



Montanuniversität Leoben – University of Leoben

Department Metallurgie – Department of Metallurgy

Nichteisenmetallurgie – Nonferrous Metallurgy



MASTERARBEIT

Thema:

Phasenbestimmung in ternären- und quartären Sn-Basislegierungen zur Legierungsoptimierung



Ersteller:

Bernd Taferner

Betreuer:

Dipl.-Ing. Dr.mont. Carina Schlögl

Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.mont. Helmut Antrekowitsch

Leoben, September 2017

Eidesstattliche Erklärung

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

Affidavit

I declare in lieu of oath, that I wrote this thesis and performed the associated research myself, using only literature cited in this volume.

Datum

Unterschrift

Kurzfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Untersuchung von zwei ternären Sn-Basislegierungen, hinsichtlich ihrer thermodynamischen Eigenschaften der Phasenzusammensetzung bei verschiedenen Abkühlraten, Änderungen im Gefüge durch bestimmte Wärmebehandlungen sowie Entstehung von Härtephasen. Dabei kommen drei unterschiedliche Analyseverfahren zum Einsatz.

Um einen ersten Eindruck über die Ausbildung intermetallischen Phasen beider Legierungstypen zu erhalten, erfolgt eine thermodynamische Berechnung mittels FactSage 6.3. Für detaillierte Aussagen in Bezug auf Phasenausbildung und Eutektika sind dabei vor allem die berechneten Abkühlkurven eine wichtige Informationsgrundlage.

Den Schwerpunkt der praktischen Versuche bilden die DSC-Messungen beider Legierungssysteme, welche bei unterschiedlichsten Aufheizraten durchzuführen sind. Diese Experimente sollen infolge eines Vergleiches zwischen kalkulierten Werten (FactSage) und den, in enger Beziehung zur industriellen Anwendung stehenden Testergebnissen, genützt werden. Insbesondere sind, durch eine sorgfältige Auswertung der einzelnen DSC-Kurven, genaue Informationen hinsichtlich der Entstehung von intermetallischen Phasen und Eutektika zu gewinnen. Des Weiteren sind auch Rückschlüsse betreffend der Reproduzierbarkeit der einzelnen Ergebnisse mit den unterschiedlichen Aufheizraten sowie der benötigten Energie zum Schmelzen des Materials feststellbar.

Die letzte Betrachtungsmethode bildet eine metallographische Untersuchung mittels LIM1, REM/EDX. Somit sind die Phasenverteilungen beider Legierungen und vor allem die jeweilige Zusammensetzung vor bzw. nach den DSC-Versuchen eindeutig nachweisbar.

Durch Zusammenführung der Ergebnisse ist eine klare Aussage möglich, welches der beiden Systeme aufgrund seiner Gefügeeigenschaften für einen Einsatz als Gleitlagerwerkstoff in Schiffsmotoren am besten geeignet ist.

Abstract

The thesis occupied with the investigation of ternary Sn-based alloys. The compositions Sn-Mg-Zn and Sn-Mg-Bi are to be submitted in this paper of an exact consideration concerning phase composition with different cooling-rates, changes in the structure by certain heat treatments and phases of hard-phases. Three different analysis methods will be applied.

To receive the first impression about the intermetallic phases of both types of alloys, thermodynamic calculation will be done by using FactSage 6.3. For detailed statements regarding intermetallic phases and eutectic compounds, calculated cooling curves are an important source of information.

The key part of the analysis is the DSC-measuring of both alloying systems which are carried out at different heating rates. These experiments are important in order to draw values between theoretically calculated values (FactSage) and the results which have a relativity "real" reference to applications as they are also used in the industry. Through a carefully evaluation of the different DSC-curves, it is able to get concerning the origin of intermetallic phases and eutectics. In addition to conclusions on the reproducibility of every single sample with different heating-rates, it also possible to get informations about the required energy for melting the material.

The last step is a metallographic examination using LIM1 and REM. Therefore the phase distribution of both alloys before and after the DSC-tests is definitely ascertainable.

By combining the results of all these experiments, a defined statement should be possible, which of both systems is better to use as a bearing material for marine engines.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Aufgabenstellung	4
3	Stand der Technik	5
3.1	Mehrschichtgleitlager	6
3.2	Bestimmung der ternären Phasendiagramme	7
3.2.1	Wirkung der Legierungselemente auf Zinnbasiswerkstoff	8
3.2.2	Sn-Mg-Zn-System.....	9
3.2.3	Sn-Mg-Bi-System.....	16
4	Differential Scanning Calorimetry (DSC)	22
4.1	Messprinzip und Messmethodik der DSC.....	22
4.2	Kalibration der DSC	24
4.2.1	Temperaturkalibrierung	25
4.2.2	Enthalpiekalibrierung.....	25
4.3	Geräteparameter der DSC	26
4.4	Probenpräparation	26
4.5	Auswertung und Interpretation der Messkurven	27
5	Ergebnisse	31
5.1	Auswertung der FactSage-Berechnung.....	31
5.2	Auswertung der DSC-Versuche	36
5.3	Auswertung der metallographischen Untersuchungen	41
5.3.1	Ergebnis der Probe DZ1	42
5.3.2	Ergebnis der Probe X1.....	45
5.4	Vergleich zwischen den einzelnen Proben mittels Illers-Diagramm	49
6	Zusammenfassung	54
7	Literaturverzeichnis	56

8	Abbildungsverzeichnis	60
9	Tabellenverzeichnis	65
10	Abkürzungsverzeichnis	66
11	Anhang	67
11.1	Berechnete Phasendiagramme der DZ- und DB-Legierung mittels FactSage	67
11.2	Abkühlkurven der DSC-Versuche.....	72
11.3	Massenverluste der Proben	125
11.4	Schliffbilder der metallographischen Untersuchungen.....	125

1 Einleitung

Das Anforderungsprofil moderner Gleitlagerwerkstoffe ist breit gefächert und resultiert aus dem komplexen, anwendungsspezifischen tribologischen System. Dieses umfasst neben den eigentlichen Gleitpartnern (Lager und Welle) auch die Zwischen- und Umgebungsmedien, sowie das Beanspruchungskollektiv im Einsatzfall. Aufzuweisende Eigenschaften dieser Gleitlagerwerkstoffe, welche durchaus gegensätzlicher Natur sein können, lauten wie folgt [1]:

- hohe Härte zur Verringerung des Verschleißes
- gute Einbettfähigkeit von Verunreinigungs- und Abriebpartikeln
- ausreichende Einlaufverhalten
- große Wärmeleitfähigkeit
- geringere Wärmeausdehnung
- Korrosionsbeständigkeit

Um allen unterschiedlichen Anforderungen Genüge zu tun, haben sich Lagerwerkstoffe aus einem mehrphasigen Gefüge bewehrt, welches sowohl harte als auch weiche Phasenbestandteile beinhaltet. Unter diesem Aspekt kristallisieren sich Weißmetalle, Legierungen auf Blei- bzw. Zinnbasis, als besonders geeignet heraus. Durch gesetzliche Restriktionen und vom ökologischen Standpunkten aus gesehen, ist die Verwendung von bleihaltigen Lagerlegierungen nicht mehr zeitgemäß. Deshalb finden sich keine Untersuchungen hinsichtlich dieses Legierungselements in der Arbeit. [1]

Als Projektpartner zielt die MIBA Bearing Group (im Folgenden kurz MIBA genannt) auf neue Legierungskonzepte in der Gleitlagertechnik ab, die es ermöglichen Motoren mit höheren Leistungsdichten und zugleich gesenkten Emissionen bzw. Treibstoffverbräuchen umzusetzen. Daneben spielt der zunehmende Verbrennungsdruck in neusten Aggregaten eine immer wichtigere Rolle. Durch diese Entwicklung sind auch Gleitlager betroffen, deshalb stoßen die aktuell eingesetzten Lagerwerkstoffe an ihre Leistungsgrenze. [1,2]

Die Konsequenz aus den erhöhten Belastungen ist, dass die momentan als Gleitlagerwerkstoff eingesetzte AlSn-Legierung nicht mehr den zukünftigen technischen Anforderungen entspricht und durch neue Weißmetalllegierungen ersetzt werden soll. Zusätzlich zur Ausnützung der tribologischen gutmütigen Zinnmatrix soll durch Einbringen von Hartphasen mittels Begleitelementen, eine neuartige Legierung entstehen. Abbildung 1.1 zeigt die Entwicklungsstrategie der MIBA, welche auch in diese Arbeit miteinfließt. [2]

Zielbeschreibung und Entwicklungsstrategie bei Sn-Basislegierungen

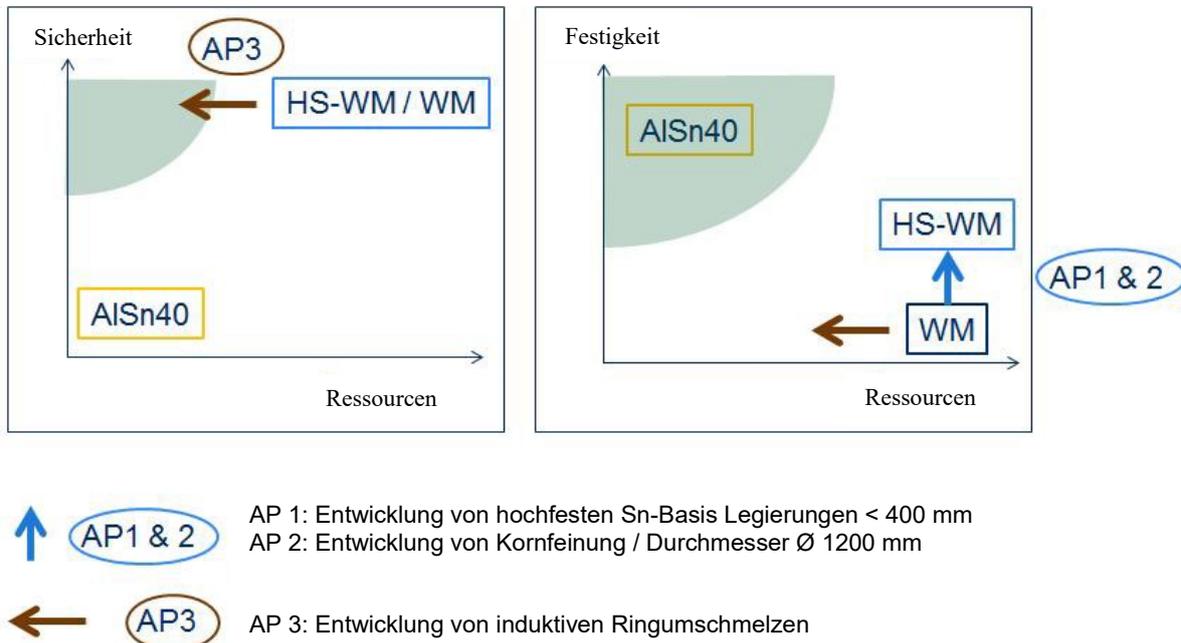


Abbildung 1.1: Entwicklungsstrategie des Firmenpartners bei Sn-Basislegierung [2]

Abbildung 1.1 spiegelt die aktuelle Situation mit herkömmlichem AlSn40-Gleitlagerwerkstoff wieder und zeigt in welche Richtung die Forschungsbemühungen laufen. Im Bereich der Sicherheit zeigt sich, dass erste Versuche der neuen Legierungen bereits den gewünschten Erfolg bringen. Anders verhält es sich im Zusammenspiel zwischen Kosten und Festigkeit. Hier ist noch ein großes Verbesserungspotenzial vorhanden. Um so nah wie möglich an diese Forderungen heran zu kommen, erfolgt die Unterteilung in einzelne Arbeitspakete (AP).

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich ausschließlich mit der Erfüllung der Aufgaben aus dem AP1. Dabei liegt der Fokus auf folgenden Punkten:

- Literatur und Patentrecherchen
- FactSage-Berechnungen
- DSC-Messungen
- metallographische Untersuchungen

Bei den metallographischen Untersuchungen findet in erster Linie das Rasterelektronenmikroskop (REM) und das Lichtmikroskop (LIMI) Verwendung. Ergänzend erfolgen noch weitere Analysenmethoden wie zum Beispiel Mikrohärtemessungen. In Abbildung 1.2 ist die Herangehensweise des AP1 schematisch dargestellt.



Abbildung 1.2: Verlauf der Einzelschritte für die Entwicklung der neuen Legierung

2 Aufgabenstellung

In einer vorangegangenen Arbeit erfolgte die Betrachtung verschiedenster Elemente für die Entwicklung einer neuen Zinnbasis-Legierung zur Gleitlageranwendung. In Zusammenarbeit mit MIBA entstand eine finale Auswahl zweier geeigneter Gleitlagerwerkstoffe. Die beiden Systeme sind Zinn-Basislegierungen, wobei die ternären Zusammensetzungen wie folgt lauten:

- Sn-Mg-Zn
- Sn-Mg-Bi

Ziel dieser Abhandlung ist es, mit diesen Elementkombinationen weitere Untersuchungen durchzuführen, um Fragen hinsichtlich der Phasenzusammensetzungen bei unterschiedlichsten Abkühlraten, Änderungen im Gefüge durch bestimmte Wärmebehandlungen oder die Entstehung von Härtephasen beantworten zu können.

Im ersten Schritt erfolgt eine Kalkulation der ternären Systeme mittels FactSage 6.3, wobei das Augenmerk auf der Ausbildung von Gefügebestandteilen, wie beispielsweise Eutektika, Peritektika oder intermetallischen Phasen, liegt.

Neben den thermodynamischen Berechnungen erfolgen parallel DSC-Untersuchungen (Differential Scanning Calorimetry) und metallographische Analysen, um weitere quantitative Erkenntnisse zu sammeln.

Dabei dient die Zuhilfenahme des Rasterelektronenmikroskops (REM) und die energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) dazu, die erhaltenden Ergebnisse aus den DSC-Versuchen zu interpretieren.

Das Zusammenführen der einzelnen Ergebnisse, soll eine konkrete Legierungsauswahl für die Gleitlagerentwicklung ermöglichen.

