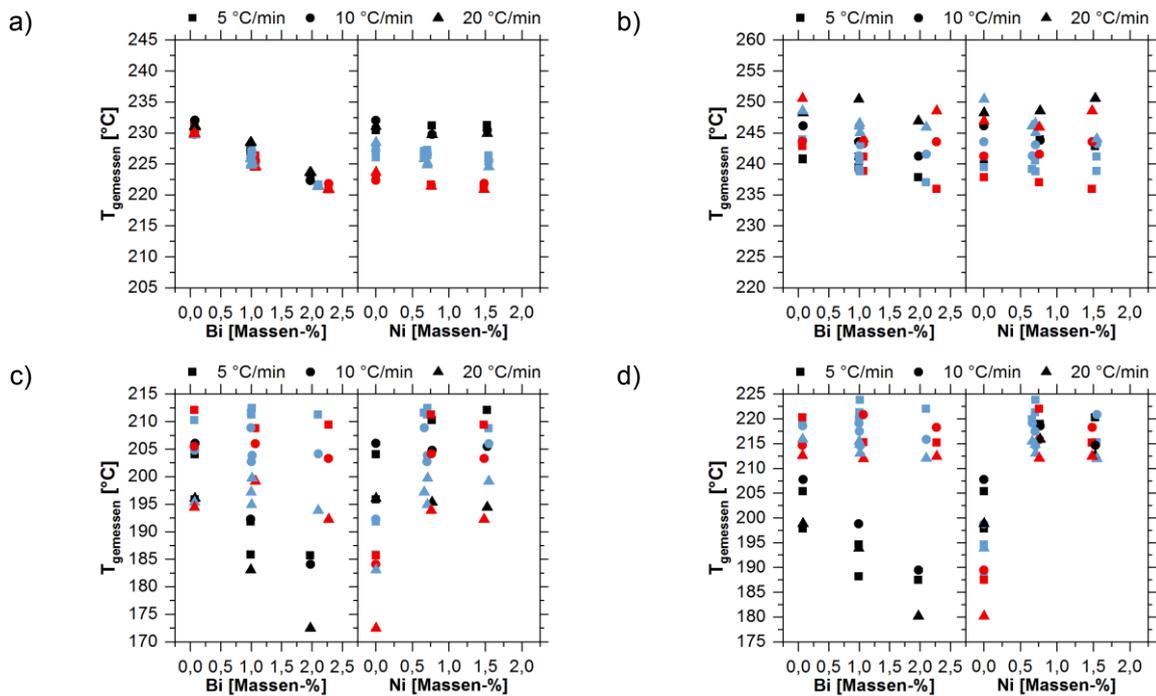


Abbildung 102: Messwertverteilung der DSC-Temperaturen im ersten Versuchszyklus in Abhängigkeit von den Bi- und Ni-Konzentrationen; a) T_{Sol} beim Heizen, b) T_{Liq} beim Heizen, c) T_{Sol} beim Kühlen* und d) T_{Liq} beim Kühlen*; schwarz) zweites Hauptlegierungselement nicht vorhanden, blau) mittlerer Anteil von ω_Y und rot) hohe Konzentration des Additivpartners; *) abweichende Skalierung

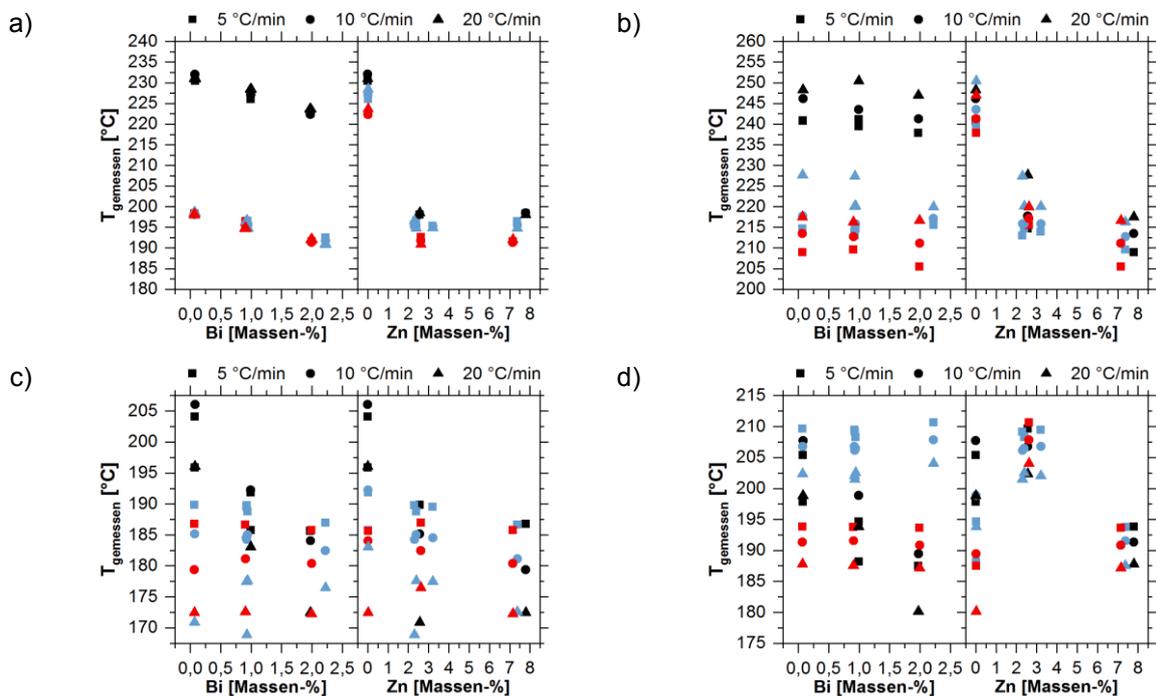


Abbildung 103: Messwertverteilung der DSC-Temperaturen im ersten Versuchszyklus in Abhängigkeit von den Bi- und Zn-Konzentrationen; a) T_{Sol} beim Heizen*, b) T_{Liq} beim Heizen*, c) T_{Sol} beim Kühlen und d) T_{Liq} beim Kühlen; schwarz) zweites Hauptlegierungselement nicht vorhanden, blau) mittlerer Anteil von ω_Y und rot) hohe Konzentration des Additivpartners; *) abweichende Skalierung

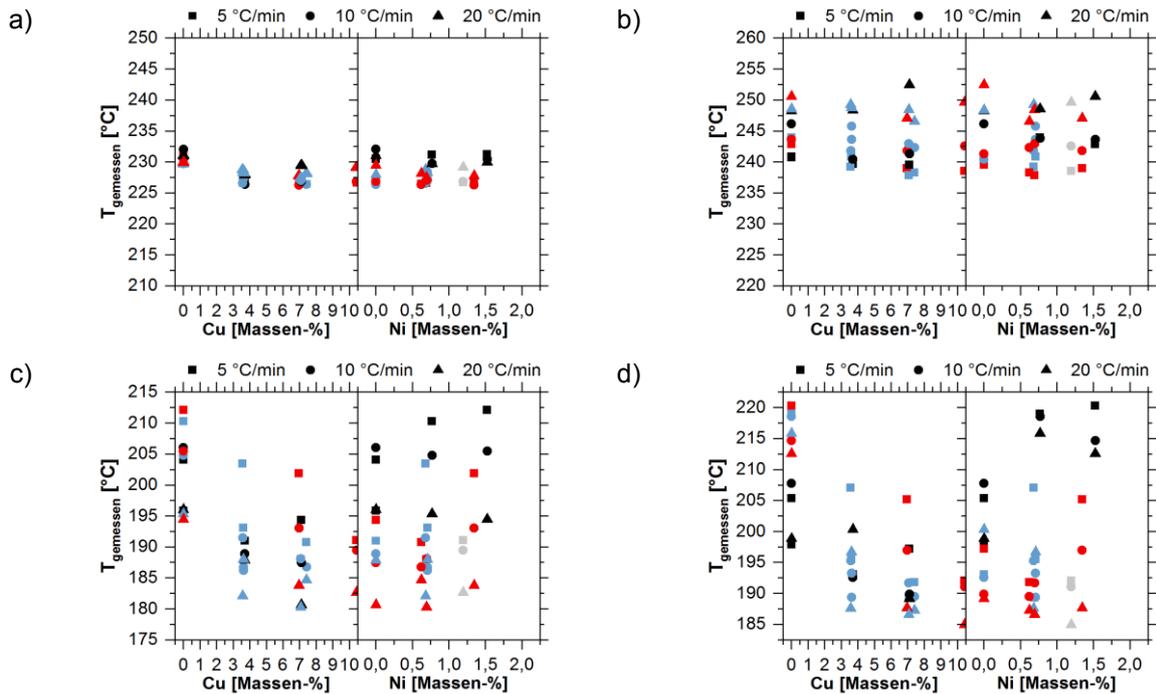


Abbildung 104: Messwertverteilung der DSC-Temperaturen im ersten Versuchszyklus in Abhängigkeit von den Cu- und Ni-Konzentrationen; a) T_{Sol} beim Heizen, b) T_{Liq} beim Heizen, c) T_{Sol} beim Kühlen und d) T_{Liq} beim Kühlen; schwarz) zweites Hauptlegierungselement nicht vorhanden, blau) mittlerer Anteil von ω_{Y} , rot) hohe Konzentration des Additivpartners sowie grau) oberhalb des gewählten Additivbereichs