3 Stand der Technik

Lager, welche in großen Schiffsdieselmotoren zur Anwendung kommen, bestehen aus einer Zinn-Basislegierungen, auch Weiß- oder Babbittmetall genannt. Der Aufbau dieser Lagerwerkstoffe beinhaltet eine weiche Matrix, in der harte intermetallische Phasen eingebettet sind. Neben dem Hauptelement Zinn (Sn), welches mit mindesten 88 Massen-% vorliegen muss, finden vor allem Elemente wie Antimon (Sb), Kupfer (Cu) oder Cadmium (Cd) in diesen technischen Bauteilen Verwendung. Anhand der chemischen Zusammensetzung lassen sich hervorragende charakteristische Attribute, wie Trag- und Gleiteigenschaften, einstellen. Ebenso wird eine feinere Kornstruktur und Homogenität während des Erstarrens erreicht. Tabelle 3.1 zeigt verschiedenste handelsübliche Gleitlager für Schiffsmotoren und deren Legierungsgehalte. Die Angabe der Elemente erfolgt in Massen-%. Des Weiteren sind auch Maximalwerte häufiger Verunreinigungen angeführt. [1]

Tabelle 3.1: Zusammensetzung von Gleitlagern für Schiffsdieselmotoren [1]

Industriename	Sn	Sb	Cu	Pb
Marine 11 D	92,0-90,0	5,5-4,5	4,5-3,5	0,2
No. 1	92,0-90,0	5,0-4,0	5,0-4,0	0,2
Marine 11 R	89,5-89,0	8,5-7,5	3,0-2,5	0,2
Nickel Genuine	90,0-88,0	8,0-7,0	4,0-3,0	0,2
Marine 11	90,0-88,0	6,0-5,5	5,5-5,0	0,2

max. erlaubte Verunreinigungen: Fe = 0,08; As = 0,10; Bi = 0,08; Zn = 0,005;
Al = 0,005; Cd = 0,05;

Es ist deutlich zu erkennen, dass der Pb-Gehalt in allen Legierungen mit maximal 0,2 Massen-% feststeht. Durch die Erniedrigung des Bleis auf ein Minimum ist eine viermal höhere Trageigenschaft, sowie eine zweieinhalbfache höhere Oberflächengeschwindigkeit erreichbar. Ein weiterer Grund in der Verwendung von sehr kleinen Mengen Blei liegt darin, dass auch die Ermüdungsfestigkeit eine Verschlechterung durch sein Vorhandensein erfährt. Ein Grund, warum dieses Element trotzdem zum Einsatz kommt liegt daran, dass frühere Gleitlager sehr oft aus Bleibronzen bestanden. [3,11,22]

3.1 Mehrschichtgleitlager

Durch den technischen Fortschritt in der Motorenindustrie und dem daraus resultierenden steigenden Anforderungen, ist es nicht mehr zeitgemäß Einschichtlager einzusetzen. Ziel ist es höheren Drehzahlen einerseits und geringen fressenden Verschleiß andererseits zu gewährleisten. Deshalb geht der Trend in der Gleitlagerindustrie vermehrt zu sogenannten Mehrschichtlagerelementen. Abbildung 3.1 zeigt den Aufbau verschiedener Modelle von Mehrschichtgleitlager. [3,23]

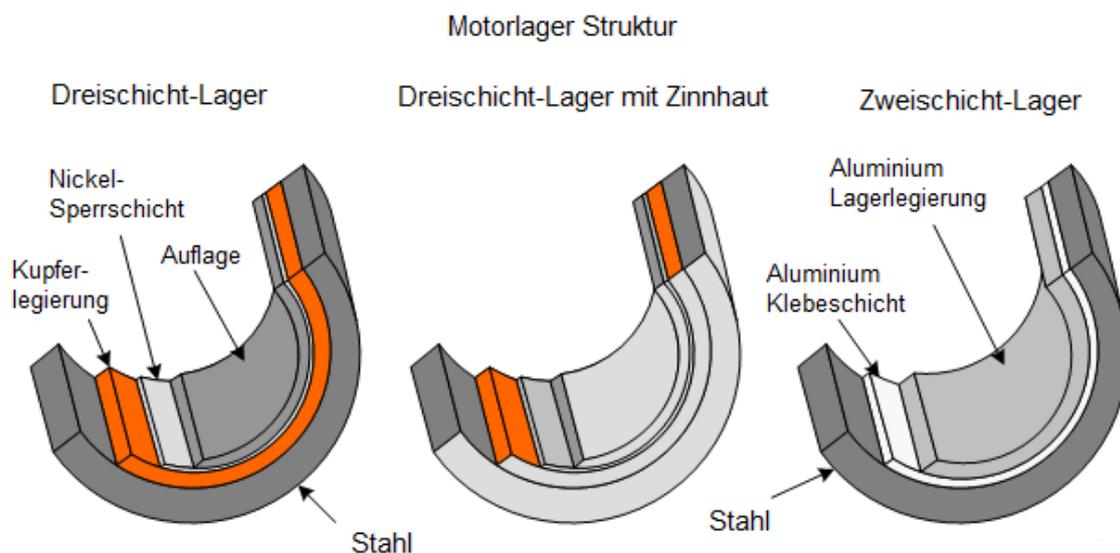


Abbildung 3.1: Aufbau verschiedener Mehrschichtlager [23]

Im Falle von Schiffslagern lautet die Strukturierung wie folgt [3]:

- Stahlträgerschicht
- Mittlere Bindschicht
- Lagerlegierungsschicht

Die mittlere Bindschicht besteht aus Aluminium (Al) oder einer Al-Legierung ohne Sn-Zusatz und ist nur wenige Millimeter dick. Der Hauptbestandteil der Lagerlegierung, auch Laufschrift genannt, ist Zinn, dessen Gehalt sich zwischen 50-60 Massen-% bewegt. Um allen Anforderungen zu genügen, kann dieser Belag auch Spuren der Elemente Nickel (Ni), Silizium (Si), Mangan (Mn) und Zink (Zn) enthalten, welche aber eine Gesamtmenge von unter zwei Massen-% nicht übersteigen dürfen. Dadurch ist gewährleistet, dass die mechanische Festigkeit steigt. Ein Überschreiten dieser Gehaltsgrenzen hat zur Folge, dass Kompatibilität und die Einbettfähigkeit keine oder nur eine sehr geringe Verschlechterung

erfahren, jedoch erhöhen sich die Kosten hinsichtlich des Einsatzes dieser Elemente, wodurch eine weitere Steigerung nicht wirtschaftlich ist. Durchgeführte Härtemessungen dieser Schicht ergaben bei Temperaturen oberhalb von 100 °C, dass das Material eine Vickers-Härte zwischen 25-17 HV und bei Temperaturen um 200 °C Werte zwischen 20-12 HV aufweist. Bei Raumtemperatur ist eine relativ geringe Härte feststellbar, welche den Wert von 27 HV nicht übertrifft. [4,5]

Der Aufbau dreischichtiger Gleitlager ist in vielen Fällen sehr ähnlich, wobei verschiedensten Zusammensetzungen der Laufschrift zum Einsatz kommen. Handelsübliche Legierungssysteme lauten wie folgt [5]:

- Lagermetalle auf Al-Basis: AlSn_6Cu , AlSn_6CuNi , AlSn_{40} ;
- Lagermetalle auf Cu-Basis: CuPb_{30} , $\text{CuPb}_{10}\text{Sn}_{10}$, CuSn_{10} ;
- Lagermetalle auf Pb-Basis: $\text{PbSb}_{10}\text{Sn}_6$, $\text{PbSn}_{18}\text{Cu}_2$, PbSn_{10} ;
- Lagermetalle auf Sn-Basis: SnSb_8Cu_4 , $\text{SnSb}_{12}\text{Cu}_6\text{Pb}$;

Das Aufbringen dieser Laufschrift kann durch unterschiedlichste Verfahren erfolgen. Am Häufigsten finden Prozesse wie Sputtern, Walzen oder Plattieren Anwendung. [5]

Durch bestehende Umwelt- und Sicherheitsregeln, ist eine Verwendung des toxischen Elementes Pb zu unterlassen. Daher müssen neue Wege hinsichtlich alternativer Legierungselemente eingeschlagen werden. Im technischen Bereich sind vor allem Schmelzpunkt, Benetzbarkeit, Oberflächenspannung, Viskosität bei unterschiedlichen Temperaturen, das Oxidationsverhalten und die thermische Ermüdung von großer Bedeutung. Als geeignetste Lösung stellt sich beispielsweise das Element Zink heraus, da es durch seine Verwendung zu keinen negativen Auswirkungen betreffend der oben genannten Eigenschaften kommt. Außerdem haben Versuche gezeigt, dass durch Zulegieren von Mg eine Erniedrigung des Schmelzpunktes der Legierung stattfindet. Außerdem ist die eutektische Temperatur des ternären Sn-Mg-Zn-Systems vergleichbar, mit jener der binären Sn-Pb-Legierung. [5,6,10]

3.2 Bestimmung der ternären Phasendiagramme

In dieser Arbeit liegt das Augenmerk ausschließlich auf Gleitlagerwerkstoffen, welche auf Basis von Zinn-Legierungen aufgebaut sind. Vor allem folgende ternären Systeme werden genauer analysiert:

- Sn-Mg-Zn
- Sn-Mg-Bi

In den nächsten Punkten erfolgen genaue Betrachtungen dieser beiden ternären Systeme hinsichtlich ihrer bekannten thermodynamischen Daten und deren Weiterentwicklung.

3.2.1 Wirkung der Legierungselemente auf Zinnbasiswerkstoff

Es folgt eine kurze Beschreibung der für diesen Gleitlagerwerkstoff relevanten Elemente und deren charakteristische Wirkung aufeinander.

Zinn (Sn)

Das Element Zinn bildet das Hauptmaterial der beiden ausgewählten Lagerlegierungen. In einem heterogenen Gefüge bildet es die weiche Grundmatrix aus, in welche gegebenenfalls artfremde harte intermetallische Verbindungen eingebettet sind. Durch die sehr guten Eigenschaften wie Einbettfähigkeit von Fremdpartikeln, Notlaufverhalten, Wärmeableitung und Einlauffähigkeit hat sich das weiche Zinn als Werkstoff für Gleitlageranwendungen besonders bewährt. In Kombination mit den harten Partikeln wird auch eine Verbesserung des mechanischen Verschleißwiderstandes erreicht und die Belastbarkeit erhöht sich deutlich. [11]

Eine charakteristische Eigenschaft des Elementes Zinn ist seine allotrope Umwandlung bei 13,2 °C. Oberhalb dieser Temperatur liegt es tetragonal als β -Sn vor, welches sich beim Unterschreiten dieser Temperatur kubisch vorliegt. Bei der Umwandlung von β -Sn zu α -Sn tritt eine Volumenzunahme ein. Diese Wandlung von weißem zu grauem Zinn kann zu einem Zerfall des Werkstückes führen. Dieses Phänomen wird Zinnpest genannt und kommt vor allem bei Reinzinn vor. Des Weiteren ist durch Biegen eines Zinnstabes ein typisches Geräusch zu hören, der so genannte Zinnschrei, welcher auf die Aneinanderreibung der β -Kristalle zurück zu führen ist. Um diese Umwandlung zu Grauzinn zu verhindern, erfolgt ein Zulegieren von Begleitelementen, wie Cu, Pb, Sb, Cd oder Bi in sehr geringen Mengen (tausendstel Gew-%). [36,37,38]

Tabelle 3.2 gibt einen Überblick über die wichtigsten Eigenschaften von Metallen in Verbindung mit Zinn. Ebenso erfolgt eine Auflistung von Mischkristallbildnern, welche für eine Steigerung der Festigkeit durch Mischkristallverfestigung verantwortlich sind. [11]

Tabelle 3.2: Übersicht der Eigenschaften von Metallen in Verbindung mit Zinn [11]

Element	Gittertyp	Schmelzpunkt [°C]	binäres Sn-Me-System		
			Eutektisch/ Peritektisch T [°C]	Verbindung	Löslichkeit in Sn [Masse-%]
Sn	tetr.	232	-	-	-
Cu	kfz.	1083	227	Cu ₆ Sn ₅	0,2 bei 195 °C
Sb	rh.	631	246	SbSn	ca. 10,2
Bi	rh.	271	139	-	ca. 21
Te	hex.	449	232	SnTe	äußerst gering
Zn	hex.	420	199	-	0,3
Ni	hex.	1453	795	Ni ₃ Sn ₄	27
Ag	kfz.	960	221	Ag ₃ Sn	<0,1
As	rh.	817	231	As ₃ Sn ₄	äußerst gering
Cd	hex.	321	176	-	1,1
Pb	kfz.	328	183	-	2,2
Al	kfz.	660	228	-	-

Wismut (Bi)

Durch das Zulegieren von Wismuts ist es möglich, bei Sn-haltigen Gleitlagern die Adhäsionskräfte zu verringern, vor allem dann, wenn sie auf einer Welle aus Stahl gelagert sind. Weiters ist eine Steigerung der Festigkeit dieser Legierung durch den Einsatz von Bi zwischen 0,1 und 18 Massen-% möglich. Durch seine schmelzpunkterniedrigende Wirkung wird Wismut nur bis zu einer Menge von 0,1 Massen-% verwendet. [11,14]

Zink (Zn)

Zink hat in sehr geringen Konzentrationen keinen Einfluss auf das Gefüge. Mengen bis zu 0,7 Massen-% bewirken eine Zunahme der Stauchgrenzed $\phi_{d0,2}$ und ermöglichen bei Anwesenheit von SnSb- oder Cu₆Sn₅-Ausscheidungen eine kornfeinende Wirkung. In Zusammenspiel mit der Mischkristallhärtung wirkt sich dies positiv auf die mechanischen Eigenschaften aus. Auch ein geringer Preis spricht in diesem Fall für den Einsatz von Zink. [11]

3.2.2 Sn-Mg-Zn-System

Erste experimentelle Untersuchungen über den gesamten Konzentrationsbereich des Sn-Mg-Zn-Systems fanden schon im Jahre 1933 statt. Einige binäre Mg-Zn-Verbindungen

waren zu dieser Zeit nicht bekannt, was zu einer unvollständigen Abbildung des ternären Systems führte. Anhand späterer Betrachtungen, wie jene von M. Mingolo [27,28], mittels Analyse durch Röntgenbeugung, konnten weitere bis dato unbekannte intermetallische Phasen nachgewiesen werden. Eine interessante Eigenschaft des ternären Sn-Mg-Zn-Systems ist, dass es nur zur Ausbildung einer einzigen intermetallischen Verbindung zwischen den Elementen Mg und Sn kommt, nämlich jener der Mg_2Sn -Phase. Größere Schwankungen gibt es bezüglich der Löslichkeit von Sn in $MgZn_2$ -Verbindungen, welche zwischen 3,6 Massen-% bei einer Temperatur von 400 °C bzw. einer maximalen Löslichkeit von 0,7 Massen-% bei den Versuchen von Godecke und Sommer [25] liegen. Dies zeigt, dass Sn eine geringe Löslichkeit in der Mg-Zn Verbindung hat. [7,8]

Weiter thermische Analysen und mikroskopische Verfahren im Mg_2Sn - $MgZn_2$ -Sn-Zn-Bereich des Sn-Mg-Zn-Systems brachten die Erkenntnis, dass es über eine Reihe von vertikalen Abschnitten im Phasendiagramm, zum Auftreten von zwei pseudo-binären Sektionen kommt. Die Abbildung 3.2 zeigt den pseudobinären Ausschnitt Zn- Mg_2Sn des Mg-Sn-Zn-Phasendiagramms. [13]

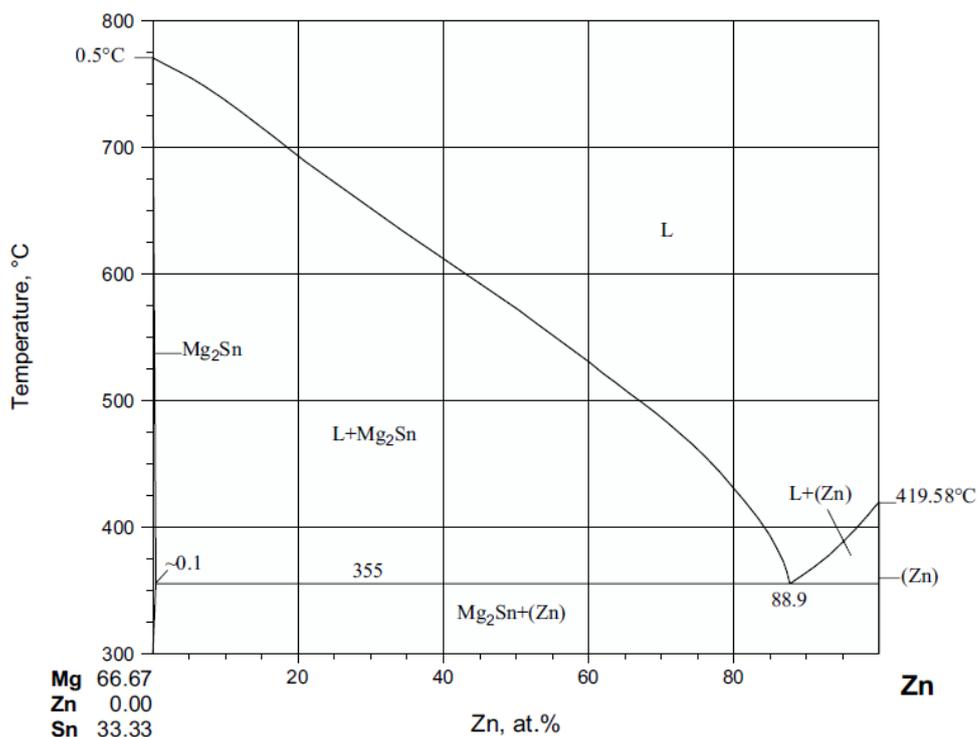


Abbildung 3.2: Pseudobinärer Zn- Mg_2Sn -Ausschnitt des Mg-Sn-Zn-Systems [13]

Der zweite Abschnitt dieses pseudobinären Systems bildet eine $MgZn_2$ - Mg_2Sn -Phase im Mg-Sn-Zn-System. Dies ist in Abbildung 3.3 ersichtlich. [13]

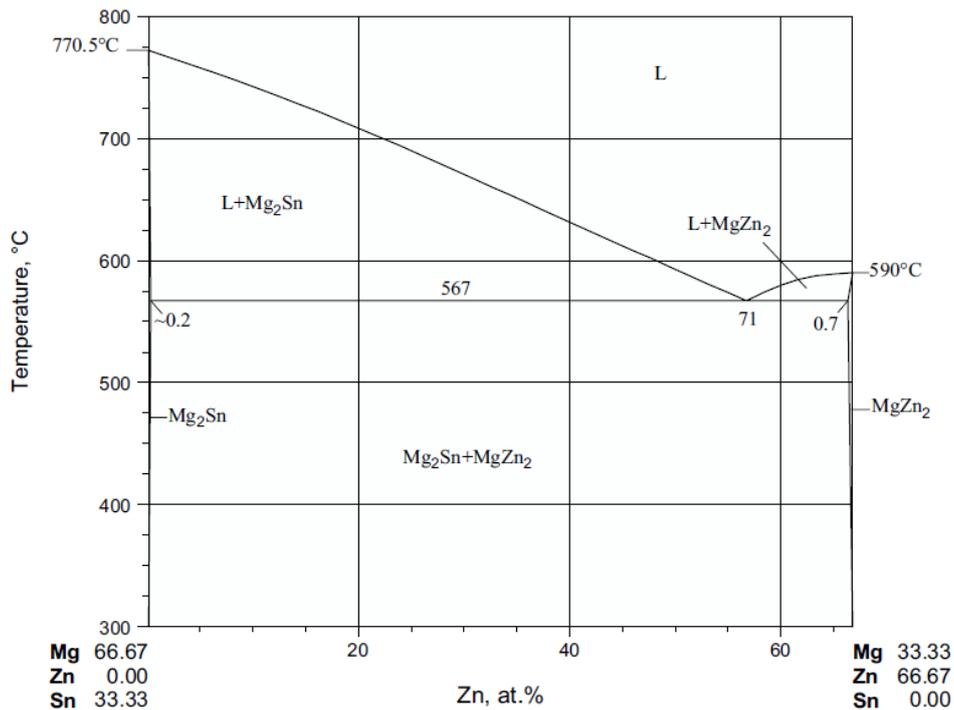
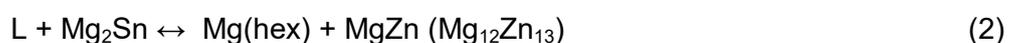
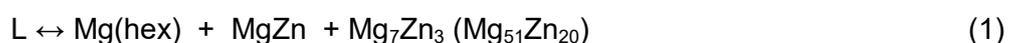


Abbildung 3.3: Pseudobinärer MgZn_2 - Mg_2Sn -Ausschnitt des Mg-Sn-Zn-Systems [13]

In diesen Bereichen wird ein Augenmerk auf die Löslichkeit des Zn in Mg_2Sn -Phase gelegt. Diese beträgt 0,2 Massen-% im Bereich des Mg_2Sn - MgZn_2 -Abschnittes und 0,1 Massen-% im Teilbereich Mg_2Sn -Zn. Bei intermetallischen Verbindungen des Typs Mg_7Zn_3 oder Mg_2Zn_3 zeigt sich keine Zinnlöslichkeit. [7]

Diese experimentellen Ergebnisse wurden von Rokhlin [13] aufgegriffen und nochmals genauer untersucht. Dadurch ergab sich ein neuer Verlauf der Flüssigkeitsoberfläche und der beiden pseudo-binären Phasen im System. [7]

Durch die Zuhilfenahme von Computersystemen wie ThermoCalc oder FactSage ist es mittlerweile möglich genauere Analysen durchzuführen. Meng [26] betrachtete die ternäre Flüssigkeitsphase bestehend aus den vier Verbindungen Mg, Sn, Zn und Mg_2Zn . Das thermodynamisch modellierte System konnte dabei zum größten Teil die Gleichgewichtspunkte wiedergeben, jedoch zeigten sich große Diskrepanzen zwischen den einzelnen Versuchen zu erkennen. Folgende Gleichungen zeigen die eutektischen bzw. peritektischen Reaktionen des Sn-Mg-Zn-Phasendiagrammes bei 341 °C [7]:



Alle experimentellen Daten des ternären Systems sind laut Meng [26] kritisch zu betrachten, da es aufgrund verschiedenster Versuchsmethoden zu großen Unterschieden in den Ergebnissen kommen kann. Die Abbildungen 3.4 und 3.5 zeigen isotherme Schnitte bei 340 °C bzw. 500 °C durch das Phasendiagramm. Es ist zu sehen, dass die experimentell bestimmten Punkte im Diagramm, mit jenen Werten, welche aus älteren Literaturstellen stammen, übereinstimmen. [7]

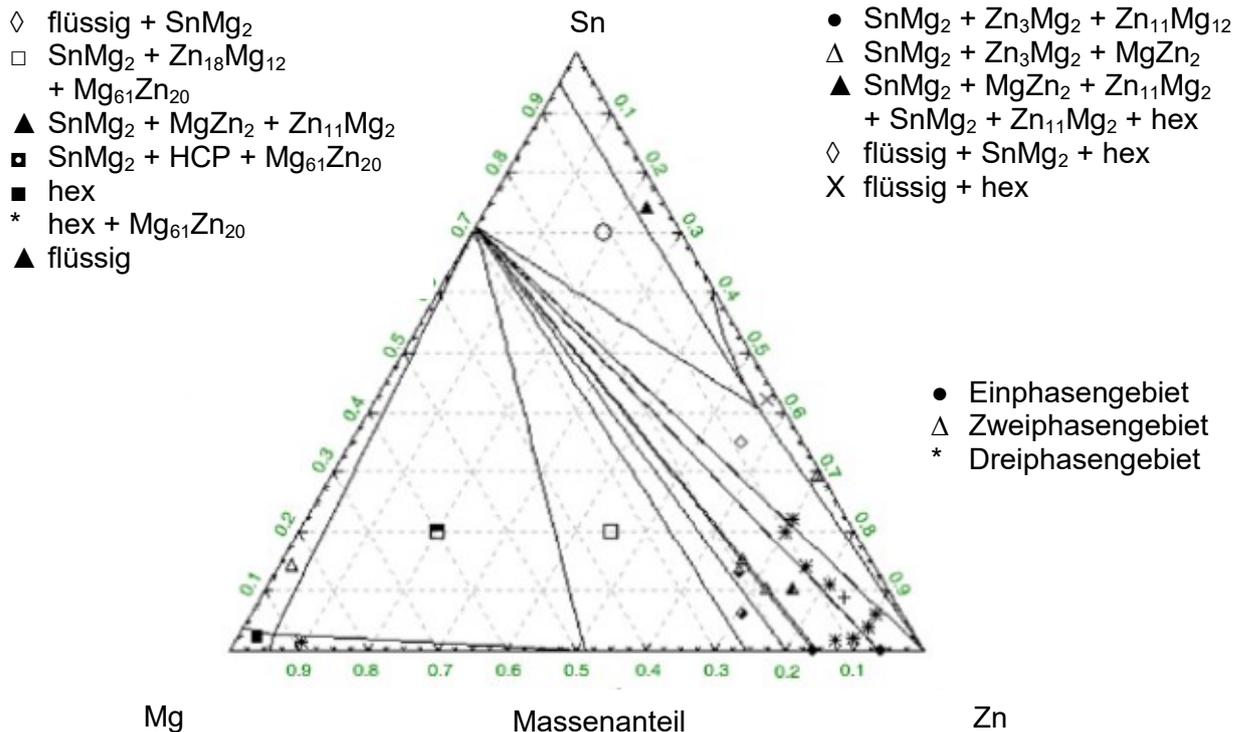


Abbildung 3.4: Kalkulierter isothermischer Schnitt des Sn-Mg-Zn-Systems bei 340 °C [7]

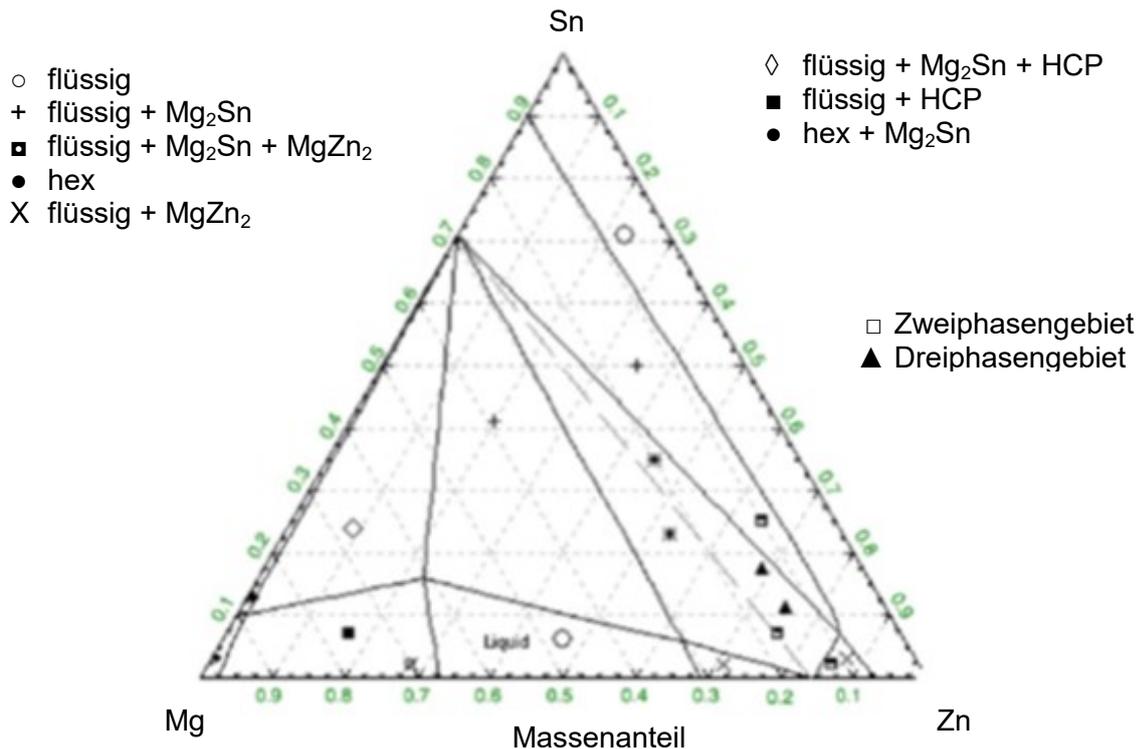


Abbildung 3.5: Kalkulierter isothermischer Schnitt des Sn-Mg-Zn-Systems bei 500 °C [7]

Ein ähnliches Bild ergibt sich bei der Darstellung der Flüssigkeitsprojektion des Sn-Mg-Zn-Systems. Die Berechnung nach Godecke und Sommer [25] liefert übereinstimmende Ergebnisse, sowohl in Bezug auf Temperatur und Zusammensetzung. [7]

Als letzte zu vergleichenden Ergebnisse, wählt Meng [26] die vertikalen Abschnitte des Mg_2Sn - MgZn_2 - und des Mg_2Sn -Zn-Systems, welche wie schon oben erwähnt pseudo-binäre Phasen darstellen. Aus den thermodynamischen Daten geht dabei hervor, dass die Zusammensetzung des eutektischen Punktes bei 356 °C einen Sn-Gehalt von 89,6 Masse-% im Mg_2Sn - MgZn_2 -Abschnitt ausmacht und dies sehr gut mit älteren Literaturwerten zu vergleichen ist. Ebenso stimmen Fachpublikationen und Berechnungen im zweiten Abschnitt überein. Hier ist der eutektische Punkt bei einer Temperatur von 570 °C erreicht und der Sn-Gehalt mit 72,8 Massen-% bestimmt. Die Daten zeigen auch ein Auftreten einer sehr kleinen Menge einer $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$ -Phase (0,0002 Massen-%). Bei schnellen Abkühlraten wird die Bildung dieser Phase wegen Schwierigkeiten in der Keimbildung unterdrückt. [7]

Auch bei verschiedenen Zusammensetzungen der Sn-Mg-Zn-Legierung stimmen die kalkulierten Daten mit jenen aus der Literatur überein. Lediglich bei einem Zn-Gehalt von 90 Massen-% und einer Menge von 5-6 Massen-% Sn kommt es zu größeren Diskrepanzen im dreiphasigen Bereich. Die Abbildung 3.6 zeigt den vertikalen Schnitt mit der soeben diskutierten Zusammensetzung. [6,7]

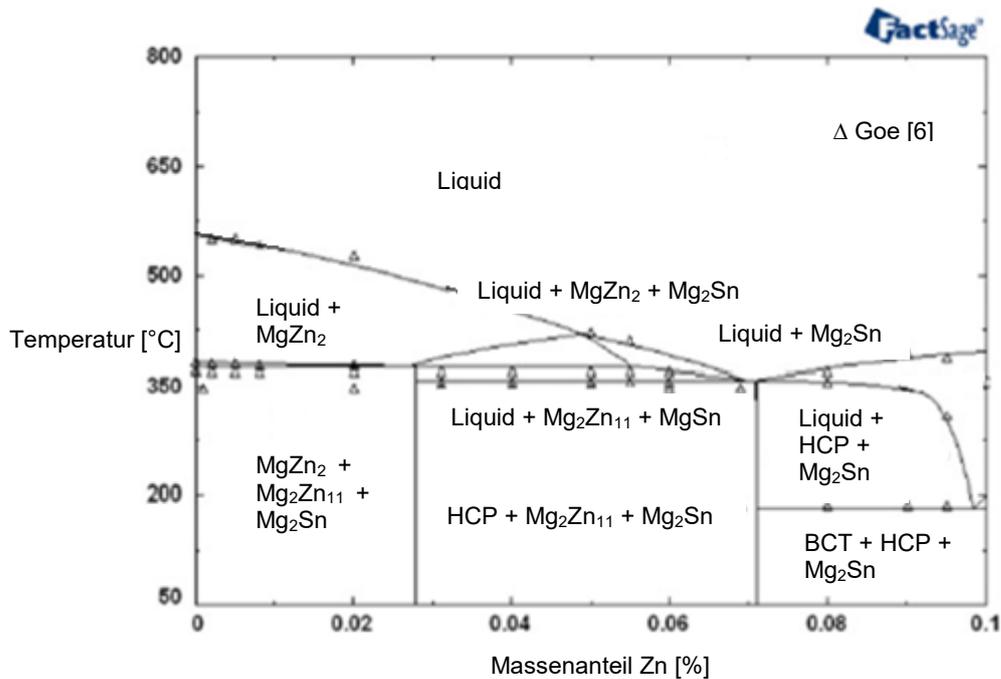


Abbildung 3.6: Kalkulierter vertikaler Abschnitt mit 90 Massen-% Zn und 5-6 Massen-% Sn [7]

In der Literatur lassen sich für diesen Bereich eine dreiphasige Region bestehend aus Liquid+MgZn₂+MgSn₂ sowie ein Zweiphasengebiet aus Liquid+Mg₂Sn nachweisen. In Abbildung 3.6 sind aber diese Punkte nicht ersichtlich. [7]

Weitere Berechnungen bzw. Experimente zum Phasensystem Sn-Mg-Zn beschäftigen sich im Speziellen mit den Ergebnissen der Differential Scanning Calormetry (DSC). Die vorliegenden Werte spiegeln den isothermen Schnitt des Phasendiagramms bei 300 °C wieder. Die Auswertungen ergeben kein Vorhandensein von ternären intermetallischen Verbindungen, was auch schon in älteren Versuchen von Godecke und Sommer [25] und deren Veröffentlichungen beschrieben wurde. Wie schon früher erwähnt, kommt es wiederum zur Ausbildung der Phase Mg₂Sn im Gleichgewicht bei einer Temperatur von 300 °C und einer Zink-Konzentration von 90-Massen-%. [8]

Die Auswertung der DSC-Kurven der vorliegenden Mg₂₅Sn₁₀Zn₆₅-Legierung zeigt das Auftreten eines starken endothermen Peaks und drei schwache Peaks in der Aufheizkurve der Probe, sowie zwei exotherme Abkühlkurven. In Tabelle 3.3 sind alle thermodynamischen Daten des DSC-Versuchs aufgelistet. [8]

Tabelle 3.3: Thermodynamischen Daten des DSC-Versuches nach J.Wang und P. Hudon [8]

System	Legierungs- zusammensetzung (at%)	Thermische Signale (°C)		Interpretation der berechneten Phasengrenzen
		Aufheizen	Kühlen	
Mg-Sn-Zn	Mg ₂₅ Sn ₁₀ Zn ₆₅	518	521	flüssig/flüssig+Mg ₂ Sn
		485	-	flüssig + Mg ₂ Sn/flüssig + Mg ₂ Sn + MgZn ₂
		362	-	-
		352	345	flüssig + MgZn ₂ ↔ Mg ₂ Zn ₁₁ + Mg ₂ Sn

Die Löslichkeit des Zn ist in der Mg₂Sn-Verbindung mit 0,2 Massen-% begrenzt und von Sn in der binären Mg-Zn-Phase entspricht einen Wert zwischen 0,0-4,0 Massen-%. [7,8]

Abbildung 3.7 zeigt die Aufheiz- und Abkühlkurve der Legierung bei einer Heizrate von 5 °C/min.