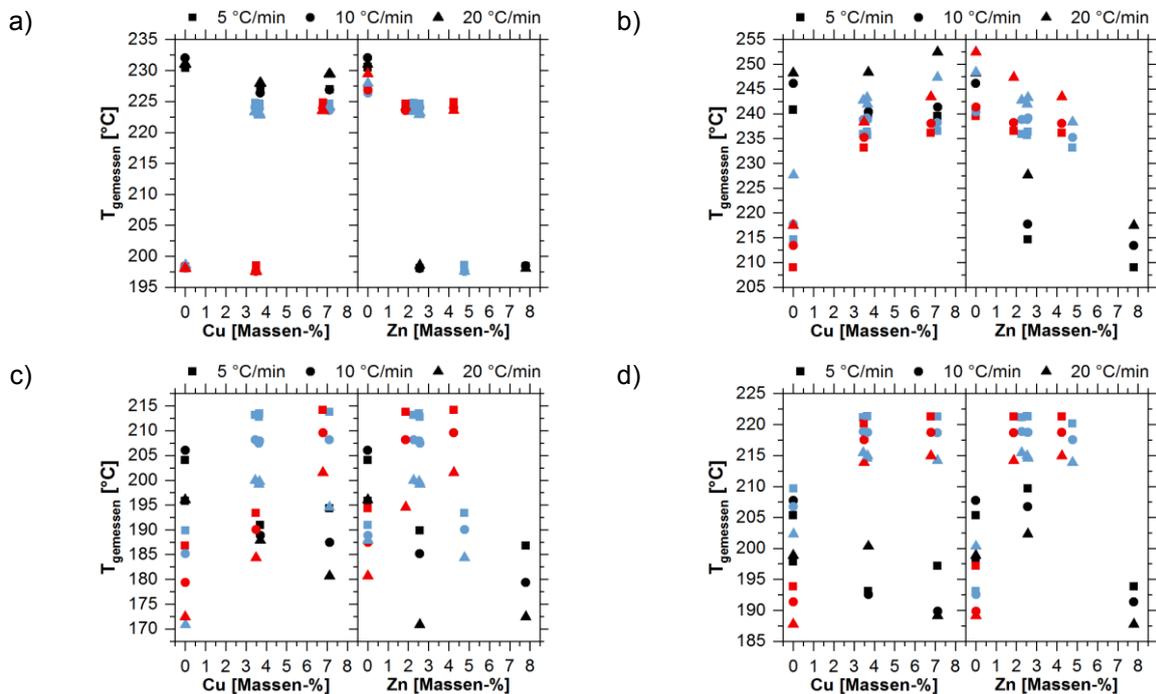


Abbildung 105: Messwertverteilung der DSC-Temperaturen im ersten Versuchszyklus in Abhängigkeit von den Cu- und Zn-Konzentrationen; a) T_{Sol} beim Heizen, b) T_{Liq} beim Heizen*, c) T_{Sol} beim Kühlen* und d) T_{Liq} beim Kühlen; schwarz) zweites Hauptlegierungselement nicht vorhanden, blau) mittlerer Anteil von ω_{Y} und rot) hohe Konzentration des Additivpartners; *) abweichende Skalierung

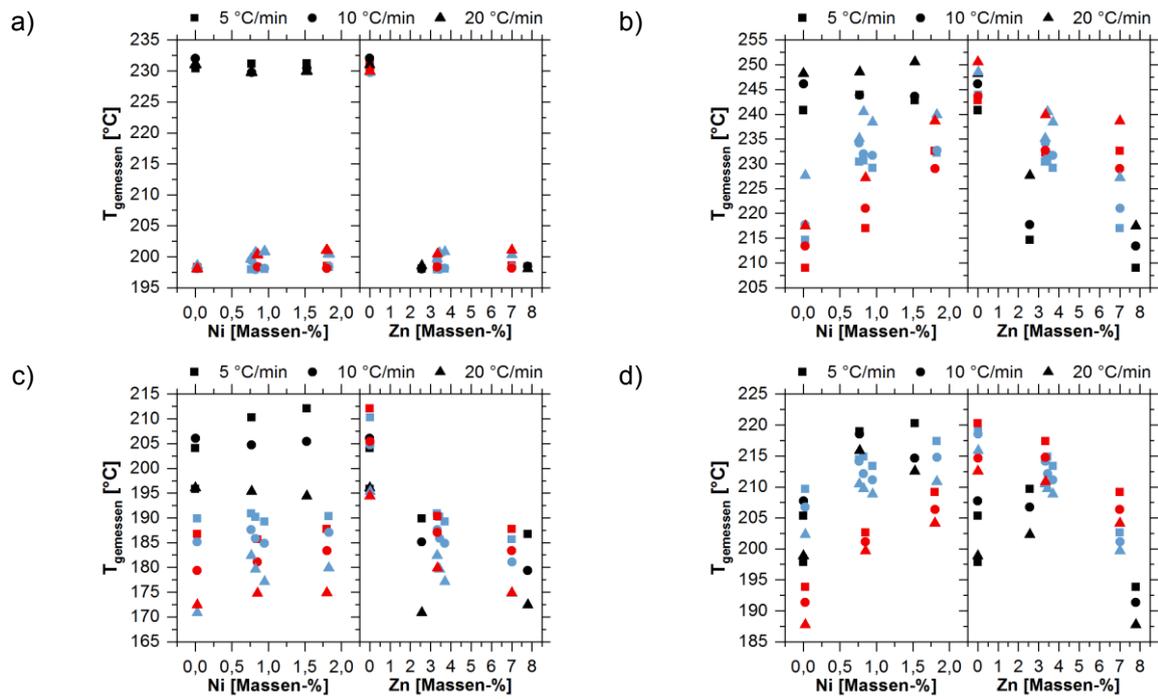


Abbildung 106: Messwertverteilung der DSC-Temperaturen im ersten Versuchszyklus in Abhängigkeit von den Ni- und Zn-Konzentrationen; a) T_{Sol} beim Heizen, b) T_{Liq} beim Heizen*, c) T_{Sol} beim Kühlen* und d) T_{Liq} beim Kühlen; schwarz) zweites Hauptlegierungselement nicht vorhanden, blau) mittlerer Anteil von ω_Y und rot) hohe Konzentration des Additivpartners; *) abweichende Skalierung

13 Anhang D

Die Ergebnisse der ausgewählter REM/EDX-Analysen sind für die binären und ternären Legierungen in Tabelle 105 bis Tabelle 155 jeweils separat aufgelistet.

Tabelle 105: Ausgewählte Spektren der REM/EDX-Analyse an Sn_{0,1}Bi

Grund	Einheit	Gehalt an Element X								
		Ag	Bi	Cu	Ni	Zn	Sn	Si	C	O
Spektrum 954	Massen-%	–	–	–	–	–	100,0	–	–	–
	Atom-%	–	–	–	–	–	100,0	–	–	–
Spektrum 955	Massen-%	–	–	–	–	–	100,0	–	–	–
	Atom-%	–	–	–	–	–	100,0	–	–	–
Spektrum 956	Massen-%	–	–	–	–	–	100,0	–	–	–
	Atom-%	–	–	–	–	–	100,0	–	–	–
Spektrum 957	Massen-%	–	–	–	0,5	–	99,5	–	–	–
	Atom-%	–	–	–	0,9	–	99,1	–	–	–
Spektrum 961	Massen-%	–	–	1,9	1,4	–	96,4	–	–	–
	Atom-%	–	–	3,5	2,8	–	93,7	–	–	–
Spektrum 963	Massen-%	–	–	4,2	1,5	–	94,3	–	–	–
	Atom-%	–	–	7,4	2,9	–	89,7	–	–	–
Spektrum 972	Massen-%	–	–	–	–	–	100,0	–	–	–
	Atom-%	–	–	–	–	–	100,0	–	–	–

Tabelle 106: Ausgewählte Spektren der REM/EDX-Analyse an Sn_{0,8}Ag_{0,1}Bi

Ag_1	Einheit	Gehalt an Element X								
		Ag	Bi	Cu	Ni	Zn	Sn	Si	C	O
Spektrum 1252	Massen-%	51,1	–	–	–	–	48,9	–	–	–
	Atom-%	53,5	–	–	–	–	46,5	–	–	–
Spektrum 1253	Massen-%	–	–	–	–	–	100,0	–	–	–
	Atom-%	–	–	–	–	–	100,0	–	–	–
Spektrum 1254	Massen-%	–	–	–	–	–	100,0	–	–	–
	Atom-%	–	–	–	–	–	100,0	–	–	–
Spektrum 1255	Massen-%	45,3	–	–	–	–	51,7	–	–	3,0
	Atom-%	40,3	–	–	–	–	41,8	–	–	17,8
Spektrum 1256	Massen-%	59,2	–	–	–	–	38,8	–	–	2,0
	Atom-%	54,8	–	–	–	–	32,6	–	–	12,7
Spektrum 1259	Massen-%	4,8	–	14,2	0,9	–	80,1	–	–	–
	Atom-%	4,6	–	23,3	1,6	–	70,5	–	–	–
Summenspektrum	Massen-%	–	–	–	–	–	99,3	0,7	–	–
	Atom-%	–	–	–	–	–	97,1	2,9	–	–

Tabelle 107: Ausgewählte Spektren der REM/EDX-Analyse an Sn_{1,8}Ag_{0,1}Bi

Ag_2	Einheit	Gehalt an Element X								
		Ag	Bi	Cu	Ni	Zn	Sn	Si	C	O
Spektrum 821	Massen-%	–	–	–	–	–	100,0	–	–	–
	Atom-%	–	–	–	–	–	100,0	–	–	–
Spektrum 822	Massen-%	–	–	–	–	–	100,0	–	–	–
	Atom-%	–	–	–	–	–	100,0	–	–	–
Spektrum 823	Massen-%	69,2	–	–	–	–	29,1	–	–	1,7
	Atom-%	64,7	–	–	–	–	24,7	–	–	10,6
Spektrum 824	Massen-%	57,3	–	–	–	–	40,1	–	–	2,6
	Atom-%	51,5	–	–	–	–	32,8	–	–	15,7
Spektrum 830	Massen-%	54,8	–	–	–	–	45,2	–	–	–
	Atom-%	57,2	–	–	–	–	42,8	–	–	–
Summenspektrum	Massen-%	2,3	–	–	–	–	97,7	–	–	–
	Atom-%	2,6	–	–	–	–	97,4	–	–	–

Tabelle 108: Ausgewählte Spektren der REM/EDX-Analyse an Sn_{1,0}Bi

Bi_1	Einheit	Gehalt an Element X								
		Ag	Bi	Cu	Ni	Zn	Sn	Si	C	O
Spektrum 1140	Massen-%	–	1,1	–	–	–	98,9	–	–	–
	Atom-%	–	0,6	–	–	–	99,4	–	–	–
Spektrum 1141	Massen-%	–	1,0	–	–	–	99,1	–	–	–
	Atom-%	–	0,5	–	–	–	99,5	–	–	–
Spektrum 1142	Massen-%	–	1,1	–	–	–	98,9	–	–	–
	Atom-%	–	0,6	–	–	–	99,4	–	–	–
Spektrum 1143	Massen-%	–	1,2	–	–	–	98,8	–	–	–
	Atom-%	–	0,7	–	–	–	99,3	–	–	–
Spektrum 1144	Massen-%	–	1,2	–	–	–	98,8	–	–	–
	Atom-%	–	0,7	–	–	–	99,3	–	–	–
Spektrum 1145	Massen-%	–	1,2	–	–	–	98,8	–	–	–
	Atom-%	–	0,7	–	–	–	99,3	–	–	–