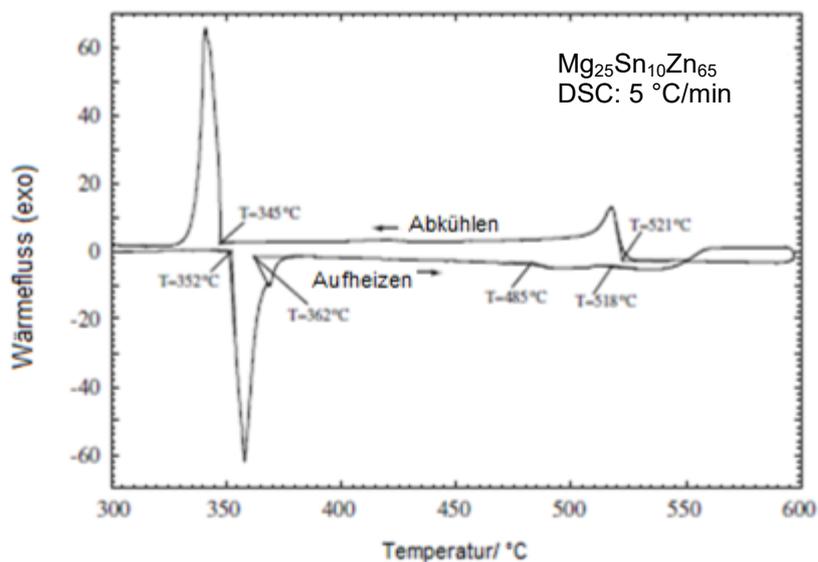


Abbildung 3.7: Aufheiz- und Abkühlkurve eines DSC-Versuches der Legierung Mg₂₅Sn₁₀Zn₆₅ [8]

Ähnlich den Ergebnissen aus älteren Literaturstellen (siehe Mingolo [27,28]), ist hier eine gute Übereinstimmung zwischen den verfügbaren experimentellen Daten und den Werten

aus den durchgeführten Versuchen zu sehen. In der nachfolgenden Abbildung 3.8 sind die charakteristischen Punkte im kalkulierten Bereich eingezeichnet. [7,8]

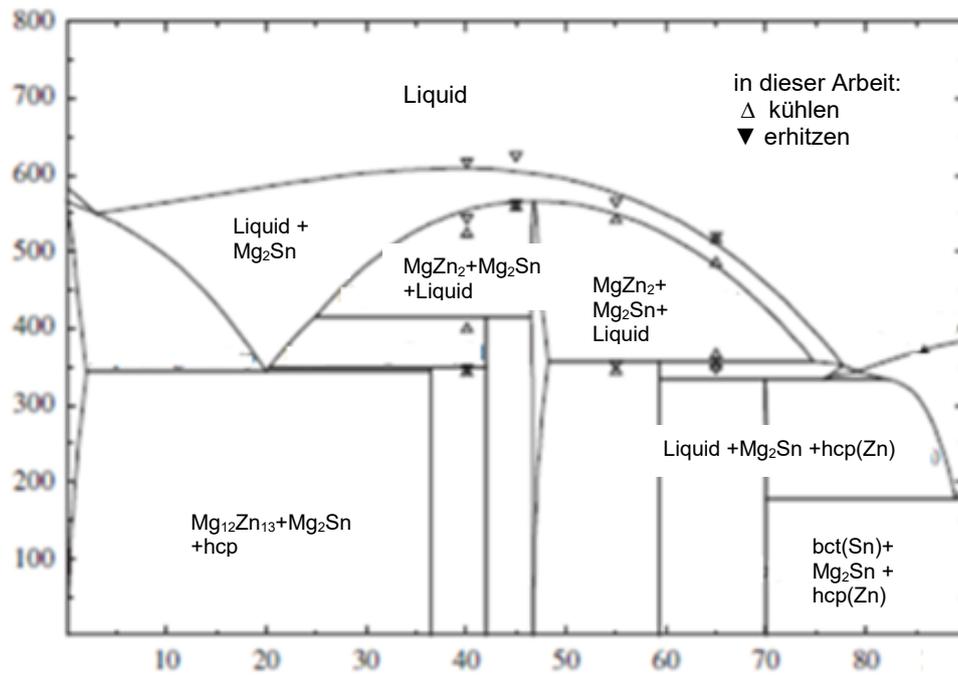


Abbildung 3.8: Kalkulierter isothermer Bereich des ternären Mg-Sn-Zn-Phasendiagramms nach Wang [8]

3.2.3 Sn-Mg-Bi-System

Vizdal und Braga [9] verwenden für die sequentielle Modellierung von Phasengleichgewichten und zur Bestimmung thermodynamischer Eigenschaften das CALPHAD-Verfahren. Dabei wird von binären Systemen ausgegangen. Anschließend erfolgt eine Übertragung in mehrphasige Bereiche. Die Grundoperation dieser Methodik liegt in der Berechnung der freien Gibb'schen-Energie für alle beteiligten Phasen. Besonders deren Minima sind zu berücksichtigen. Die allgemeine Formulieren der Gibb'schen Energie lautet [9]:

$$G^{tot} = \sum w^P G^P \quad (1)$$

G^{tot} totale Gibbs-Energie [J]

w^P Menge der Phase [-]

G^P Gibbs-Energie [J]

Für die Bestimmung der Gibbs-Energie einer bestimmten Lösungsphase ist die allgemeine Formel gültig:

$$G^p = \sum_i x_i {}^\circ G_i^p + G^{id} + G^E + G^{mag} + \dots \quad (2)$$

$x_i G_i^p$ Gibbs-Energie i in der kristallographischen Struktur [J]

x_i die molare Fraktion des Elementes i [-]

${}^\circ G_i^p$ molare Gibbs-Energie des reinen Elementes [J]

G^{id} ideale Vermischung [J]

G^E Beitrag der nicht idealen Wechselwirkung [J]

G^{mag} Beitrag der magnetischen Gibbs-Energie [J]

Wie schon beim ternären Phasendiagramm Sn-Mg-Zn, ist auch in diesem Fall eine Diskrepanz zwischen der berechneten und der unter Vizdal und Braga [9] experimentell bestimmten Löslichkeit des Wismut (Bi) im Zink gegeben. Noch größer ist der Unterschied bei den Elementen Bi und Sn, vor allem in der Region der Sn-reichen Seite des binären Bi-Sn-Phasendiagrammes. Durch die Erkenntnisse bezüglich einer geringeren Löslichkeit, ist unter Vizdal Und Braga [9,10] eine neue thermodynamische Berechnung des binären Bi-Sn-Phasensystems durchgeführt worden. Als Hilfsmittel dieser Untersuchungen kommt auch hier eine DSC zum Einsatz. Erste Versuche mit dieser Methode stammten von Ohtani und Ishida [30] sowie Lee [31], indem diese die Liquidus- bzw. die eutektische Temperatur gemessen haben. Zwischen den einzelnen thermodynamischen Modellierungen dieser Systeme gibt es verschiedenste Einschätzungen, da jeder einzelne die verwendeten Daten unterschiedlich einsetzte. Die Abbildung 3.9 zeigt das modellierte Bi-Sn-Phasendiagramm mit den Daten von Ohtani und Ishida. [9,10,29]

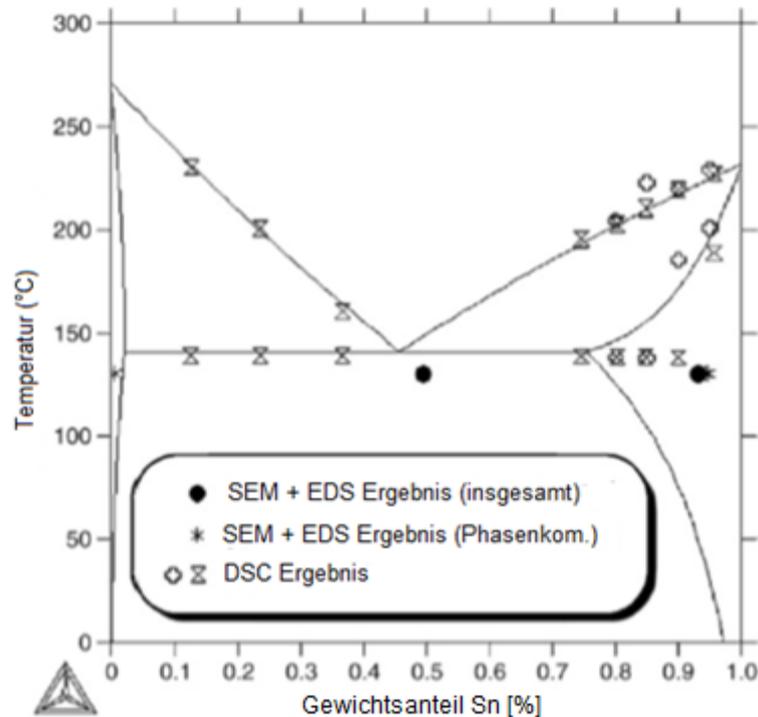


Abbildung 3.9: Bi-Sn-Phasendiagramm mit den Werten von Ohtani und Ishida [30]

Bei der Durchführung von DSC-Messungen stellten Ohtani und Ishida [30] fest, dass darauf zu achten ist, dass Wärmestrominstrumente Verwendung finden, damit die Möglichkeit einer Aufnahme der latenten Wärme besteht. Des Weiteren bedienten sie sich an Probengefäßen aus Aluminiumoxid und Argonatmosphäre. Typische Heizraten für diese Art von Versuchen sind:

- 20 °C/min
- 10 °C/min
- 5 °C/min
- 2.5 °C/min

Als Ergebnis stellte sich heraus, dass die Löslichkeit des Sn in der rhomboedrischen Bi-Phase unterschiedlich ist. In Bezug darauf ist in der Sn-reichen festen Lösung festzustellen, dass es zwischen den Ergebnissen von Ohtani und Ishida [30] (ca. 10 Gew.-%) und den vorliegenden Daten von Oelsen und Golücke [35] (25 Gew.-%) große Schwankungen herrschen. Weitere Berechnungen mit neueren Daten, hinsichtlich des Phasengleichgewichts, sowie aktuellere thermodynamische Werte aus den Versuchen von Asryan und Mikula [32] sind von Braga [9] und Niu [29] zur Hand genommen worden, um diese Lücke zu schließen. [9,10,29]

Untersuchungen von J. Vizdal, M.H. Braga und Ch. Niu [9,10,29] haben gezeigt, dass die Punkte aus den Versuchen von Ohtani und Ishida [30] heranzuziehen sind. Dabei ist auf die Löslichkeit des Wismuts in Zinn Rücksicht zu nehmen. Das neu kalkulierte Phasendiagramm ist in Abbildung 3.10 ersichtlich. Es enthält alle berechneten Werte der einzelnen Versuche.

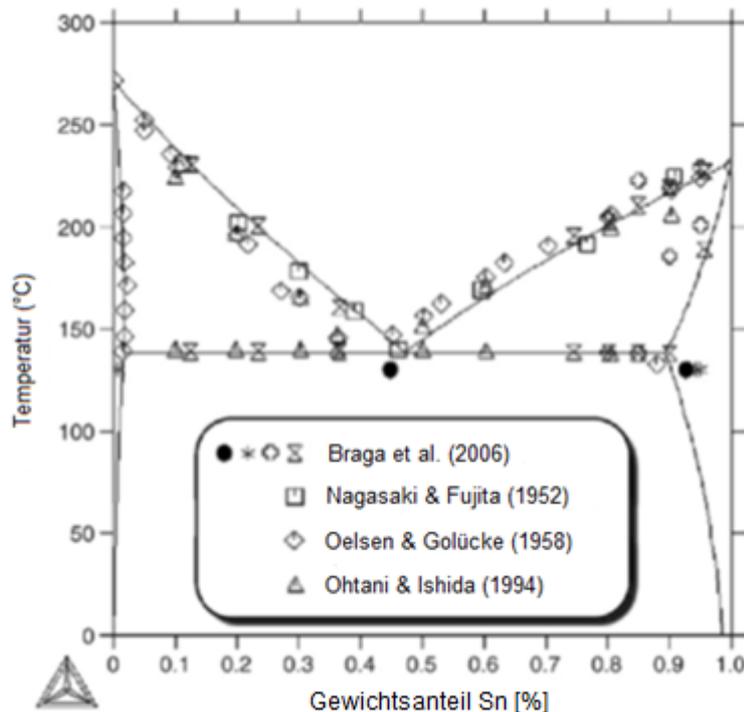


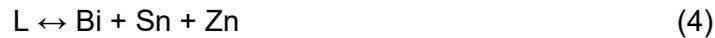
Abbildung 3.10: Bi-Sn-Phasendiagramm mit den kalkulierten Werten aus unterschiedlichen Literaturstellen [9]

Im Fall des modellierten Bi-Sn-Systems liegt die eutektische Temperatur bei 138,4 °C, was eine sehr guten Übereinstimmung mit dem gemessenen Wert von Braga [10] (136,6 °C) darstellt. Auch die ermittelten Werte von Ohtani und Ishida [30] mit 140,7 °C bzw. von Lee [31] mit 138,8 °C bewegen sich in einem engen Rahmen. Ebenso ist nach einer metallographischen Untersuchung eine pro-eutektische und eutektische Struktur in den Proben dieser Legierung nachzuweisen. Die binäre eutektische Reaktion, welche bei diesen Temperaturen abläuft, lautet wie folgt [9,10]:



Neben der Untersuchung des binären Bi-Sn-Zustandsdiagrammes erfolgte unter Niu [29] auch eine genaue Betrachtung der ternären Bi-Zn-Sn-Legierung. Wie schon bei vorgeschalteten Analyse wird auch unter Niu [29] die DSC-Methode angewandt. Die Ergebnisse von Niu [29] stimmen hinsichtlich ihres Gleichgewichtes mit denen von J. Vizdal

[9] im binären Systems nahezu überein. Die eutektische Temperatur liegt im Fall des Bi-Zn-Sn-Diagramms bei 134,1 °C und die entsprechende Reaktion lautet [9,10,29]:



Es zeigt sich, dass die gemessene Temperatur um ca. 4,2 °C höher liegt als jene, welche in älteren Literaturstellen angegeben ist (z. B. bei den Versuchen von Muzaffar [33]). Abbildung 3.11 zeigt die Aufnahme der DSC-Heizkurve einer Bi-Zn-Sn Legierung, welche eine Zusammensetzung aus 53,3 Gew.-% Bi, 41,8 Gew.-% Zn und 4,9 Gew.-% Sn hat. [9,10]

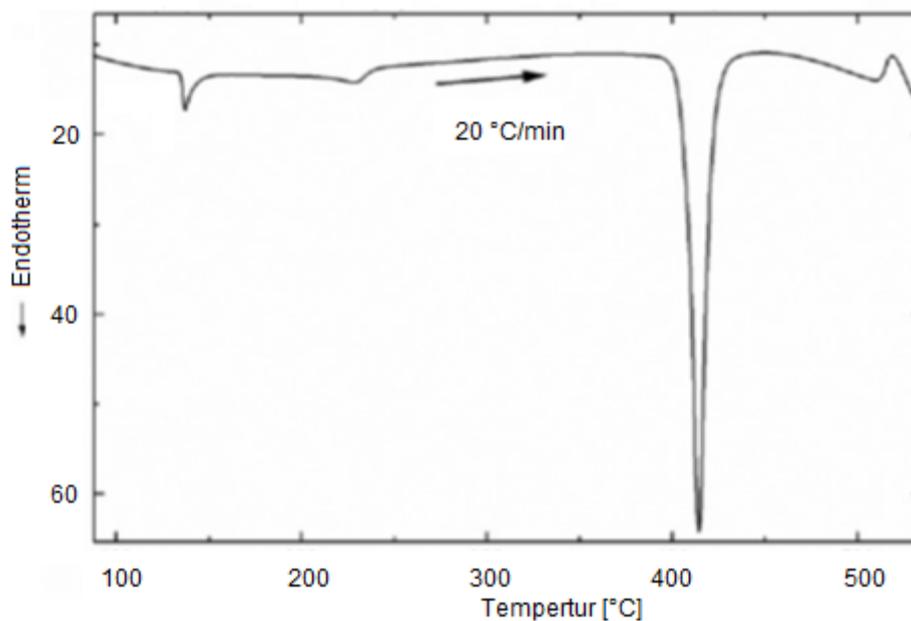


Abbildung 3.11: DSC-Heizkurve der einer Bi-Zn-Sn-Legierung [10]

Die Resultate der Aktivitätsmessungen unter Vizdal und Braga [10] stimmen mit jenen von Asryan und Mikula [32] überein. Um eine erneute Bestätigung dieser Werte zu erhalten erfolgte unter Vizdal und Braga [10] eine weitere Reihe von Versuchen, welche die Zustände in der Nähe der thermodynamischen Gleichgewichte dokumentieren. Die scheibenförmigen Proben wurden dabei in einem vorbestimmten Zeitintervall, bei unterschiedlichsten Temperaturen (100 und 120 °C) gegläht und in kaltem Wasser abgeschreckt. Auch hier erfolgte der Nachweis von koexistierenden Phasen durch Messung mittels DSC, welche zum Ergebnis einer unbestimmten Gleichgewichtsphase in der entsprechenden Bi-Sn-Komposition kommen. Obwohl einige Arbeiten bzw. Untersuchungen auf dem Gebiet der thermodynamischen Berechnungen von Bi-Sn- und Bi-Sn-Zn-Systemen mittels DSC-Methode vorgenommen worden sind, sind die Ergebnisse kritisch zu betrachten. [9,10]

Aufgrund unterschiedlichster Messmethoden kommt es zu breiten Streuung in den Ergebnissen. Dies steht in Diskrepanz mit den Werten aus dem Phasendiagramm von Vizdal [9]. Eine neue Auswertung des binären sowie ternären Phasendiagrammes ist laut Vizdal und Braga [9,10] sowie Niu [29] erstrebenswert. [9,10,29]

Neben den DSC-Versuchen finden in der Literatur auch andere Verfahren zum Einsatz. So ist beispielsweise eine Messung der Enthalpien beim Vermischen der Flüssigkeitsphase von Sn-Bi-Legierungen möglich. Jedoch führen die verschiedensten Werten auch zu unterschiedlichen Ergebnissen (siehe Sn-Mg-Zn-Legierung). Ein neuerer Ansatz ist die Messung der elektromotorischen Kraft (EMK) in der flüssigen Phase, vor allem die Versuche von Asryan und Mikula [32] sind hier hervor zu heben. [9,10,29]

Aktivitätsmessungen der einzelnen Elemente bei unterschiedlichen Temperaturen zeigen eine leichte positive Abweichung von den Idealwerten. Allerdings kommt es laut Braga und Vizdal [9,10] zu einer starken Streuung der Ergebnisse beim Vergleich der Enthalpien. Nur die Auswertungen von Seltz und Dukerley [34] bringen eine akzeptable Übereinstimmung mit den Werten aus den Literaturstellen von Vizdal [9], Braga [10] oder Niu [29].

In Anbetracht der Übereinstimmung zwischen den experimentell bestimmten Phasen und den thermodynamischen Werten aus der Literatur, ist es möglich eine relativ gute Bilanz zu ziehen. [9,10,29]

4 Differential Scanning Calorimetry (DSC)

Einen essentiellen Teil dieser Arbeit bildet die Untersuchung der temperaturabhängigen Stoffeigenschaften beider Legierungssysteme. Als eines der wichtigsten Analysegeräte für hierfür hat sich die Differential Scanning Calorimetry (im weiteren DSC genannt) herauskristallisiert, da mit ihr eine Vielzahl von Informationen bezüglich des Werkstoffverhaltens zu gewinnen sind. Wichtige Daten, wie die ungefähre Reaktionstemperaturen oder Art der Reaktion (exotherm, endotherm), lassen sich mit diesen Verfahren einfach ermitteln. Eine anschließend durchgeführte Auswertung der Ergebnisse, lässt quantitative Rückschlüsse zu, wie z. B. die charakteristische Temperatur der Reaktion oder Umwandlung, die Reaktionswärme oder den Wärmestrom. Damit ergibt sich die Möglichkeit zur Aufstellung von Phasendiagrammen und einer ergänzenden kinetischer Betrachtung. Vor allem Letzteres ist für die vorliegende Arbeit von entscheidender Bedeutung. [16,20]

4.1 Messprinzip und Messmethodik der DSC

Für Messungen mittels DSC wird eine Probe, auch „Sample“ genannt, neben einer Vergleichssubstanz „Reference“ einem strengen Temperaturprogramm unterworfen. Mittels Thermoelementen unter den jeweiligen Messstellen, erfolgt die Aufzeichnung der Proben-, der Referenz- und der Systemtemperatur in Abhängigkeit von dem aktuellen Punkt im Aufheiz- bzw. Abkühlprogramms. Abbildung 4.1 zeigt die schematische Darstellung des Grundprinzips der Anlage. Da Probe und Referenz mit getrennten, elektrischen Heizelementen verbunden sind, besteht die Möglichkeit diese stets auf gleichen Temperaturen zu halten. Thermische Effekte können durch zusätzliche Heizung der kälteren Seite Ausgleich finden. Dabei handelt es sich um eine „Dynamische Leistungs-Differenz Kalorimetrie“. [16,18]

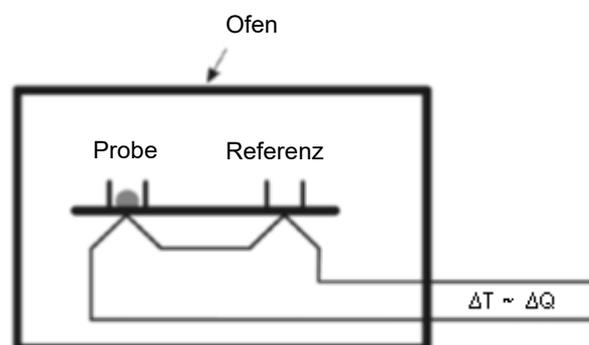


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung einer DSC-Anlage [18]

Als Vergleichsproben dienen meist Stoffe, die im untersuchten Temperaturbereich dem thermischen Verhalten der Probe sehr ähnlich sind, aber keine Peaks aufweisen. [16]

In Hinblick auf die Durchführung von DSC-Versuchen, haben sich bestimmte Methoden Laufe der Jahre bewährt. Ein Messzyklus, welcher oft in der Literatur zu finden ist besteht aus einer Aufheizung mit nachfolgender Abkühlung. Diese Fahrweise wird meistens dreimal durchlaufen, um repräsentative Kurven zu bekommen. Abbildung 4.2 zeigt ein solches Thermogramm eines DSC-Versuches. [20]

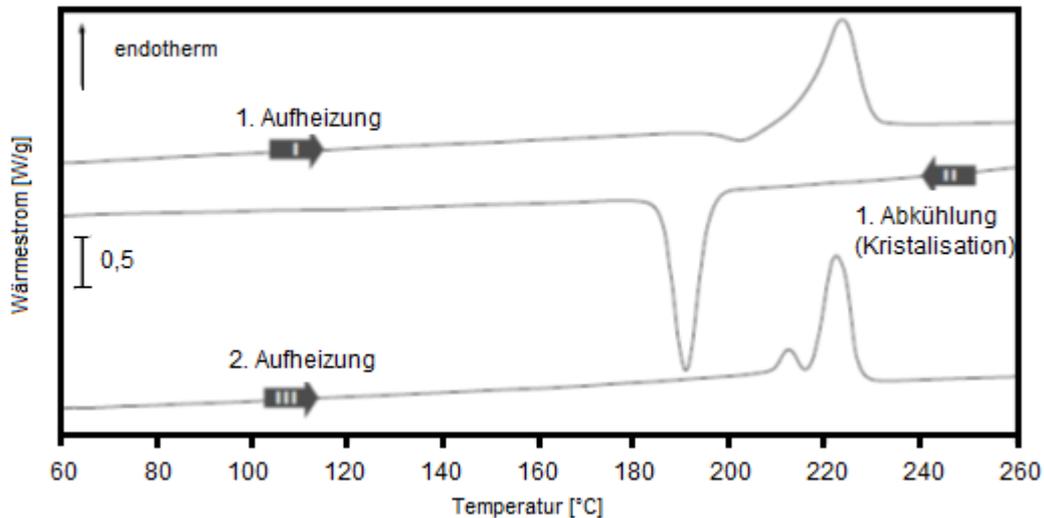


Abbildung 4.2: Thermogramm eines DSC-Versuches [18]

Bei der Wahl der geeigneten Heiz- bzw. Kühlraten ist auf den gewünschten, zu messenden Effekt zu achten. Auch hier gibt die Literatur geeignete Werte vor. In Hinblick auf Schmelz- und Kristallisationsuntersuchungen haben sich Heizraten in folgenden Schritten bewährt: [17]

- 10 K/min
- 7,5 K/min
- 5,0 K/min
- 2,5 K/min

Für einen besseren Temperatúrausgleich in der Probe und der Herstellung definierter thermischer Konditionen, erfährt das zu untersuchende Material am Beginn und am Ende jedes Messzyklus eine isotherme Belastung. Dadurch ist sichergestellt, dass der Versuchskörper vor jeder neuer Aufheizphase eine homogene Starttemperatur besitzt. Abbildung 4.3 zeigt einen Abschnitt eines Messprogrammes, indem diese isothermen Bereiche gut zu erkennen sind. [20]

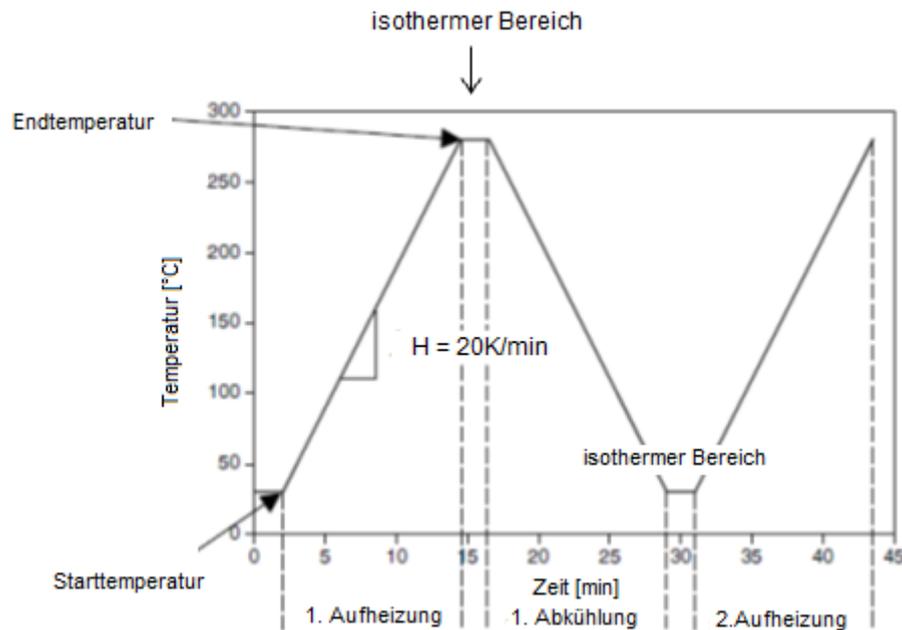


Abbildung 4.3: Darstellung eines Temperatur-Zeit-Messprogramms mit isothermen Bereichen [18]

4.2 Kalibration der DSC

Bevor eine Versuchsreihe mit einer neuen Heizrate durchgeführt wird, ist es notwendig eine Kalibration mit Referenzmaterialien vorzunehmen. Die Grundforderung einer solchen Kalibrierung ist, eine möglichst große Ähnlichkeit zwischen Proben- und Geräteparameter einerseits und Kalibrier- und Messbedingungen andererseits herzustellen. Vor allem Wärmeverluste sind während der Versuche vom zeitlichen Verlauf abhängig und sollten für Kalibrierung und Messung gleich sein. Die Einteilung dieser Prozedur erfolgt dabei in zwei Bereiche, nämlich in Temperatur- und Empfindlichkeitskalibration. Für die verwendeten Substanzen gelten dabei bestimmte Anforderungen, wie [16,19]:

- hohe (möglichst definierte) Reinheit
- genaue bekannte Stoffdaten (Umwandlungsenthalpie, Umwandlungstemperatur)
- nicht hygroskopisch, lichtempfindlich oder toxisch
- keine Zersetzung
- keine Reaktion mit dem Tiegelmaterial oder der Atmosphäre

Ein wichtiger Aspekt hinsichtlich der Kalibrationssubstanzen ist der zu untersuchende Temperaturbereich. Da es sich im vorliegenden Fall um Sn-Basislegierungen handelt, sind

nur Kalibrierwerkstoffe mit einer maximalen Schmelztemperatur von 660 °C nötig. Tabelle 4.1 zeigt die benutzten Metalle. [17,19]

Tabelle4.1: Kalibriersubstanzen für die durchgeführten DSC-Versuche [19]

Substanz	Temperatur [°C]	Art der Umwandlung	Umwandlungsenthalpie [kJ/mol]
In	156,6	Schmelzen	3,28
Sn	231,9	Schmelzen	7,19
Bi	271,4	Schmelzen	11,09
Al	660	Schmelzen	10,7

4.2.1 Temperaturkalibrierung

Beim Aufschmelzen der Kalibriersubstanzen ergeben sich Messkurven in Form von „Peaks“, aus welchen die extrapolierte Anfangstemperatur T_e zu entnehmen ist. Dieser ist der tatsächliche Probertemperatur zuzuordnen. Die Punkte auf der entstehenden Kurve sollen dabei so eng wie möglich beieinander liegen, damit ein repräsentatives Ergebnis vorliegt. Da T_e von der Heizrate abhängig ist, muss eine Kalibrierung für jede dieser versuchsrelevanten Raten erfolgen. Sollte dies nicht möglich sein, erfolgt eine Kalibrierung in mehreren Schritten mit abnehmender Heizrate. Als Messunsicherheit von Seiten der Thermoelemente ist ein Wert von 0,5 °C unterhalb von 300 °C oder bis zu 2 °C bei Temperaturen über 700 °C zu beachten. [19,20]

4.2.2 Enthalpiekalibrierung

Durch eine weitere Auswertung des Messsignales bzw. der Peakflächen soll der Enthalpiekalibrierung der wahre Reaktionswärmestrom bzw. die wahre Reaktionswärme zugeordnet werden. Die Unsicherheitsbereich für Kalibriersubstanzen beläuft sich in diesem Fall auf 0,1 %. Bei DSC-Apparaturen erfolgt durch Aufnahme von Stoffwerten dieser Substanzen die Bestimmung der relativen Wärmemengen der Materialien. Die Grundgleichung dafür lautet [20]:

$$\Delta T(t) = -R \cdot \Phi_r - R \cdot (C_p - C_R) \cdot \beta - R \cdot C_p \cdot \left(\frac{dT}{dt}\right) \quad (7)$$

Wichtige Voraussetzungen für eine erfolgreiche Enthalpiekalibration sind in erster Linie gleichbleibende Geometrien des Messsystems, präzise Temperaturmessungen, möglichst weitgehende Unabhängigkeit des Messsignals von Probenparametern und nur von der Temperatur abhängige, thermophysikalische Eigenschaften des Messsystems. [20]

Durch eine große Sorgfalt bei der Durchführung der Kalibrationen, ist auch eine hohe Qualität bei den Messergebnissen erreichbar.