Tabelle 109: Ausgewählte Spektren der REM/EDX-Analyse an Sn₂O₃Bi

Bi_2	Einheit	Gehalt an Element X								
		Ag	Bi	Cu	Ni	Zn	Sn	Si	C	O
Spektrum 1004	Massen-%	–	1,8	–	–	–	97,9	0,2	–	–
	Atom-%	–	1,0	–	–	–	98,0	0,9	–	–
Spektrum 1005	Massen-%	–	2,0	–	–	–	97,8	0,2	–	–
	Atom-%	–	1,1	–	–	–	97,8	1,0	–	–
Spektrum 1006	Massen-%	–	1,3	–	–	–	58,5	27,2	13,0	–
	Atom-%	–	0,3	–	–	–	19,3	38,1	42,4	–
Spektrum 1009	Massen-%	–	2,0	–	–	–	98,0	–	–	–
	Atom-%	–	1,1	–	–	–	98,9	–	–	–
Spektrum 1010	Massen-%	–	1,9	–	–	–	98,1	–	–	–
	Atom-%	–	1,1	–	–	–	98,9	–	–	–

Tabelle 110: Ausgewählte Spektren der REM/EDX-Analyse an Sn_{3,7}Cu_{0,1}Bi

Cu_1	Einheit	Gehalt an Element X								
		Ag	Bi	Cu	Ni	Zn	Sn	Si	C	O
Spektrum 1564	Massen-%	–	–	36,2	–	–	63,8	–	–	–
	Atom-%	–	–	51,5	–	–	48,5	–	–	–
Spektrum 1565	Massen-%	–	–	35,2	–	–	64,8	–	–	–
	Atom-%	–	–	50,4	–	–	49,6	–	–	–
Spektrum 1569	Massen-%	–	–	3,4	–	–	96,6	–	–	–
	Atom-%	–	–	6,2	–	–	93,8	–	–	–
Spektrum 1570	Massen-%	–	–	5,4	–	–	94,6	–	–	–
	Atom-%	–	–	9,6	–	–	90,4	–	–	–
Spektrum 1571	Massen-%	–	–	9,2	–	–	90,8	–	–	–
	Atom-%	–	–	15,9	–	–	84,1	–	–	–
Spektrum 1572	Massen-%	–	–	–	–	–	100,0	–	–	–
	Atom-%	–	–	–	–	–	100,0	–	–	–
Spektrum 1573	Massen-%	–	–	–	–	–	100,0	–	–	–
	Atom-%	–	–	–	–	–	100,0	–	–	–
Summenspektrum	Massen-%	–	–	5,7	0,2	–	93,6	0,5	–	–
	Atom-%	–	–	9,9	0,5	–	87,6	2,0	–	–

Tabelle 111: Ausgewählte Spektren der REM/EDX-Analyse an Sn_{7,1}Cu_{0,1}Bi

Cu_2	Einheit	Gehalt an Element X								
		Ag	Bi	Cu	Ni	Zn	Sn	Si	C	O
Spektrum 341	Massen-%	–	–	2,9	–	–	97,1	–	–	–
	Atom-%	–	–	5,3	–	–	94,7	–	–	–
Spektrum 342	Massen-%	–	–	37,0	–	–	63,0	–	–	–
	Atom-%	–	–	52,3	–	–	47,7	–	–	–
Spektrum 343	Massen-%	–	–	8,1	–	–	91,9	–	–	–
	Atom-%	–	–	14,1	–	–	85,9	–	–	–
Spektrum 346	Massen-%	–	–	17,2	–	–	82,8	–	–	–
	Atom-%	–	–	28,0	–	–	72,0	–	–	–
Spektrum 349	Massen-%	–	–	36,3	–	–	63,7	–	–	–
	Atom-%	–	–	51,6	–	–	48,4	–	–	–
Spektrum 350	Massen-%	–	–	34,3	–	–	65,7	–	–	–
	Atom-%	–	–	49,4	–	–	50,6	–	–	–
Summenspektrum	Massen-%	–	–	10,1	0,3	–	89,6	–	–	–
	Atom-%	–	–	17,3	0,5	–	82,1	–	–	–

Tabelle 112: Ausgewählte Spektren der REM/EDX-Analyse an Sn_{0,8}Ni_{0,1}Bi

Ni_1	Einheit	Gehalt an Element X								
		Ag	Bi	Cu	Ni	Zn	Sn	Si	C	O
Spektrum 322	Massen-%	–	–	–	–	–	100,0	–	–	–
	Atom-%	–	–	–	–	–	100,0	–	–	–
Spektrum 323	Massen-%	–	–	–	22,7	–	77,3	–	–	–
	Atom-%	–	–	–	37,2	–	62,8	–	–	–
Spektrum 324	Massen-%	–	–	–	21,0	–	78,9	–	–	–
	Atom-%	–	–	–	35,0	–	65,0	–	–	–
Spektrum 326	Massen-%	–	–	–	22,6	–	77,5	–	–	–
	Atom-%	–	–	–	37,1	–	62,9	–	–	–
Spektrum 327	Massen-%	–	–	–	11,2	–	88,8	–	–	–
	Atom-%	–	–	–	20,4	–	79,6	–	–	–
Spektrum 328	Massen-%	–	–	–	3,5	–	96,5	–	–	–
	Atom-%	–	–	–	6,9	–	93,1	–	–	–
Spektrum 330	Massen-%	–	–	–	13,5	–	86,5	–	–	–
	Atom-%	–	–	–	23,9	–	76,1	–	–	–
Summenspektrum	Massen-%	–	–	–	1,6	–	98,3	0,1	–	–
	Atom-%	–	–	–	3,1	–	96,6	0,3	–	–

Tabelle 113: Ausgewählte Spektren der REM/EDX-Analyse an Sn_{1,5}Ni_{0,1}Bi

Ni_2	Einheit	Gehalt an Element X								
		Ag	Bi	Cu	Ni	Zn	Sn	Si	C	O
Spektrum 1385	Massen-%	–	–	–	9,4	–	90,6	–	–	–
	Atom-%	–	–	–	17,3	–	82,7	–	–	–
Spektrum 1386	Massen-%	–	–	–	25,7	–	74,3	–	–	–
	Atom-%	–	–	–	41,2	–	58,8	–	–	–
Spektrum 1388	Massen-%	–	–	–	–	–	100,0	–	–	–
	Atom-%	–	–	–	–	–	100,0	–	–	–
Spektrum 1389	Massen-%	–	–	–	18,8	–	81,2	–	–	–
	Atom-%	–	–	–	31,9	–	68,1	–	–	–
Spektrum 1392	Massen-%	–	–	–	25,8	–	74,2	–	–	–
	Atom-%	–	–	–	41,3	–	58,7	–	–	–
Spektrum 1397	Massen-%	–	–	–	15,4	–	84,6	–	–	–
	Atom-%	–	–	–	26,9	–	73,1	–	–	–

Tabelle 114: Ausgewählte Spektren der REM/EDX-Analyse an Sn_{2,6}Zn_{0,1}Bi

Zn_1	Einheit	Gehalt an Element X								
		Ag	Bi	Cu	Ni	Zn	Sn	Si	C	O
Spektrum 1293	Massen-%	–	–	–	–	10,8	80,8	0,9	–	7,5
	Atom-%	–	–	–	–	12,3	50,6	2,4	–	34,7
Spektrum 1295	Massen-%	–	–	–	–	8,0	85,8	–	–	6,1
	Atom-%	–	–	–	–	9,9	58,4	–	–	31,0
Spektrum 1297	Massen-%	–	–	–	–	0,4	99,6	–	–	–
	Atom-%	–	–	–	–	0,8	99,2	–	–	–
Spektrum 1302	Massen-%	–	–	–	–	9,2	81,6	0,6	–	8,6
	Atom-%	–	–	–	–	10,1	49,6	1,4	–	38,8
Spektrum 1307	Massen-%	–	–	–	–	–	100,0	–	–	–
	Atom-%	–	–	–	–	–	100,0	–	–	–
Spektrum 1308	Massen-%	–	–	–	–	0,8	99,2	–	–	–
	Atom-%	–	–	–	–	1,5	98,5	–	–	–
Summenspektrum	Massen-%	–	–	–	–	2,2	97,6	0,3	–	–
	Atom-%	–	–	–	–	3,8	95,1	1,1	–	–

Tabelle 115: Ausgewählte Spektren der REM/EDX-Analyse an Sn_{7,8}Zn_{0,1}Bi

Zn_2	Einheit	Gehalt an Element X								
		Ag	Bi	Cu	Ni	Zn	Sn	Si	C	O
Spektrum 1209	Massen-%	–	–	–	0,6	1,8	97,6	–	–	–
	Atom-%	–	–	–	1,1	3,3	95,6	–	–	–
Spektrum 1215	Massen-%	–	–	–	0,5	5,7	85,9	0,4	–	7,5
	Atom-%	–	–	–	0,7	6,7	55,7	1,1	–	35,9
Spektrum 1217	Massen-%	–	–	–	–	8,3	81,3	1,0	–	9,4
	Atom-%	–	–	–	–	8,8	47,7	2,5	–	41,0
Spektrum 1220	Massen-%	–	–	0,5	–	9,5	82,9	0,3	–	6,8
	Atom-%	–	–	0,6	–	11,3	54,2	0,7	–	33,2
Spektrum 1223	Massen-%	–	–	–	–	1,0	99,0	–	–	–
	Atom-%	–	–	–	–	1,7	98,3	–	–	–

Tabelle 116: Ausgewählte Spektren der REM/EDX-Analyse an Sn_{0,8}Ag_{0,9}Bi

Ag-Bi_2	Einheit	Gehalt an Element X								
		Ag	Bi	Cu	Ni	Zn	Sn	Si	C	O
Spektrum 355	Massen-%	59,9	–	–	–	–	34,1	–	–	6,0
	Atom-%	45,6	–	–	–	–	23,6	–	–	30,8
Spektrum 358	Massen-%	–	1,3	–	–	–	98,7	–	–	–
	Atom-%	–	0,8	–	–	–	99,2	–	–	–
Spektrum 360	Massen-%	60,8	–	–	–	–	34,8	–	–	4,4
	Atom-%	49,9	–	–	–	–	25,9	–	–	24,2
Spektrum 363	Massen-%	–	–	–	–	–	100,0	–	–	–
	Atom-%	–	–	–	–	–	100,0	–	–	–
Spektrum 370	Massen-%	65,2	–	–	–	–	31,6	–	–	3,3
	Atom-%	56,2	–	–	–	–	24,7	–	–	19,0