4.3 Geräteparameter der DSC

Für die Durchführung der Versuche am Institut für Nichteisenmetallurgie kommt eine DSC-Apparatur vom Typ DSC 204 F1 Phoenix der Firma NETZSCH zum Einsatz. Die wichtigsten technischen Daten lauten [21]:

- Temperaturbereich: 180-700 °C
- Heizraten: 0,001-100 K/min
- Signalrauschen: < 60 nV
- Leistungsvermögen: 230 V, 50 Hz

In Abbildung 4.4 ist das DSC-Messgerät, welches für die jeweiligen Versuche Verwendung findet, zu sehen.



Abbildung 4.4: DSC-Apparatur am Institut für Nichteisenmetallurgie

4.4 Probenpräparation

Neben der Kalibrierung ist für qualitativ hochwertige Messergebnisse auch eine sorgfältige Probenvorbereitung wichtig. Die Masse hängt dabei stark von den zu untersuchenden kalorischen Effekten ab. Durch eine zu schwere Einwaage des Materials, kann es zu

Überlagerungen von thermischen Signalen kommen, wobei bei zu geringen Massen durch starkes Rauschen des Messsignals der zu detektierende Wärmestrom verschwindet. Ein essentieller Punkt bei der Präparation der Probe ist die Erzeugung einer ebenen Grundfläche, da diese einen definierten Wärmekontakt zum Boden des Tiegels haben soll. Somit eine präzise Messung der Aufheiz- bzw. Erstarrungssignale möglich. Ebenfalls ist darauf zu achten, dass im Tiegel selbst, das zu untersuchende Material in der Mitte liegt, um eine gleichmäßige und definierte Wärmeübertragung zwischen Probe, Tiegel und Temperatursensoren des Kalorimeters zu ermöglichen. [18]

Ebenso darf während der gesamten Versuchsdurchführung keine Reaktion zwischen Tiegel und Probe stattfinden. In dieser Arbeit werden Al_2O_3 -Tiegel verwendet, da diese nicht mit der Sn-Basislegierung interagieren. In Abbildung 4.5 sind die präparierte Proben sowie der Tiegel zu sehen. [18]

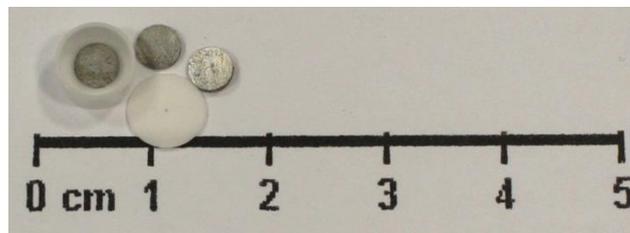


Abbildung 4.5: DSC-Proben mit Al_2O_3 -Tiegel und Tiegelerdeckel

4.5 Auswertung und Interpretation der Messkurven

Wie schon erwähnt liegen die Messergebnisse in Kurvenform dar. Für die Auswertung dieser dient das Computerprogramm „NETSCH Proteus Thermal Analysis“. Allein der Verlauf eines Messsignals kann schon Rückschlüsse auf bestimmte Werkstoffe geben, da es zuerst zu Abgleichungen dieses mit Referenzdaten kommt. Danach erfolgt die Ermittlung charakteristischer Temperaturen, wie Anfangstemperatur, auch „Onset-Temperatur“ genannt oder der Peaktemperatur (siehe Abbildung 4.6). Zur Ermittlung der Reaktionswärme ist die Auswertung der Flächen unter den Kurven und der Basislinie notwendig. Die Bestimmung des Reaktionswärmestroms hingegen dient zur kinetischen Untersuchung des Materials. Hier kann es zu zeitlichen Verzögerungen und zum Verschmieren des Messsignals gegenüber dem Original kommen. Grad und Qualität dieser „Schmierung“ unterscheidet sich je nach Art der DSC, sowie deren Abhängigkeit von den Messparametern wie Erwärmungsrate, Temperatur oder Probengröße. Um dieses Problem zu beseitigen ist ein Verfahren welches „Entschmierung“ genannt wird notwendig, welches im Folgenden beschrieben wird. [19]

Zuerst erfolgt eine lineare Transformation einer Abszisse, welche meistens die Temperatur-Achse ist, in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der beiden Kalibrierstufen (Temperatur und Enthalpie). Daraus ergibt sich die Bestimmung der Basislinie und eine Elimination von Wärmetransportphänomenen, welche schädliche Einflüsse auf Messkurven haben. Als letzten Schritt wird erfolgt eine Umwandlung der Wärmestromratenfunktion in eine spezifische Wärmekapazität und die Integration stark ausgeprägter thermodynamischer Potentialfunktionen. [19]

Abbildung 4.6 zeigt eine ausgewertete Kurve mit den verschiedensten charakteristischen Temperaturen und den dazugehörigen Begriffen, welche auch nötig sind um eine spätere Interpretation durchführen zu könne. Die jeweiligen Bezeichnungen sind nachfolgend erklärt. [19]

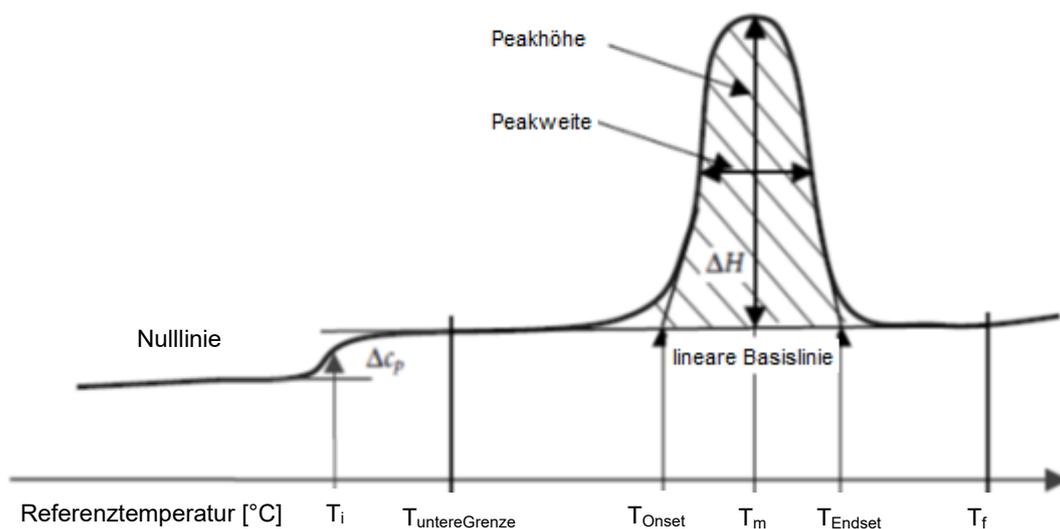


Abbildung 4.6: DSC-Messkurve mit charakteristischen Kennwerten [18]

Nulllinie

Die Nulllinie ist mit Hilfe einer Leermessung zu generieren. Dabei wird ein Versuch gestartet, ohne dass sich ein Tiegel bzw. eine Probe in der Apparatur befindet. So erfolgt lediglich das Aufzeigen des thermischen Verhaltens des Messsystems. [19,20]

Basislinie

Die Bestimmung der Basis- und Grundlinie erfolgt durch das verbinden von Anfang und Ende des gemessenen Peaks. Zwischen diesen Punkten findet kein Wärmeaustausch statt. [19,20]

Peak

In einer gemessenen Kurve bildet sich dann ein Peak aus, wenn der stationäre Zustand durch thermisch aktive Wärmeproduktion oder -verbrauch in der Probe gestört wird. Je nachdem ob es sich zu einen endothermen oder exothermen Prozess handelt, bildet sich dieser nach oben oder unten aus. Bei der Initialtemperatur T_i beginnt der Peak sich auszubilden und erreicht das Maximum bzw. Minimum bei der maximalen Peaktemperatur T_p und läuft danach wieder mit der Basislinie zusammen. Nur wenn ein Übergang mit Wärme (z. B. Schmelzen) assoziiert wird, führt dies zu einer Peakausbildung, ansonsten tritt nur eine Änderung der Form der gemessenen Kurve auf. [19,20]

Initialisierte Peaktemperatur T_i

Hier startet die Abweichung der Messkurve von der Basislinie und der Peak beginnt, wie in Abbildung 4.6 dargestellt, zu wachsen. [19,20]

Onset-Temperatur T_{Onset}

Die Auswertung der Onset-Temperatur erfolgt dadurch, dass die Tangente des aufsteigenden Peaks mit der Basislinie geschnitten wird. Im deutschsprachigen Raum ist sie auch unter dem Namen Anfangstemperatur bekannt. [19,20]

Peaktemperatur T_m

Die maximale Differenz zwischen den gemessenen Daten und der interpolierten Grundlinie ist die Peaktemperatur. Dieser ist nicht notwendigerweise das absolute Maximum der Kurve (siehe Abbildung 4.6). [19,20]

Höchstfertigungstemperatur T_{Endset}

Sie bildet das Gegenstück zur Onset-Temperatur und wird durch Schneiden der Tangente des absteigenden Peaks mit der Basislinie erzeugt, welches in Abbildung 4.6 ersichtlich ist. [19,20]

Finale Höchsttemperatur T_f

Der ausgebildete Peak geht dabei wieder in die Grundlinie zurück. [19,20]

Nachdem Auswertung der Kurven, ist diese noch zu interpretieren, worauf oftmals auf bereits bekannte Referenzkurven zurückgegriffen wird.

Trotz einer zuvor durchgeführten Kalibrierung, zur Beseitigung von Parametern welche die Messung beeinflussen, ist bei der Interpretation der einzelnen Peaks mit Vorsicht vorzugehen. Denn diese Kurven können noch immer durch Konstanten wie die Wärmerate,

Wärmeleitfähigkeit des Tiegels, der Wärmekapazität der Probe oder deren Struktur belastet sein. Ebenso ist die Lage des Samples im Tiegel oder auch die Art des Gases im Hohlraum des Messsystems zu berücksichtigen. [19]

Um die richtigen Rückschlüsse von Phasendiagrammen und deren Auf- bzw. Abkühlkurven ziehen zu können sind einige Aspekte in Bezug auf DSC-Kurven zu beachten [20]:

- Unterkühlung: dies führt zu einer relativ scharfen Unstetigkeit in den Abkühlkurven, wobei die Temperatur kurz zu steigen beginnen kann.
- Ungleichgewichtszustände: durch ein rasches Abkühlen (Entmischung) sind diese Phänomene zu beobachten, da die Diffusion nicht mehr für einen Konzentrationsausgleich reicht. Dadurch kann eine genaue Zuordnung signifikanter Punkte (Soliduskurve, Eutektikale) zu den jeweiligen Gleichgewichtstemperaturen nicht mehr erfolgen. Es stellen sich „scheinbare“ Soliduslinien oder „unerwartete“ Eutektika mit abweichenden Zusammensetzungen ein. Abhilfe leistet eine langsam durchgeführte Abkühlung.
- Fest-Fest-Umwandlungen: durch das Erreichen der Löslichkeitslinie ist nur eine Freisetzung von kleinen Umwandlungswärmen möglich.

Ein wichtiger Aspekt für jede Art von Interpretation ist, dass die Ergebnisse mit anderen Analyseverfahren (z.B. FactSage-Berechnungen, metallographischen Schliffen,...) zu vergleichen sind. [19,20]

5 Ergebnisse

Die Legierungssysteme und deren genauen Zusammensetzung, welcher für eine genaue Untersuchung zu betrachten sind, finden sich in den nachfolgenden Tabellen 5.1 und 5.2. Dabei sind die Gehalte der Elemente ist in Gew-% angegeben.

Tabelle 5.1: Zusammensetzung der Proben aus dem Sn-Mg-Zn-Legierungssystem

Name	Sn	Mg	Zn
DZ 1	93,0	3,5	3,5
DZ 2	91,8	4,7	3,5
DZ 3	92,0	3,7	4,3
DZ 4	91,3	4,5	4,2
DZ 5	92,4	4,1	3,5

Tabelle 5.2: Zusammensetzung der Proben aus dem Sn-Mg-Bi-Legierungssystem

Name	Sn	Mg	Bi
X 1	94,1	2,4	3,5
DB (*)	93,2	2,5	4,3
DB 4	94,0	2,2	3,8

Um eine quantitative Aussage über die Resultate der DSC-Versuche hinsichtlich der Phasenbildung treffen zu können, ist eine Gegenüberstellung mit theoretischen Berechnungen, sowie metallographische Untersuchungen erforderlich. Für die Auswertung und Diskussion der Ergebnisse wird jeweils eine bestimmte Zusammensetzung der Sn-Mg-Zn- bzw. Sn-Mg-Bi-Legierung genauer betrachtet. Die hier im Kapitel abgebildeten Grafiken beinhalten nur die Resultate dieser Proben. Natürlich erfolgt zudem auch eine Bewertung der anderen Versuche, welche im Anhang aufgelistet sind.

5.1 Auswertung der FactSage-Berechnung

Im ersten Schritt erfolgt eine thermodynamische Kalkulation der beiden Legierungssysteme mit Hilfe des Computerprogrammes FactSage 6.3. Neben den ternären Phasendiagrammen, ist das Augenmerk auf die Abkühlkurven bei den einzelnen Zusammensetzungen gerichtet. Die Berechnung der individuellen Kurven basiert auf Grundlage des Scheil-Gulliver-Modells, welches davon ausgeht, dass die Diffusion in der Schmelze unendlich schnell ist und somit

jederzeit eine homogene Zusammensetzung der Flüssigphase eintritt. Ebenso gilt die Annahme, dass eine Diffusion im Festen vernachlässigbar ist, was dazu führt, dass an der Phasengrenze zwischen Schmelze und Feststoff ein lokales thermisches Gleichgewicht vorliegt. Dies ist durch folgende Formeln beschrieben [12]:

$$C_{\alpha} = k \cdot c_0 \cdot (1 - f_s)^{k-1} \quad (5)$$

$$f_s = 1 - \left(\frac{T_s - T}{T_s - T_L} \right)^{\frac{1}{k-1}} \quad (6)$$

C_{α}Konzentration im Festen [mol/l]

f_sKonzentration für den erstarrten Anteil [mol/l]

kVerteilungskoeffizient [-]

c_0Anfangskonzentration in der Schmelze [mol/l]

T_LSchmelztemperatur [°C]

T_s Erstarrungstemperatur [°C]

In Abbildung 5.1 ist ein binären Systems A-B zu sehen, welches nach dieser Methodik berechnet wird. [12]

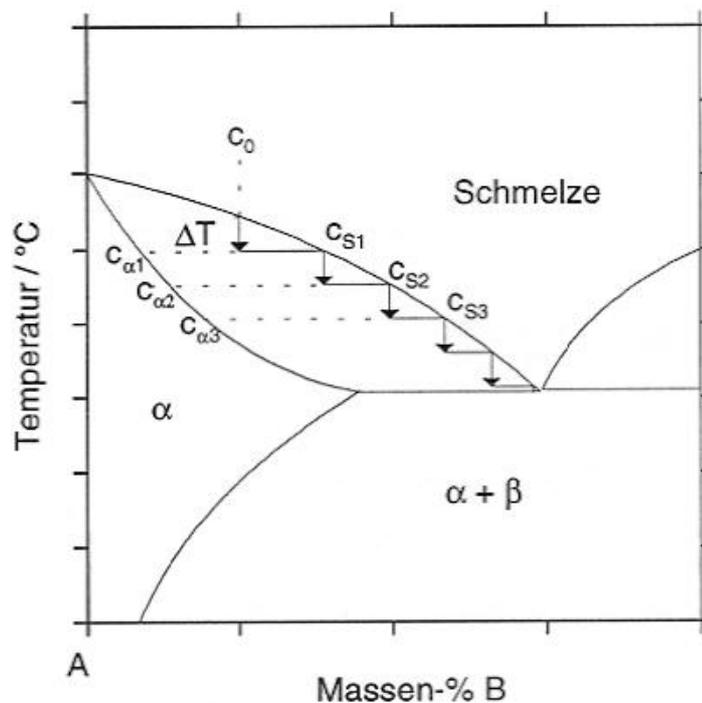


Abbildung 5.1: Darstellung des Scheil-Gulliver-Modells bei einem binären Systems A-B [12]

Die Ausgangszusammensetzung c_0 erfährt, im Vergleich zum Erstarrungsintervall eine geringe Unterkühlung im Temperaturintervall ΔT , dabei wird das lokale thermodynamische Gleichgewicht berechnet. Der erstarrte Kristall hat nun die Zusammensetzung c_{a1} und die Restschmelze verändert ihre Zusammensetzung zu c_{s1} . Da, wie schon zuvor erwähnt, keine Diffusion im Festen zulässig ist, bleibt der erstarrte Festkörper unverändert. [12]

Die berechneten Phasendiagramme der beiden ternären Sn-Basis-Systeme sind in den Abbildung 5.2. bzw. 5.3 zu sehen. Dabei handelt es sich um Kalkulationen bei Atmosphärendruck und bei einer Temperatur von 25 °C. Des Weiteren sind die genauen Konzentrationen der untersuchten Proben hervorgehoben. Die Datenbanken für die Kalkulation des binären Mg-Bi-Phasendiagramms sind lückenhaft, weshalb es zu Fehlern bei der Berechnung kommt. Diese zeigen sich unter anderen dadurch, dass „falsche“ Liquiduslinien im Diagramm dargestellt sind (siehe Abbildung 5.3, Mitte).

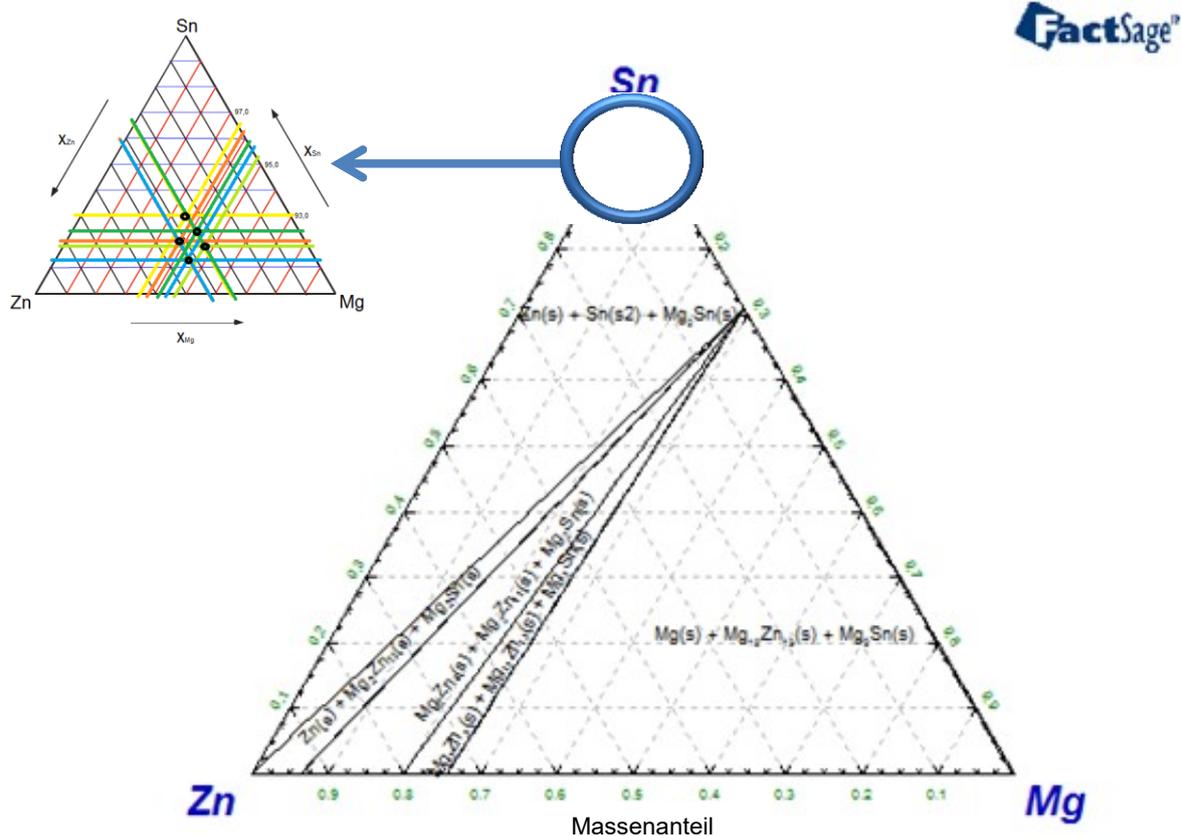


Abbildung 5.2: Ternäres Sn-Mg-Zn-Phasendiagramm bei 25 °C laut FactSage

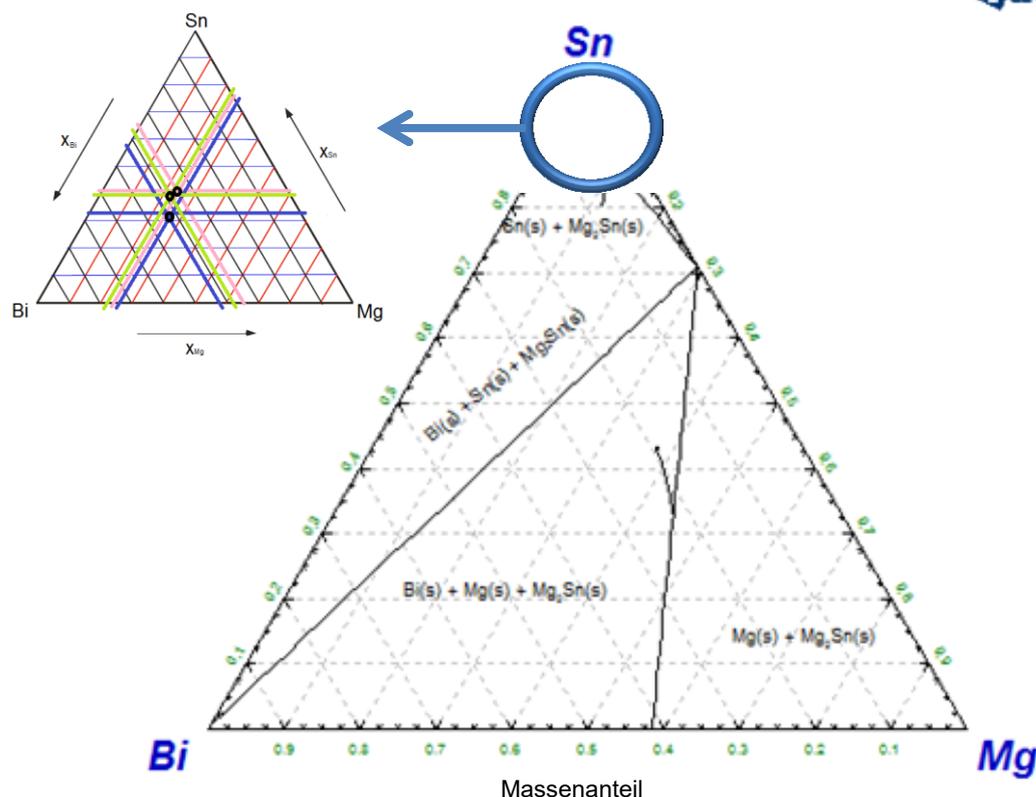


Abbildung 5.3: Ternäres Sn-Mg-Bi-Phasendiagramm bei 25 °C laut FactSage

Um eine genauere Aussage in Bezug auf ausgebildete Phasen, Eutektika und deren Zusammenspiel mit der Temperatur treffen zu können, ist es sinnvoll auch die Abkühlkurven der Legierungen zu berechnen. Nachfolgende Abbildungen zeigt eine Gegenüberstellung dieser für die Sn-Mg-Zn-Legierung mit unterschiedlichster Zusammensetzung. Tabelle 5.3 steht die beiden analysierten Proben da.

Tabelle 5.3: Zusammensetzung der mittels Abkühlkurve dargestellten Proben

Name	Sn	Mg	Zn
DZ 1	93,0	3,5	3,5
DZ 4	91,3	4,5	4,2

Bei beiden Systemen zeigt sich, dass es zuerst zur Bildung der intermetallischen Phase Mg_2Sn bei ca. 273 °C kommt. Wird beim Abkühlen eine Temperatur von 190 °C erreicht, erfolgt auch die Erstarrung des Zinks. Zum Schluss tritt die Bildung der Zinnmatrix ein. Eine weitere Übereinstimmung beider Systeme ist, dass sich das Eutektikum bei einer Temperatur von 183 °C einstellt. Die dabei ablaufende Reaktion lautet:



Die in Abbildung 5.4 dargestellte Kurve zeigt die Abkühlkurve der Probe DZ1.

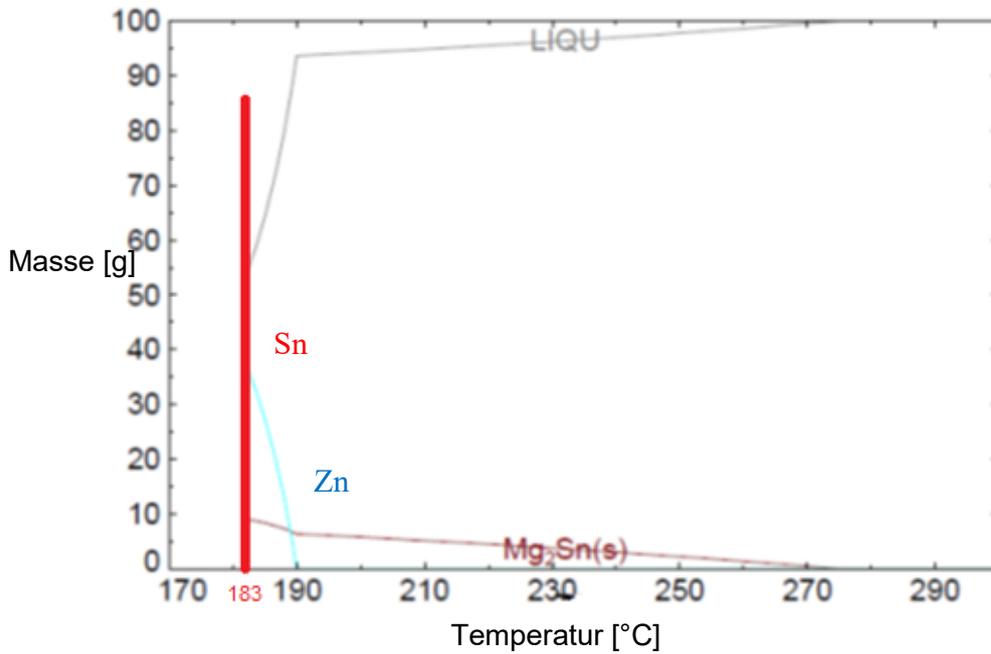


Abbildung 5.4: Abkühlkurve der DZ1-Probe laut FactSage

Als Gegenüberstellung ist in Abbildung 5.5 die Kurve der DZ4-Probe zu sehen.

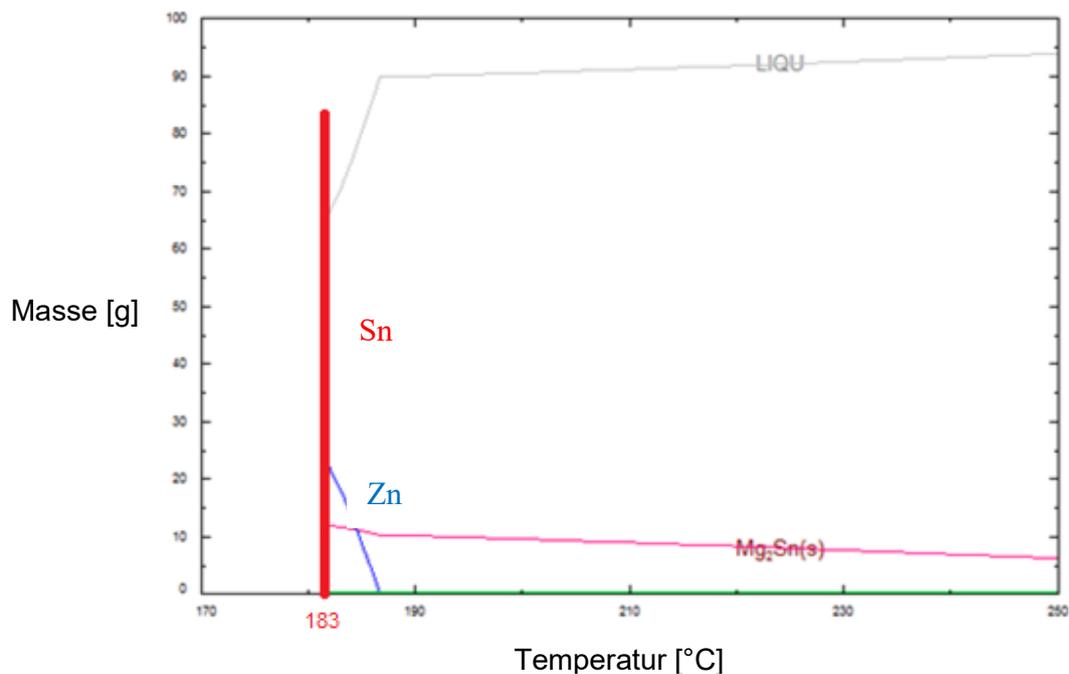


Abbildung 5.5: Abkühlkurve der DZ4-Probe laut FactSage

Trotz der großen Ähnlichkeit beider Abkühlkurven lassen sich Unterschiede in den jeweiligen Zusammensetzungen erkennen. Die signifikanteste Diskrepanz zwischen den beiden Systemen liegt darin, dass der eutektische Bereich der Probe DZ4 größer ausfällt als jener von DZ1. Dies ist dadurch zu erklären, dass diese Zusammensetzung einen geringeren Basisgehalt an Zinn und einen höheren Anteil der Begleitelemente aufweist. Des Weiteren erfolgt die Erstarrung des Zinks aus der Schmelze in der DZ4-Legierung bei geringeren Temperaturen als jene der DZ1.

5.2 Auswertung der DSC-Versuche

Hauptaugenmerk der Auswertung liegt auf den durchzuführenden Versuchen mittels DSC (siehe Kapitel 4). Durch die Aufnahme von Abkühlkurven und deren Auswertung ist es möglich, genaue Vorhersagen betreffend Phasenumwandlung bei bestimmten Temperaturen zu treffen. Diese Ergebnisse haben einen relativ „realen“ Bezug zu jenen Prozessen, wie sie in der Industrie Anwendung finden. Ein Vergleich dieser Werte mit jenen aus den idealisierten Berechnungen mittels FactSage wird ebenso dargestellt.