Tabelle 117: Ausgewählte Spektren der REM/EDX-Analyse an Sn_{1,8}Ag_{1,1}Bi

Ag-Bi_4	Einheit	Gehalt an Element X								
		Ag	Bi	Cu	Ni	Zn	Sn	Si	C	O
Spektrum 808	Massen-%	71,5	–	–	–	–	28,5	–	–	–
	Atom-%	73,4	–	–	–	–	26,6	–	–	–
Spektrum 809	Massen-%	43,2	–	–	–	–	56,8	–	–	–
	Atom-%	45,6	–	–	–	–	54,4	–	–	–
Spektrum 813	Massen-%	66,2	–	–	–	–	32,2	–	–	1,5
	Atom-%	62,6	–	–	–	–	27,7	–	–	9,6
Spektrum 815	Massen-%	–	–	–	–	–	100,0	–	–	–
	Atom-%	–	–	–	–	–	100,0	–	–	–
Spektrum 816	Massen-%	–	1,3	–	–	–	98,7	–	–	–
	Atom-%	–	0,8	–	–	–	99,2	–	–	–
Summenspektrum	Massen-%	2,6	0,9	–	–	–	96,5	–	–	–
	Atom-%	2,9	0,5	–	–	–	96,6	–	–	–

Tabelle 118: Ausgewählte Spektren der REM/EDX-Analyse an Sn_{0,8}Ag_{2,0}Bi

Ag-Bi_5	Einheit	Gehalt an Element X								
		Ag	Bi	Cu	Ni	Zn	Sn	Si	C	O
Spektrum 97	Massen-%	–	–	–	–	–	100,0	–	–	–
	Atom-%	–	–	–	–	–	100,0	–	–	–
Spektrum 101	Massen-%	47,2	–	–	–	–	50,7	–	–	2,2
	Atom-%	43,8	–	–	–	–	42,7	–	–	13,5
Spektrum 105	Massen-%	54,2	–	–	–	–	40,8	0,2	–	4,9
	Atom-%	43,5	–	–	–	–	29,7	0,5	–	26,3
Spektrum 108	Massen-%	–	2,2	–	–	–	97,8	–	–	–
	Atom-%	–	1,3	–	–	–	98,7	–	–	–
Spektrum 109	Massen-%	–	2,0	–	–	–	98,0	–	–	–
	Atom-%	–	1,1	–	–	–	98,9	–	–	–
Summenspektrum	Massen-%	1,1	1,9	–	0,2	0,1	96,3	0,2	–	–
	Atom-%	1,2	1,1	–	0,5	0,2	96,0	1,0	–	–

Tabelle 119: Ausgewählte Spektren der REM/EDX-Analyse an Sn_{1,8}Ag_{2,2}Bi

Ag-Bi_6	Einheit	Gehalt an Element X								
		Ag	Bi	Cu	Ni	Zn	Sn	Si	C	O
Spektrum 228	Massen-%	–	–	–	–	–	100,0	–	–	–
	Atom-%	–	–	–	–	–	100,0	–	–	–
Spektrum 231	Massen-%	60,6	–	–	–	–	37,1	–	–	2,3
	Atom-%	55,2	–	–	–	–	30,7	–	–	14,2
Spektrum 232	Massen-%	–	2,0	–	–	–	98,0	–	–	–
	Atom-%	–	1,1	–	–	–	98,9	–	–	–
Spektrum 235	Massen-%	50,5	–	–	–	–	46,8	–	–	2,7
	Atom-%	45,5	–	–	–	–	38,3	–	–	16,2
Spektrum 236	Massen-%	–	2,3	–	–	–	97,7	–	–	–
	Atom-%	–	1,3	–	–	–	98,7	–	–	–
Summenspektrum	Massen-%	2,3	2,2	–	0,3	–	95,0	0,1	–	–
	Atom-%	2,6	1,3	–	0,5	–	95,1	0,6	–	–

Tabelle 120: Ausgewählte Spektren der REM/EDX-Analyse an Sn_{0,8}Ag_{3,6}Cu_{0,1}Bi

Ag-Cu_1	Einheit	Gehalt an Element X								
		Ag	Bi	Cu	Ni	Zn	Sn	Si	C	O
Spektrum 1355	Massen-%	–	–	10,3	–	–	89,7	–	–	–
	Atom-%	–	–	17,7	–	–	82,3	–	–	–
Spektrum 1356	Massen-%	45,5	–	–	–	–	54,5	–	–	–
	Atom-%	47,9	–	–	–	–	52,1	–	–	–
Spektrum 1357	Massen-%	–	–	36,2	–	–	63,8	–	–	–
	Atom-%	–	–	51,4	–	–	48,6	–	–	–
Spektrum 1358	Massen-%	–	–	–	–	–	100,0	–	–	–
	Atom-%	–	–	–	–	–	100,0	–	–	–
Spektrum 1363	Massen-%	49,9	–	5,2	–	–	44,9	–	–	–
	Atom-%	50,2	–	8,8	–	–	41,0	–	–	–
Spektrum 1365	Massen-%	–	–	32,7	–	–	67,3	–	–	–
	Atom-%	–	–	47,5	–	–	52,5	–	–	–
Spektrum 1377	Massen-%	52,3	–	–	–	–	47,7	–	–	–
	Atom-%	54,7	–	–	–	–	45,3	–	–	–
Spektrum 1382	Massen-%	–	–	9,0	–	–	91,0	–	–	–
	Atom-%	–	–	15,6	–	–	84,4	–	–	–

Tabelle 121: Ausgewählte Spektren der REM/EDX-Analyse an Sn_{2,0}Ag_{3,7}Cu_{0,1}Bi

Ag-Cu_4	Einheit	Gehalt an Element X								
		Ag	Bi	Cu	Ni	Zn	Sn	Si	C	O
Spektrum 839	Massen-%	–	–	–	–	–	100,0	–	–	–
	Atom-%	–	–	–	–	–	100,0	–	–	–
Spektrum 840	Massen-%	–	–	36,1	–	–	63,9	–	–	–
	Atom-%	–	–	51,3	–	–	48,7	–	–	–
Spektrum 844	Massen-%	58,1	–	–	–	–	41,9	–	–	–
	Atom-%	60,4	–	–	–	–	39,6	–	–	–
Spektrum 854	Massen-%	0,8	–	32,6	–	–	66,5	–	–	–
	Atom-%	0,7	–	47,5	–	–	51,8	–	–	–
Spektrum 855	Massen-%	2,4	–	8,5	–	–	89,1	–	–	–
	Atom-%	2,4	–	14,7	–	–	82,8	–	–	–
Spektrum 858	Massen-%	–	–	9,4	–	–	90,6	–	–	–
	Atom-%	–	–	16,3	–	–	83,7	–	–	–
Spektrum 866	Massen-%	–	–	8,2	–	–	91,8	–	–	–
	Atom-%	–	–	14,3	–	–	85,7	–	–	–
Summenspektrum	Massen-%	2,1	–	5,0	–	–	92,9	–	–	–
	Atom-%	2,2	–	8,9	–	–	88,9	–	–	–

Tabelle 122: Ausgewählte Spektren der REM/EDX-Analyse an Sn_{0,9}Ag_{7,0}Cu_{0,1}Bi

Ag-Cu_5	Einheit	Gehalt an Element X								
		Ag	Bi	Cu	Ni	Zn	Sn	Si	C	O
Spektrum 1067	Massen-%	–	–	–	–	–	100,0	–	–	–
	Atom-%	–	–	–	–	–	100,0	–	–	–
Spektrum 1069	Massen-%	–	–	36,5	–	–	63,5	–	–	–
	Atom-%	–	–	51,8	–	–	48,2	–	–	–
Spektrum 1073	Massen-%	–	–	12,4	–	–	87,6	–	–	–
	Atom-%	–	–	20,9	–	–	79,1	–	–	–
Spektrum 1077	Massen-%	51,4	–	–	–	–	48,6	–	–	–
	Atom-%	53,7	–	–	–	–	46,3	–	–	–
Spektrum 1080	Massen-%	–	–	7,8	–	–	92,2	–	–	–
	Atom-%	–	–	13,6	–	–	86,4	–	–	–
Spektrum 1094	Massen-%	–	–	36,7	–	–	63,3	–	–	–
	Atom-%	–	–	52,0	–	–	48,0	–	–	–

Tabelle 123: Ausgewählte Spektren der REM/EDX-Analyse an Sn_{2,2}Ag_{7,4}Cu_{0,1}Bi

Ag-Cu_6	Einheit	Gehalt an Element X								
		Ag	Bi	Cu	Ni	Zn	Sn	Si	C	O
Spektrum 476	Massen-%	–	–	–	–	–	100,0	–	–	–
	Atom-%	–	–	–	–	–	100,0	–	–	–
Spektrum 477	Massen-%	52,5	–	–	–	–	47,5	–	–	–
	Atom-%	54,9	–	–	–	–	45,1	–	–	–
Spektrum 481	Massen-%	–	–	35,2	–	–	64,8	–	–	–
	Atom-%	–	–	50,4	–	–	49,6	–	–	–
Spektrum 484	Massen-%	–	–	2,4	–	–	97,6	–	–	–
	Atom-%	–	–	4,3	–	–	95,7	–	–	–
Spektrum 485	Massen-%	–	–	36,8	–	–	63,2	–	–	–
	Atom-%	–	–	52,1	–	–	47,9	–	–	–
Spektrum 489	Massen-%	3,2	–	19,8	–	–	77,0	–	–	–
	Atom-%	3,0	–	31,5	–	–	65,5	–	–	–

Tabelle 124: Ausgewählte Spektren der REM/EDX-Analyse an Sn_{0,9}Ag_{0,7}Ni_{0,1}Bi

Ag-Ni_1	Einheit	Gehalt an Element X								
		Ag	Bi	Cu	Ni	Zn	Sn	Si	C	O
Spektrum 616	Massen-%	–	–	–	–	–	100,0	–	–	–
	Atom-%	–	–	–	–	–	100,0	–	–	–
Spektrum 619	Massen-%	56,4	–	–	0,5	–	43,1	–	–	–
	Atom-%	58,4	–	–	1,0	–	40,6	–	–	–
Spektrum 620	Massen-%	–	–	–	24,0	–	75,8	0,2	–	–
	Atom-%	–	–	–	38,7	–	60,5	0,8	–	–
Spektrum 621	Massen-%	–	–	–	23,8	–	76,2	–	–	–
	Atom-%	–	–	–	38,7	–	61,3	–	–	–
Spektrum 625	Massen-%	–	–	–	10,3	–	89,7	–	–	–
	Atom-%	–	–	–	18,9	–	81,1	–	–	–
Spektrum 627	Massen-%	–	–	–	24,2	–	75,8	–	–	–
	Atom-%	–	–	–	39,2	–	60,8	–	–	–
Spektrum 630	Massen-%	64,6	–	–	1,6	–	31,8	–	–	1,9
	Atom-%	59,2	–	–	2,8	–	26,5	–	–	11,5

Tabelle 125: Ausgewählte Spektren der REM/EDX-Analyse an Sn_{2,0}Ag_{0,7}Ni_{0,1}Bi

Ag-Ni_4	Einheit	Gehalt an Element X								
		Ag	Bi	Cu	Ni	Zn	Sn	Si	C	O
Spektrum 111	Massen-%	–	–	–	21,6	–	78,4	–	–	–
	Atom-%	–	–	–	35,8	–	64,2	–	–	–
Spektrum 112	Massen-%	–	–	–	–	–	100,0	–	–	–
	Atom-%	–	–	–	–	–	100,0	–	–	–
Spektrum 113	Massen-%	–	–	–	0,4	–	99,6	–	–	–
	Atom-%	–	–	–	0,9	–	99,1	–	–	–
Spektrum 119	Massen-%	46,0	–	–	–	–	51,0	–	–	3,0
	Atom-%	40,8	–	–	–	–	41,2	–	–	18,0
Summenspektrum	Massen-%	2,1	–	–	3,1	–	94,6	0,2	–	–
	Atom-%	2,3	–	–	6,1	–	91,0	0,6	–	–
Spektrum 123	Massen-%	36,0	–	–	–	–	64,0	–	–	–
	Atom-%	38,2	–	–	–	–	61,8	–	–	–

Tabelle 126: Ausgewählte Spektren der REM/EDX-Analyse an Sn_{1,6}Ag_{1,6}Ni_{0,1}Bi

Ag-Ni_5	Einheit	Gehalt an Element X								
		Ag	Bi	Cu	Ni	Zn	Sn	Si	C	O
Spektrum 531	Massen-%	–	–	–	–	–	100,0	–	–	–
	Atom-%	–	–	–	–	–	100,0	–	–	–
Spektrum 532	Massen-%	–	–	–	25,8	–	74,2	–	–	–
	Atom-%	–	–	–	41,3	–	58,7	–	–	–
Spektrum 535	Massen-%	47,0	–	–	–	–	53,0	–	–	–
	Atom-%	49,4	–	–	–	–	50,6	–	–	–
Spektrum 536	Massen-%	–	–	–	15,1	–	84,9	–	–	–
	Atom-%	–	–	–	26,4	–	73,6	–	–	–
Spektrum 537	Massen-%	1,5	–	–	10,8	–	87,4	0,2	–	–
	Atom-%	1,5	–	–	19,6	–	78,0	0,9	–	–
Spektrum 538	Massen-%	–	–	–	20,5	–	79,5	–	–	–
	Atom-%	–	–	–	34,3	–	65,7	–	–	–
Spektrum 545	Massen-%	0,8	–	–	22,6	–	76,6	–	–	–
	Atom-%	0,7	–	–	37,1	–	62,1	–	–	–

Tabelle 127: Ausgewählte Spektren der REM/EDX-Analyse an Sn_{2,6}Ag_{1,6}Ni_{0,1}Bi

Ag-Ni_6	Einheit	Gehalt an Element X								
		Ag	Bi	Cu	Ni	Zn	Sn	Si	C	O
Spektrum 1422	Massen-%	60,6	–	–	–	–	39,4	–	–	–
	Atom-%	62,9	–	–	–	–	37,1	–	–	–
Spektrum 1426	Massen-%	–	–	–	–	–	100,0	–	–	–
	Atom-%	–	–	–	–	–	100,0	–	–	–
Spektrum 1427	Massen-%	–	–	–	0,4	–	99,6	–	–	–
	Atom-%	–	–	–	0,9	–	99,1	–	–	–
Spektrum 1428	Massen-%	1,1	–	–	19,6	–	79,3	–	–	–
	Atom-%	1,0	–	–	33,0	–	66,0	–	–	–
Spektrum 1430	Massen-%	59,0	–	–	0,5	–	38,8	–	–	1,7
	Atom-%	55,3	–	–	0,8	–	33,0	–	–	10,9
Spektrum 1434	Massen-%	–	–	–	25,8	–	74,2	–	–	–
	Atom-%	–	–	–	41,2	–	58,8	–	–	–

Tabelle 128: Ausgewählte Spektren der REM/EDX-Analyse an Sn_{0,9}Ag_{3,7}Zn_{0,1}Bi

Ag-Zn_3	Einheit	Gehalt an Element X								
		Ag	Bi	Cu	Ni	Zn	Sn	Si	C	O
Spektrum 183	Massen-%	24,5	–	–	–	72,2	2,0	–	–	1,3
	Atom-%	15,9	–	–	–	77,2	1,2	–	–	5,8
Spektrum 184	Massen-%	–	–	–	–	0,6	99,4	–	–	–
	Atom-%	–	–	–	–	1,1	98,9	–	–	–
Spektrum 187	Massen-%	–	–	–	–	63,0	16,1	–	–	21,0
	Atom-%	–	–	–	–	40,0	5,6	–	–	54,4
Spektrum 189	Massen-%	21,5	–	–	–	64,9	12,6	–	–	1,1
	Atom-%	14,6	–	–	–	72,8	7,8	–	–	4,8
Spektrum 190	Massen-%	–	–	–	–	–	100,0	–	–	–
	Atom-%	–	–	–	–	–	100,0	–	–	–
Spektrum 195	Massen-%	26,7	–	–	–	69,7	2,6	–	–	1,0
	Atom-%	17,7	–	–	–	76,2	1,6	–	–	4,6
Spektrum 198	Massen-%	9,5	–	–	–	33,6	57,0	–	–	–
	Atom-%	8,1	–	–	–	47,5	44,4	–	–	–
Spektrum 199	Massen-%	16,5	–	–	0,5	59,1	22,5	–	–	1,4
	Atom-%	11,4	–	–	0,6	67,4	14,2	–	–	6,4

Tabelle 129: Ausgewählte Spektren der REM/EDX-Analyse an Sn_{1,8}Ag_{3,9}Zn_{0,1}Bi

Ag-Zn_4	Einheit	Gehalt an Element X								
		Ag	Bi	Cu	Ni	Zn	Sn	Si	C	O
Spektrum 54	Massen-%	1,1	0,7	0,9	0,4	16,9	54,4	0,9	–	24,7
	Atom-%	0,4	0,1	0,6	0,3	11,1	19,7	1,3	–	66,4
Spektrum 55	Massen-%	–	–	–	–	0,7	99,3	–	–	–
	Atom-%	–	–	–	–	1,3	98,7	–	–	–
Spektrum 58	Massen-%	33,8	–	–	–	62,9	2,6	–	–	0,7
	Atom-%	23,4	–	–	–	71,7	1,6	–	–	3,3
Spektrum 59	Massen-%	48,5	–	–	–	50,2	–	–	–	1,3
	Atom-%	34,6	–	–	–	59,1	–	–	–	6,3
Spektrum 60	Massen-%	29,7	–	–	–	58,3	11,0	–	–	0,9
	Atom-%	20,9	–	–	–	67,8	7,1	–	–	4,2
Spektrum 70	Massen-%	50,2	–	–	–	48,5	–	–	–	1,2
	Atom-%	36,2	–	–	–	57,7	–	–	–	6,0
Spektrum 73	Massen-%	12,3	–	–	–	41,9	44,2	–	–	1,7
	Atom-%	9,3	–	–	–	52,1	30,3	–	–	8,4
Spektrum 74	Massen-%	–	–	–	–	–	100,0	–	–	–
	Atom-%	–	–	–	–	–	100,0	–	–	–

Tabelle 130: Ausgewählte Spektren der REM/EDX-Analyse an Sn_{0,8}Ag_{7,0}Zn_{0,1}Bi

Ag-Zn_5	Einheit	Gehalt an Element X								
		Ag	Bi	Cu	Ni	Zn	Sn	Si	C	O
Spektrum 593	Massen-%	–	–	–	–	–	100,0	–	–	–
	Atom-%	–	–	–	–	–	100,0	–	–	–
Spektrum 594	Massen-%	24,6	–	–	–	69,1	4,5	–	–	1,8
	Atom-%	15,9	–	–	–	73,7	2,6	–	–	7,8
Spektrum 595	Massen-%	–	–	–	–	23,0	60,7	–	–	16,3
	Atom-%	–	–	–	–	18,7	27,1	–	–	53,9
Spektrum 598	Massen-%	0,9	–	–	–	31,8	58,2	0,8	–	8,3
	Atom-%	0,5	–	–	–	31,4	31,7	1,9	–	33,5
Spektrum 604	Massen-%	28,5	–	–	–	66,5	2,6	–	–	2,4
	Atom-%	18,2	–	–	–	69,9	1,5	–	–	10,5
Spektrum 609	Massen-%	–	–	–	–	0,7	99,3	–	–	–
	Atom-%	–	–	–	–	1,3	98,7	–	–	–
Summenspektrum	Massen-%	2,5	–	–	–	9,8	87,8	–	–	–
	Atom-%	2,5	–	–	–	16,4	81,1	–	–	–

Tabelle 131: Ausgewählte Spektren der REM/EDX-Analyse an Sn_{1,5}Ag_{7,0}Zn_{0,1}Bi

Ag-Zn_6	Einheit	Gehalt an Element X								
		Ag	Bi	Cu	Ni	Zn	Sn	Si	C	O
Spektrum 75	Massen-%	–	–	–	–	20,0	61,0	–	–	19,1
	Atom-%	–	–	–	–	15,2	25,5	–	–	59,3
Spektrum 80	Massen-%	–	–	–	–	–	100,0	–	–	–
	Atom-%	–	–	–	–	–	100,0	–	–	–
Spektrum 82	Massen-%	21,8	–	–	–	60,9	16,6	–	–	0,7
	Atom-%	15,3	–	–	–	70,6	10,6	–	–	3,5
Spektrum 83	Massen-%	–	–	–	–	0,6	99,4	–	–	–
	Atom-%	–	–	–	–	1,1	98,9	–	–	–
Spektrum 88	Massen-%	29,0	–	–	–	67,8	2,3	–	–	0,9
	Atom-%	19,4	–	–	–	74,9	1,4	–	–	4,3
Spektrum 90	Massen-%	–	–	–	–	14,5	81,7	0,4	–	3,5
	Atom-%	–	–	–	–	19,5	60,4	1,1	–	19,0
Spektrum 91	Massen-%	10,1	–	–	–	33,0	55,7	–	–	1,2
	Atom-%	8,2	–	–	–	44,0	41,0	–	–	6,8

Tabelle 132: Ausgewählte Spektren der REM/EDX-Analyse an Sn_{1,0}Bi_{3,6}Cu

Bi-Cu_2	Einheit	Gehalt an Element X								
		Ag	Bi	Cu	Ni	Zn	Sn	Si	C	O
Spektrum 515	Massen-%	–	1,2	–	–	–	98,8	–	–	–
	Atom-%	–	0,7	–	–	–	99,3	–	–	–
Spektrum 516	Massen-%	–	–	35,8	–	–	64,2	–	–	–
	Atom-%	–	–	51,0	–	–	49,0	–	–	–
Spektrum 517	Massen-%	–	–	14,4	–	–	85,6	–	–	–
	Atom-%	–	–	23,8	–	–	76,2	–	–	–
Spektrum 521	Massen-%	–	–	–	–	–	100,0	–	–	–
	Atom-%	–	–	–	–	–	100,0	–	–	–
Spektrum 525	Massen-%	–	–	9,8	–	–	90,2	–	–	–
	Atom-%	–	–	16,9	–	–	83,1	–	–	–
Summenspektrum	Massen-%	–	1,0	3,6	0,3	–	95,0	–	–	–
	Atom-%	–	0,6	6,6	0,5	–	92,3	–	–	–

Tabelle 133: Ausgewählte Spektren der REM/EDX-Analyse an Sn_{1,9}Bi_{3,7}Cu

Bi-Cu_4	Einheit	Gehalt an Element X								
		Ag	Bi	Cu	Ni	Zn	Sn	Si	C	O
Spektrum 743	Massen-%	–	2,3	–	–	–	97,7	–	–	–
	Atom-%	–	1,3	–	–	–	98,7	–	–	–
Spektrum 744	Massen-%	–	–	35,5	–	–	64,5	–	–	–
	Atom-%	–	–	50,6	–	–	49,4	–	–	–
Spektrum 748	Massen-%	–	1,7	16,1	–	–	82,2	–	–	–
	Atom-%	–	0,9	26,6	–	–	72,6	–	–	–
Spektrum 750	Massen-%	–	–	34,9	–	–	65,1	–	–	–
	Atom-%	–	–	50,1	–	–	49,9	–	–	–
Spektrum 753	Massen-%	–	–	21,8	–	–	78,2	–	–	–
	Atom-%	–	–	34,2	–	–	65,8	–	–	–

Tabelle 134: Ausgewählte Spektren der REM/EDX-Analyse an Sn_{1,0}Bi_{7,7}Cu

Bi-Cu_5	Einheit	Gehalt an Element X								
		Ag	Bi	Cu	Ni	Zn	Sn	Si	C	O
Spektrum 1489	Massen-%	–	–	36,2	–	–	63,8	–	–	–
	Atom-%	–	–	51,4	–	–	48,6	–	–	–
Spektrum 1493	Massen-%	–	–	10,8	–	–	89,2	–	–	–
	Atom-%	–	–	18,4	–	–	81,6	–	–	–
Spektrum 1495	Massen-%	–	1,3	–	–	–	98,8	–	–	–
	Atom-%	–	0,7	–	–	–	99,3	–	–	–
Spektrum 1499	Massen-%	–	–	37,2	–	–	62,8	–	–	–
	Atom-%	–	–	52,5	–	–	47,5	–	–	–
Spektrum 1500	Massen-%	–	1,2	5,3	–	–	93,4	–	–	–
	Atom-%	–	0,7	9,6	–	–	89,8	–	–	–
Spektrum 1501	Massen-%	–	–	–	–	–	100,0	–	–	–
	Atom-%	–	–	–	–	–	100,0	–	–	–
Summenspektrum	Massen-%	–	1,1	8,0	–	–	90,9	0,1	–	–
	Atom-%	–	0,6	13,9	–	–	85,2	0,3	–	–

Tabelle 135: Ausgewählte Spektren der REM/EDX-Analyse an Sn_{1,8}Bi_{7,4}Cu

Bi-Cu_6	Einheit	Gehalt an Element X								
		Ag	Bi	Cu	Ni	Zn	Sn	Si	C	O
Spektrum 1402	Massen-%	–	–	36,8	–	–	63,2	–	–	–
	Atom-%	–	–	52,1	–	–	47,9	–	–	–
Spektrum 1405	Massen-%	–	2,0	0,6	–	–	97,4	–	–	–
	Atom-%	–	1,1	1,1	–	–	97,8	–	–	–
Spektrum 1409	Massen-%	–	–	34,5	–	–	65,5	–	–	–
	Atom-%	–	–	49,6	–	–	50,4	–	–	–
Spektrum 1415	Massen-%	–	1,6	8,3	–	–	90,1	–	–	–
	Atom-%	–	0,8	14,5	–	–	84,6	–	–	–

Tabelle 136: Ausgewählte Spektren der REM/EDX-Analyse an Sn_{1,0}Bi_{0,7}Ni

Bi-Ni_3	Einheit	Gehalt an Element X								
		Ag	Bi	Cu	Ni	Zn	Sn	Si	C	O
Spektrum 1011	Massen-%	–	–	–	10,3	–	89,7	–	–	–
	Atom-%	–	–	–	18,9	–	81,1	–	–	–
Spektrum 1015	Massen-%	–	0,9	–	8,9	–	90,3	–	–	–
	Atom-%	–	0,5	–	16,5	–	83,1	–	–	–
Spektrum 1018	Massen-%	–	1,0	–	–	–	99,0	–	–	–
	Atom-%	–	0,6	–	–	–	99,4	–	–	–
Spektrum 1019	Massen-%	–	–	–	–	–	100,0	–	–	–
	Atom-%	–	–	–	–	–	100,0	–	–	–
Spektrum 1021	Massen-%	–	–	–	4,5	–	95,5	–	–	–
	Atom-%	–	–	–	8,7	–	91,3	–	–	–
Spektrum 1027	Massen-%	–	–	–	18,1	–	81,9	–	–	–
	Atom-%	–	–	–	30,9	–	69,1	–	–	–
Spektrum 1042	Massen-%	–	–	–	23,7	–	76,3	–	–	–
	Atom-%	–	–	–	38,6	–	61,4	–	–	–

Tabelle 137: Ausgewählte Spektren der REM/EDX-Analyse an Sn_{2,1}Bi_{0,8}Ni

Bi-Ni_4	Einheit	Gehalt an Element X								
		Ag	Bi	Cu	Ni	Zn	Sn	Si	C	O
Spektrum 1435	Massen-%	–	2,2	–	–	–	97,8	–	–	–
	Atom-%	–	1,3	–	–	–	98,7	–	–	–
Spektrum 1436	Massen-%	–	–	–	23,2	–	76,8	–	–	–
	Atom-%	–	–	–	37,9	–	62,1	–	–	–
Spektrum 1441	Massen-%	–	0,9	–	8,4	–	90,7	–	–	–
	Atom-%	–	0,5	–	15,6	–	83,9	–	–	–
Spektrum 1449	Massen-%	–	–	–	10,7	–	89,3	–	–	–
	Atom-%	–	–	–	19,5	–	80,5	–	–	–
Spektrum 1450	Massen-%	–	–	–	24,3	–	75,7	–	–	–
	Atom-%	–	–	–	39,4	–	60,6	–	–	–
Spektrum 1451	Massen-%	–	1,9	–	9,8	–	88,0	0,3	–	–
	Atom-%	–	1,0	–	18,1	–	80,0	1,0	–	–
Spektrum 1454	Massen-%	–	–	–	–	–	100,0	–	–	–
	Atom-%	–	–	–	–	–	100,0	–	–	–

Tabelle 138: Ausgewählte Spektren der REM/EDX-Analyse an Sn₁,1Bi₁,5Ni

Bi-Ni_5	Einheit	Gehalt an Element X								
		Ag	Bi	Cu	Ni	Zn	Sn	Si	C	O
Spektrum 266	Massen-%	–	–	–	23,9	–	76,1	–	–	–
	Atom-%	–	–	–	38,9	–	61,1	–	–	–
Spektrum 271	Massen-%	–	1,1	–	10,9	–	87,8	0,2	–	–
	Atom-%	–	0,6	–	19,8	–	78,8	0,8	–	–
Spektrum 275	Massen-%	–	–	–	25,0	–	75,0	–	–	–
	Atom-%	–	–	–	40,3	–	59,7	–	–	–
Spektrum 276	Massen-%	–	1,3	–	0,5	–	98,2	–	–	–
	Atom-%	–	0,7	–	1,0	–	98,2	–	–	–
Spektrum 279	Massen-%	–	1,1	–	7,8	–	91,1	–	–	–
	Atom-%	–	0,6	–	14,7	–	84,7	–	–	–
Spektrum 281	Massen-%	–	1,2	–	–	–	98,8	–	–	–
	Atom-%	–	0,7	–	–	–	99,3	–	–	–

Tabelle 139: Ausgewählte Spektren der REM/EDX-Analyse an Sn₂,3Bi₁,5Ni

Bi-Ni_6	Einheit	Gehalt an Element X								
		Ag	Bi	Cu	Ni	Zn	Sn	Si	C	O
Spektrum 455	Massen-%	–	–	–	26,4	–	73,6	–	–	–
	Atom-%	–	–	–	42,0	–	58,0	–	–	–
Spektrum 457	Massen-%	–	–	–	–	–	100,0	–	–	–
	Atom-%	–	–	–	–	–	100,0	–	–	–
Spektrum 458	Massen-%	–	–	–	15,4	–	84,6	–	–	–
	Atom-%	–	–	–	26,9	–	73,1	–	–	–
Spektrum 459	Massen-%	–	1,8	–	7,2	–	90,9	–	–	–
	Atom-%	–	1,0	–	13,7	–	85,3	–	–	–
Spektrum 463	Massen-%	–	–	–	23,8	–	76,2	–	–	–
	Atom-%	–	–	–	38,7	–	61,3	–	–	–
Spektrum 468	Massen-%	–	2,2	–	0,5	–	97,3	–	–	–
	Atom-%	–	1,3	–	1,1	–	97,7	–	–	–

Tabelle 140: Ausgewählte Spektren der REM/EDX-Analyse an Sn_{0,9}Bi_{2,3}Zn

Bi-Zn_1	Einheit	Gehalt an Element X								
		Ag	Bi	Cu	Ni	Zn	Sn	Si	C	O
Spektrum 660	Massen-%	–	–	–	–	9,3	80,6	–	–	10,1
	Atom-%	–	–	–	–	9,8	46,8	–	–	43,4
Spektrum 661	Massen-%	–	–	–	–	10,1	79,0	0,2	–	10,7
	Atom-%	–	–	–	–	10,3	44,4	0,5	–	44,7
Spektrum 665	Massen-%	–	1,1	–	–	–	98,9	–	–	–
	Atom-%	–	0,6	–	–	–	99,4	–	–	–
Spektrum 671	Massen-%	–	1,2	–	–	0,6	98,2	–	–	–
	Atom-%	–	0,7	–	–	1,1	98,2	–	–	–
Spektrum 672	Massen-%	–	–	–	–	0,3	99,7	–	–	–
	Atom-%	–	–	–	–	0,6	99,4	–	–	–
Spektrum 674	Massen-%	–	1,2	–	–	1,6	97,2	–	–	–
	Atom-%	–	0,7	–	–	2,9	96,5	–	–	–
Summenspektrum	Massen-%	–	1,1	–	–	1,8	93,7	–	–	3,3
	Atom-%	–	0,5	–	–	2,7	76,5	–	–	20,3

Tabelle 141: Ausgewählte Spektren der REM/EDX-Analyse an Sn_{2,2}Bi_{2,6}Zn

Bi-Zn_4	Einheit	Gehalt an Element X								
		Ag	Bi	Cu	Ni	Zn	Sn	Si	C	O
Spektrum 30	Massen-%	–	2,6	–	–	–	97,2	0,2	–	–
	Atom-%	–	1,5	–	–	–	97,5	1,0	–	–
Spektrum 34	Massen-%	–	–	–	–	24,6	53,2	0,9	–	21,3
	Atom-%	–	–	–	–	17,2	20,5	1,5	–	60,8
Spektrum 40	Massen-%	–	2,0	–	–	–	98,0	–	–	–
	Atom-%	–	1,1	–	–	–	98,9	–	–	–
Spektrum 43	Massen-%	–	–	–	–	18,0	62,6	1,8	–	17,6
	Atom-%	–	–	–	–	13,9	26,7	3,2	–	55,6

Tabelle 142: Ausgewählte Spektren der REM/EDX-Analyse an Sn_{0,9}Bi_{7,4}Zn

Bi-Zn_5	Einheit	Gehalt an Element X								
		Ag	Bi	Cu	Ni	Zn	Sn	Si	C	O
Spektrum 1619	Massen-%	–	1,2	–	–	1,1	97,7	–	–	–
	Atom-%	–	0,7	–	–	2,0	97,4	–	–	–
Spektrum 1621	Massen-%	–	–	–	–	17,5	73,2	–	–	9,3
	Atom-%	–	–	–	–	18,3	42,1	–	–	39,6
Spektrum 1633	Massen-%	–	1,1	–	–	1,5	97,4	–	–	–
	Atom-%	–	0,6	–	–	2,7	96,6	–	–	–
Spektrum 1638	Massen-%	–	–	–	–	28,2	59,1	0,4	–	12,4
	Atom-%	–	–	–	–	25,1	29,0	0,8	–	45,1

Tabelle 143: Ausgewählte Spektren der REM/EDX-Analyse an Sn_{2,0}Bi_{7,2}Zn

Bi-Zn_6	Einheit	Gehalt an Element X								
		Ag	Bi	Cu	Ni	Zn	Sn	Si	C	O
Spektrum 1336	Massen-%	–	–	–	–	16,9	66,4	–	–	16,8
	Atom-%	–	–	–	–	13,8	30,0	–	–	56,2
Spektrum 1339	Massen-%	–	2,6	–	–	0,7	96,7	–	–	–
	Atom-%	–	1,5	–	–	1,3	97,2	–	–	–
Spektrum 1343	Massen-%	–	2,4	–	–	–	97,7	–	–	–
	Atom-%	–	1,3	–	–	–	98,7	–	–	–
Spektrum 1347	Massen-%	–	2,7	–	–	1,0	96,2	–	–	–
	Atom-%	–	1,6	–	–	1,9	96,5	–	–	–
Spektrum 1348	Massen-%	–	2,8	–	–	–	97,2	–	–	–
	Atom-%	–	1,6	–	–	–	98,4	–	–	–
Spektrum 1352	Massen-%	–	–	–	–	24,2	56,6	–	–	19,2
	Atom-%	–	–	–	–	18,0	23,2	–	–	58,4
Summenspektrum	Massen-%	–	2,7	–	–	3,4	93,6	0,3	–	–
	Atom-%	–	1,5	–	–	6,0	91,2	1,3	–	–

Tabelle 144: Ausgewählte Spektren der REM/EDX-Analyse an Sn_{3,6}Cu_{0,7}Ni_{0,1}Bi

Cu-Ni_2	Einheit	Gehalt an Element X								
		Ag	Bi	Cu	Ni	Zn	Sn	Si	C	O
Spektrum 1	Massen-%	–	–	–	–	–	100,0	–	–	–
	Atom-%	–	–	–	–	–	100,0	–	–	–
Spektrum 2	Massen-%	–	–	22,9	9,8	–	67,2	–	–	–
	Atom-%	–	–	33,0	15,3	–	51,7	–	–	–
Spektrum 3	Massen-%	–	–	18,5	–	–	81,5	–	–	–
	Atom-%	–	–	29,7	–	–	70,3	–	–	–
Spektrum 13	Massen-%	–	–	22,6	–	–	77,4	–	–	–
	Atom-%	–	–	35,3	–	–	64,7	–	–	–
Spektrum 14	Massen-%	–	–	7,7	2,2	–	90,2	–	–	–
	Atom-%	–	–	13,1	4,0	–	82,9	–	–	–
Spektrum 16	Massen-%	–	–	35,0	0,6	–	64,4	–	–	–
	Atom-%	–	–	50,0	0,9	–	49,2	–	–	–
Spektrum 29	Massen-%	–	–	8,9	1,0	–	90,1	–	–	–
	Atom-%	–	–	15,3	1,9	–	82,8	–	–	–

Tabelle 145: Ausgewählte Spektren der REM/EDX-Analyse an Sn7,1Cu0,7Ni0,1Bi

Cu-Ni_3	Einheit	Gehalt an Element X								
		Ag	Bi	Cu	Ni	Zn	Sn	Si	C	O
Spektrum 1269	Massen-%	–	–	14,8	1,4	–	83,7	–	–	–
	Atom-%	–	–	24,2	2,6	–	73,2	–	–	–
Spektrum 1275	Massen-%	–	–	24,7	8,9	–	66,4	–	–	–
	Atom-%	–	–	35,3	13,8	–	50,9	–	–	–
Spektrum 1282	Massen-%	–	–	36,9	–	–	63,1	–	–	–
	Atom-%	–	–	52,2	–	–	47,8	–	–	–
Spektrum 1284	Massen-%	–	–	0,7	0,4	–	98,9	–	–	–
	Atom-%	–	–	1,2	0,9	–	97,9	–	–	–
Spektrum 1286	Massen-%	–	–	24,4	–	–	75,6	–	–	–
	Atom-%	–	–	37,6	–	–	62,4	–	–	–
Spektrum 1287	Massen-%	–	–	5,9	0,5	–	93,6	–	–	–
	Atom-%	–	–	10,5	0,9	–	88,7	–	–	–
Summenspektrum	Massen-%	–	–	7,9	1,0	–	91,0	–	–	–
	Atom-%	–	–	13,7	2,0	–	84,4	–	–	–

Tabelle 146: Ausgewählte Spektren der REM/EDX-Analyse an Sn7,0Cu1,3Ni0,1Bi

Cu-Ni_5	Einheit	Gehalt an Element X								
		Ag	Bi	Cu	Ni	Zn	Sn	Si	C	O
Spektrum 408	Massen-%	–	–	35,1	0,8	–	64,2	–	–	–
	Atom-%	–	–	49,9	1,2	–	48,9	–	–	–
Spektrum 409	Massen-%	–	–	25,7	12,0	–	62,3	–	–	–
	Atom-%	–	–	35,7	18,0	–	46,3	–	–	–
Spektrum 410	Massen-%	–	–	13,3	0,5	–	86,2	–	–	–
	Atom-%	–	–	22,2	0,9	–	76,9	–	–	–
Spektrum 416	Massen-%	–	–	–	–	–	100,0	–	–	–
	Atom-%	–	–	–	–	–	100,0	–	–	–
Spektrum 422	Massen-%	–	–	31,1	2,2	–	66,7	–	–	–
	Atom-%	–	–	45,0	3,4	–	51,7	–	–	–
Spektrum 424	Massen-%	–	–	7,1	3,3	–	89,6	–	–	–
	Atom-%	–	–	12,1	6,0	–	81,8	–	–	–

Tabelle 147: Ausgewählte Spektren der REM/EDX-Analyse an Sn_{10,4}Cu_{1,2}Ni_{0,1}Bi*; *) Cu außerhalb des Bereichs

Cu-Ni_6*	Einheit	Gehalt an Element X								
		Ag	Bi	Cu	Ni	Zn	Sn	Si	C	O
Spektrum 495	Massen-%	–	–	28,6	9,3	–	62,1	–	–	–
	Atom-%	–	–	39,8	13,9	–	46,3	–	–	–
Spektrum 496	Massen-%	–	–	–	–	–	100,0	–	–	–
	Atom-%	–	–	–	–	–	100,0	–	–	–
Spektrum 498	Massen-%	–	–	20,0	–	–	80,0	–	–	–
	Atom-%	–	–	31,9	–	–	68,1	–	–	–
Spektrum 503	Massen-%	–	–	0,9	–	–	99,1	–	–	–
	Atom-%	–	–	1,6	–	–	98,4	–	–	–
Spektrum 505	Massen-%	–	–	36,4	0,9	–	62,8	–	–	–
	Atom-%	–	–	51,3	1,3	–	47,4	–	–	–
Spektrum 507	Massen-%	–	–	11,4	–	–	88,6	–	–	–
	Atom-%	–	–	19,3	–	–	80,7	–	–	–

Tabelle 148: Ausgewählte Spektren der REM/EDX-Analyse an Sn_{3,7}Cu_{2,5}Zn_{0,1}Bi

Cu-Zn_2	Einheit	Gehalt an Element X								
		Ag	Bi	Cu	Ni	Zn	Sn	Si	C	O
Spektrum 686	Massen-%	–	–	41,4	–	48,7	8,9	–	–	1,1
	Atom-%	–	–	42,3	–	48,5	4,9	–	–	4,4
Spektrum 687	Massen-%	–	–	–	–	–	100,0	–	–	–
	Atom-%	–	–	–	–	–	100,0	–	–	–
Spektrum 689	Massen-%	–	–	30,9	–	3,2	65,9	–	–	–
	Atom-%	–	–	44,6	–	4,5	50,9	–	–	–
Spektrum 692	Massen-%	–	–	19,5	–	18,6	61,9	–	–	–
	Atom-%	–	–	27,6	–	25,5	46,9	–	–	–
Spektrum 696	Massen-%	–	–	8,5	–	5,7	85,8	–	–	–
	Atom-%	–	–	14,1	–	9,2	76,6	–	–	–
Spektrum 702	Massen-%	–	–	42,2	–	49,4	8,4	–	–	–
	Atom-%	–	–	44,5	–	50,7	4,8	–	–	–
Spektrum 708	Massen-%	–	–	12,7	–	1,2	86,1	–	–	–
	Atom-%	–	–	21,1	–	1,9	76,9	–	–	–

Tabelle 149: Ausgewählte Spektren der REM/EDX-Analyse an Sn_{7,1}Cu_{1,9}Zn_{0,1}Bi

Cu-Zn_4	Einheit	Gehalt an Element X								
		Ag	Bi	Cu	Ni	Zn	Sn	Si	C	O
Spektrum 903	Massen-%	–	–	–	–	–	100,0	–	–	–
	Atom-%	–	–	–	–	–	100,0	–	–	–
Spektrum 906	Massen-%	–	–	39,7	–	10,6	49,6	–	–	–
	Atom-%	–	–	51,8	–	13,5	34,7	–	–	–
Spektrum 907	Massen-%	–	–	27,2	–	4,9	68,0	–	–	–
	Atom-%	–	–	39,8	–	6,9	53,3	–	–	–
Spektrum 910	Massen-%	–	–	44,8	–	15,2	40,0	–	–	–
	Atom-%	–	–	55,3	–	18,2	26,5	–	–	–
Spektrum 911	Massen-%	–	–	10,9	–	5,9	83,2	–	–	–
	Atom-%	–	–	17,8	–	9,4	72,8	–	–	–
Spektrum 914	Massen-%	–	–	0,5	–	–	99,5	–	–	–
	Atom-%	–	–	1,0	–	–	99,0	–	–	–
Spektrum 915	Massen-%	–	–	49,1	–	30,3	20,6	–	–	–
	Atom-%	–	–	54,8	–	32,8	12,3	–	–	–
Spektrum 926	Massen-%	–	–	17,6	–	2,5	79,9	–	–	–
	Atom-%	–	–	28,1	–	3,9	68,1	–	–	–

Tabelle 150: Ausgewählte Spektren der REM/EDX-Analyse an Sn_{3,5}Cu_{4,8}Zn_{0,1}Bi

Cu-Zn_5	Einheit	Gehalt an Element X								
		Ag	Bi	Cu	Ni	Zn	Sn	Si	C	O
Spektrum 432	Massen-%	–	–	37,5	–	60,4	2,2	–	–	–
	Atom-%	–	–	38,5	–	60,3	1,2	–	–	–
Spektrum 433	Massen-%	–	–	–	–	–	100,0	–	–	–
	Atom-%	–	–	–	–	–	100,0	–	–	–
Spektrum 439	Massen-%	–	–	29,9	–	63,8	6,3	–	–	–
	Atom-%	–	–	31,4	–	65,1	3,5	–	–	–
Spektrum 440	Massen-%	–	–	–	–	0,7	99,3	–	–	–
	Atom-%	–	–	–	–	1,3	98,7	–	–	–
Spektrum 441	Massen-%	–	–	17,5	–	36,4	46,1	–	–	–
	Atom-%	–	–	22,5	–	45,6	31,9	–	–	–
Spektrum 452	Massen-%	–	–	7,4	–	38,8	51,6	–	–	2,2
	Atom-%	–	–	9,1	–	46,2	33,9	–	–	10,8

Tabelle 151: Ausgewählte Spektren der REM/EDX-Analyse an Sn_{6,8}Cu_{4,3}Zn_{0,1}Bi

Cu-Zn_6	Einheit	Gehalt an Element X								
		Ag	Bi	Cu	Ni	Zn	Sn	Si	C	O
Spektrum 1152	Massen-%	–	–	43,6	–	47,0	9,3	–	–	–
	Atom-%	–	–	46,3	–	48,4	5,3	–	–	–
Spektrum 1153	Massen-%	–	–	–	–	–	100,0	–	–	–
	Atom-%	–	–	–	–	–	100,0	–	–	–
Spektrum 1155	Massen-%	–	–	7,9	–	4,9	87,2	–	–	–
	Atom-%	–	–	13,3	–	8,1	78,6	–	–	–
Spektrum 1159	Massen-%	–	–	29,3	–	11,2	59,5	–	–	–
	Atom-%	–	–	40,7	–	15,1	44,2	–	–	–
Spektrum 1160	Massen-%	–	–	23,4	–	17,5	59,0	–	–	–
	Atom-%	–	–	32,5	–	23,6	43,9	–	–	–
Spektrum 1164	Massen-%	–	–	44,8	–	45,2	10,0	–	–	–
	Atom-%	–	–	47,6	–	46,7	5,7	–	–	–
Spektrum 1170	Massen-%	–	–	17,9	–	20,4	61,8	–	–	–
	Atom-%	–	–	25,3	–	28,0	46,8	–	–	–
Spektrum 1175	Massen-%	–	–	0,9	–	1,1	97,9	–	–	–
	Atom-%	–	–	1,7	–	2,0	96,2	–	–	–

Tabelle 152: Ausgewählte Spektren der REM/EDX-Analyse an Sn_{0,8}Ni_{3,5}Zn_{0,1}Bi

Ni-Zn_2	Einheit	Gehalt an Element X								
		Ag	Bi	Cu	Ni	Zn	Sn	Si	C	O
Spektrum 1511	Massen-%	–	–	–	20,0	19,7	60,3	–	–	–
	Atom-%	–	–	–	29,6	26,2	44,2	–	–	–
Spektrum 1515	Massen-%	–	–	–	13,2	73,4	13,4	–	–	–
	Atom-%	–	–	–	15,4	76,9	7,7	–	–	–
Spektrum 1516	Massen-%	–	–	–	–	0,6	99,4	–	–	–
	Atom-%	–	–	–	–	1,1	98,9	–	–	–
Spektrum 1520	Massen-%	–	–	–	22,1	16,3	61,6	–	–	–
	Atom-%	–	–	–	32,9	21,8	45,3	–	–	–
Spektrum 1523	Massen-%	–	–	–	–	–	100,0	–	–	–
	Atom-%	–	–	–	–	–	100,0	–	–	–
Spektrum 1528	Massen-%	–	–	–	0,5	12,0	79,7	–	–	7,9
	Atom-%	–	–	–	0,6	13,5	49,5	–	–	36,4

Tabelle 153: Ausgewählte Spektren der REM/EDX-Analyse an Sn_{1,8}Ni_{3,3}Zn_{0,1}Bi

Ni-Zn_4	Einheit	Gehalt an Element X								
		Ag	Bi	Cu	Ni	Zn	Sn	Si	C	O
Spektrum 377	Massen-%	–	–	–	13,6	74,7	11,7	–	–	–
	Atom-%	–	–	–	15,8	77,5	6,7	–	–	–
Spektrum 379	Massen-%	–	–	–	–	13,6	73,3	–	–	13,1
	Atom-%	–	–	–	–	12,7	37,5	–	–	49,8
Spektrum 381	Massen-%	–	–	–	–	–	100,0	–	–	–
	Atom-%	–	–	–	–	–	100,0	–	–	–
Spektrum 382	Massen-%	–	–	–	23,4	14,7	61,9	–	–	–
	Atom-%	–	–	–	34,9	19,7	45,5	–	–	–
Spektrum 384	Massen-%	–	–	–	0,5	0,6	98,9	–	–	–
	Atom-%	–	–	–	1,0	1,1	97,9	–	–	–

Tabelle 154: Ausgewählte Spektren der REM/EDX-Analyse an Sn_{0,9}Ni_{7,0}Zn_{0,1}Bi

Ni-Zn_5	Einheit	Gehalt an Element X								
		Ag	Bi	Cu	Ni	Zn	Sn	Si	C	O
Spektrum 1310	Massen-%	–	–	–	0,4	0,7	98,9	–	–	–
	Atom-%	–	–	–	0,8	1,2	97,9	–	–	–
Spektrum 1311	Massen-%	–	–	–	22,0	21,0	57,1	–	–	–
	Atom-%	–	–	–	31,8	27,3	40,9	–	–	–
Spektrum 1315	Massen-%	–	–	–	–	21,2	68,6	–	–	10,2
	Atom-%	–	–	–	–	21,1	37,6	–	–	41,4
Spektrum 1318	Massen-%	–	–	–	–	1,3	98,7	–	–	–
	Atom-%	–	–	–	–	2,3	97,7	–	–	–
Spektrum 1328	Massen-%	–	–	–	13,6	76,6	9,8	–	–	–
	Atom-%	–	–	–	15,6	78,8	5,6	–	–	–

Tabelle 155: Ausgewählte Spektren der REM/EDX-Analyse an Sn_{1,8}Ni_{7,0}Zn_{0,1}Bi

Ni-Zn_6	Einheit	Gehalt an Element X								
		Ag	Bi	Cu	Ni	Zn	Sn	Si	C	O
Spektrum 283	Massen-%	–	–	–	–	0,7	99,3	–	–	–
	Atom-%	–	–	–	–	1,3	98,7	–	–	–
Spektrum 284	Massen-%	–	–	–	12,4	70,8	16,7	–	–	–
	Atom-%	–	–	–	14,7	75,4	9,8	–	–	–
Spektrum 285	Massen-%	–	–	–	21,9	18,3	59,8	–	–	–
	Atom-%	–	–	–	32,2	24,2	43,6	–	–	–
Spektrum 295	Massen-%	–	–	–	–	18,9	81,1	–	–	–
	Atom-%	–	–	–	–	29,5	69,8	–	–	–
Spektrum 301	Massen-%	–	–	–	14,2	75,4	10,5	–	–	–
	Atom-%	–	–	–	16,3	77,7	5,9	–	–	–