Die Proben befinden sich während des Versuches in einem Al_2O_3 -Tiegel, damit es zu keinen Reaktionen zwischen dem Material und dem Gefäß kommt. Stickstoff fungiert als Spülgas, welcher mit einer Durchflussrate von 20 ml/min in den Probenraum der DSC-Anlage strömt. Bei der Auswahl der Aufheizraten erfolgt eine Anlehnung an die fachspezifische Literatur. Somit belaufen sich die unterschiedlichsten Heizprogramme auf folgende Werte:

- 10 K/min
- 7,5 K/min
- 5,0 K/min
- 2,5 K/min

Die Abkühlrate erfolgt immer mit 30 K/min. Die Durchführung des Versuches erfolgt dabei in drei Zyklen pro Probe (siehe Kapitel 4.1). Der genaue Ablauf der Versuchsreihe für 10 K/min ist in Tabelle 5.4 dargestellt.

Tabelle 5.4: Programm für die DSC-Versuche mit einer Aufheizrate von 10 K/min

Abschnitt	Aufheizrate/Abkühlrate [K/min]	Temperatur [°C]	Zeit [min]
Aufheizen	10	400	-
Halten	-	400	10
Abkühlen	30	25	-
Halten	-	25	5

Abbildung 5.6 zeigt das ternäre Sn-Mg-Zn-Phasendiagramm als Liquidus-Projektion. Von Interesse ist wiederum die zinnreiche Ecke des Zustandsschaubildes. Wie zu sehen ist, erstreckt sich der dortige Temperaturbereich zwischen 200 - 300 °C. Die intermetallische Phase Mg_2Sn ist bei diesen Temperaturen schon in kristalliner Form vorhanden. In diesem Gebiet des Phasendiagrammes, kommt es schon bei sehr geringen Mg-Gehalten zu einem Ausscheiden der Mg_2Sn -Phase.

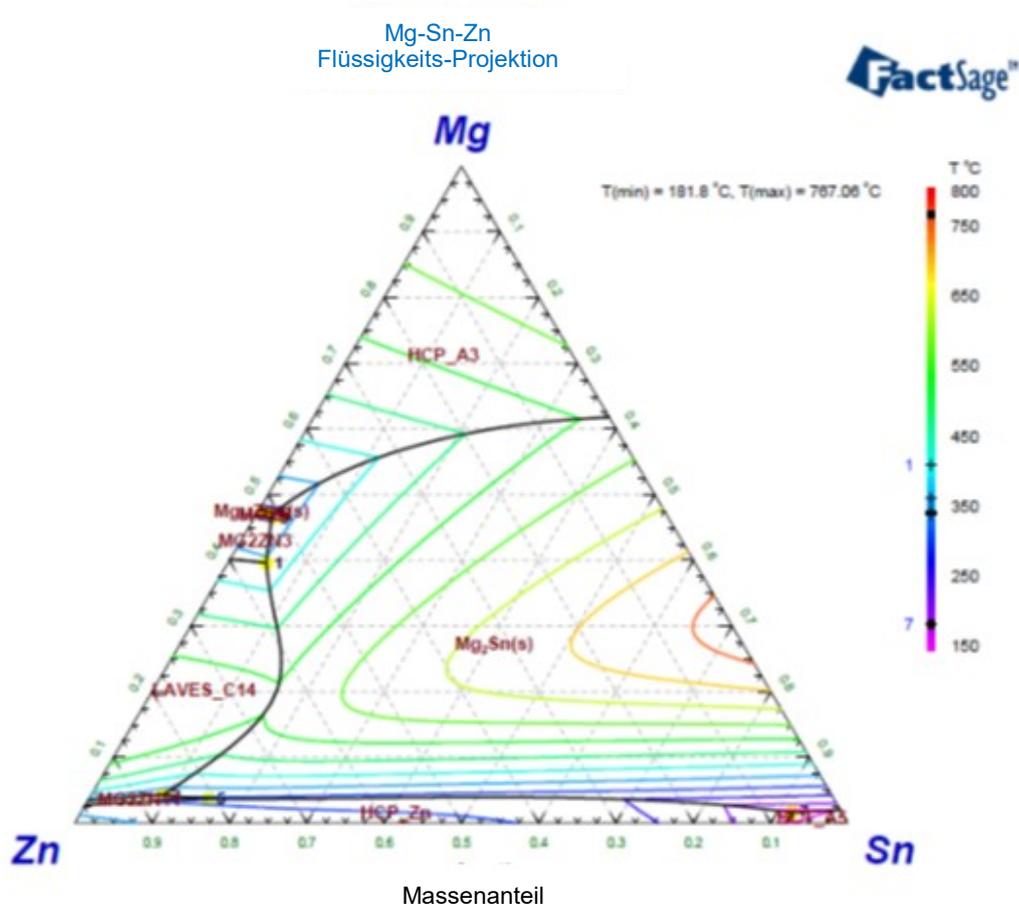


Abbildung 5.6: Berechnetes Zustandsdiagramm der DZ1-Probe als Liquidus-Projektion laut FactSage

Aus den erhaltenen Abkühlkurven der DSC-Versuche erfolgt schlussendlich die Ermittlung wichtiger Parameter wie:

- Peak-Temperatur
- Fläche
- Onset-Temperatur

Mit den erhaltenden Informationen ist es nun möglich, Vergleiche auf Basis der zuvor kalkulierten Abkühlkurven aus FactSage (siehe Kapitel 5.1) zu ziehen.

Als erstes ist zu klären, ob eine Reproduzierbarkeit in der industriellen Fertigung erreichbar ist. Um eine Aussage hinsichtlich dieser Fragestellung zu erlangen, erfolgt die Feststellung der Onset-Temperatur der einzelnen Kurven der verschiedenen Heizraten. Das Resultat in Abbildung 5.7 zeigt, dass die Werte in einem sehr kleinen Temperaturbereich liegen und dadurch diese Frage positiv zu beantworten ist.

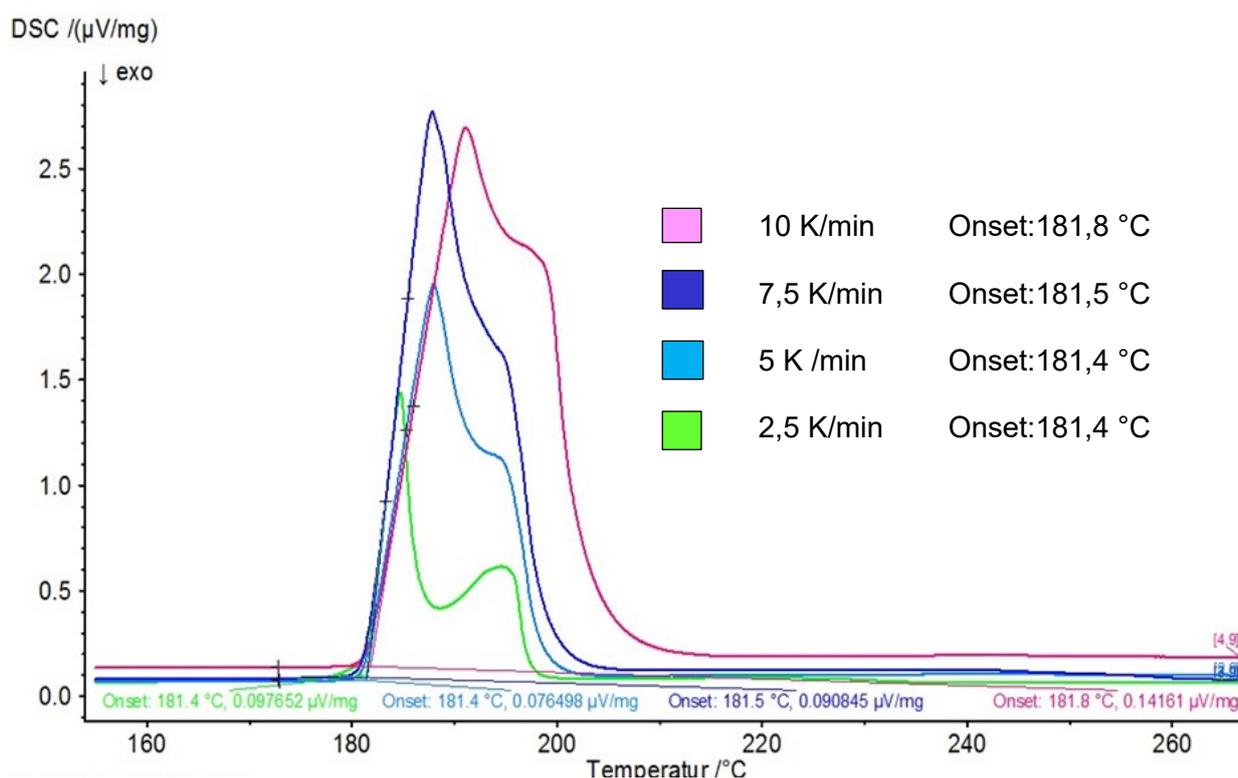


Abbildung 5.7: Überprüfung der Reproduzierbarkeit der DZ1-Probe bei unterschiedlichsten Aufheizraten

Es ist auch festzustellen (siehe Abbildung 5.7), dass bei geringeren Aufheizraten (2,5 K/min) eine Entschmierung der Kurven auftritt. Dadurch ist die Phasenbildung während des Versuches deutlicher erkennbar. Nachstehende Abbildung 5.8 zeigt das Resultat der Probe

DZ1 bei einer Aufheizrate von 2,5 K/min. Dabei weist die Fläche unter der Kurve einen Wert von 238,5 $\mu\text{V}/\text{mg}$ auf, was jener Energie entspricht, welche aufzuwenden ist, um die Probe zu schmelzen. Ebenso ist die Ausbildung von zwei Peaks ersichtlich, wobei sich ein kleinerer bei 168,1 $^{\circ}\text{C}$ und der Hauptpeak bei 159,4 $^{\circ}\text{C}$ ausbildet. Bei einer Temperatur von ca. 202 $^{\circ}\text{C}$ fängt das Auskristallisieren des Zink-Mischkristalles (Zn-MK) an. Wird eine Temperatur von ungefähr 183 $^{\circ}\text{C}$ erreicht, findet die Umwandlung des Mischkristalls in ein Eutektikum statt.

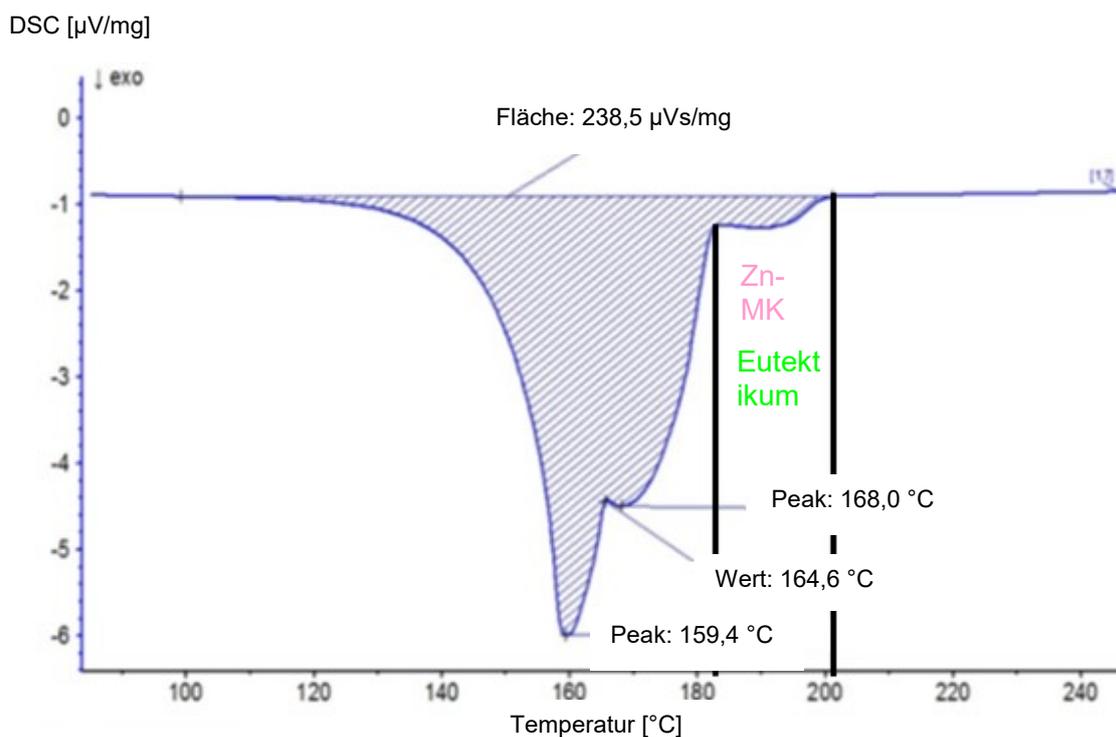


Abbildung 5.8: Ausgewertete DZ1-Probe beim Abkühlen nach einer Aufheizrate von 2,5 K/min

Wie schon bei der Sn-Mg-Zn-Legierung ist auch beim Sn-Mg-Bi-System eine Reproduzierbarkeit gegeben. Abbildung 5.9 enthält die Werte der Onset-Temperaturen der unterschiedlichen Aufheizraten.

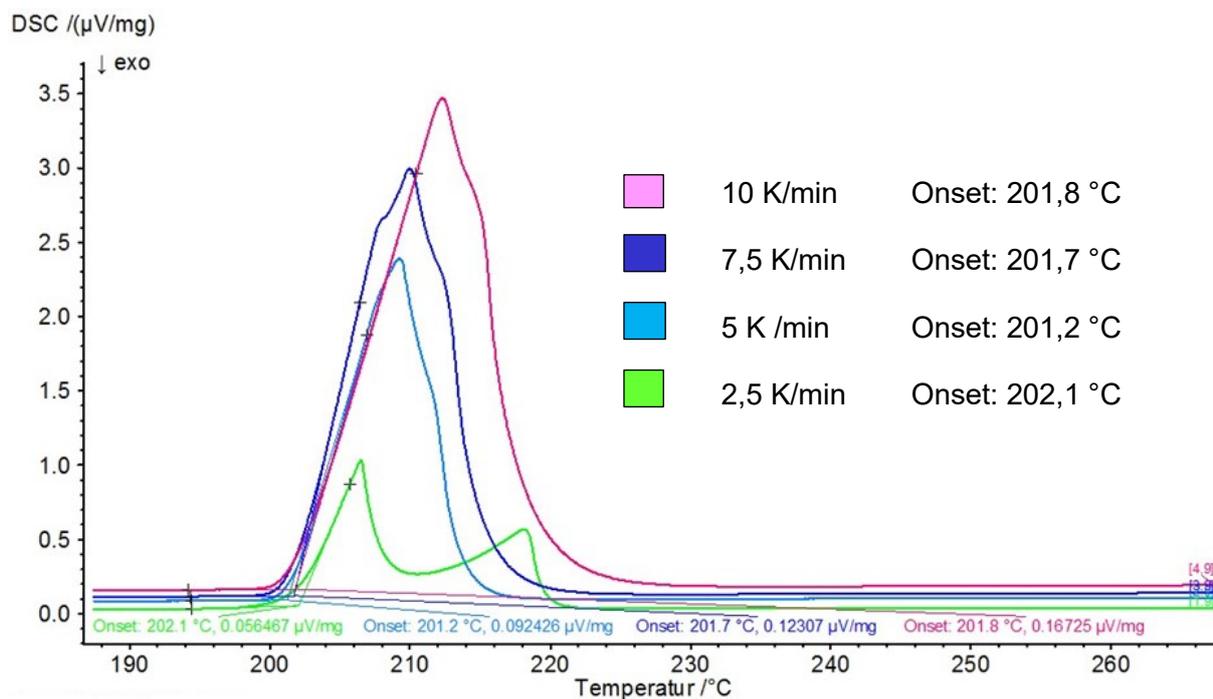


Abbildung 5.9: Überprüfung der Reproduzierbarkeit der X1-Probe bei unterschiedlichsten Aufheizraten

Desweiteren folgt so wie bei der DZ-Probe zuvor die Auswertung der Fläche unter der Kurve und den Peaks (siehe Abbildung 5.10).

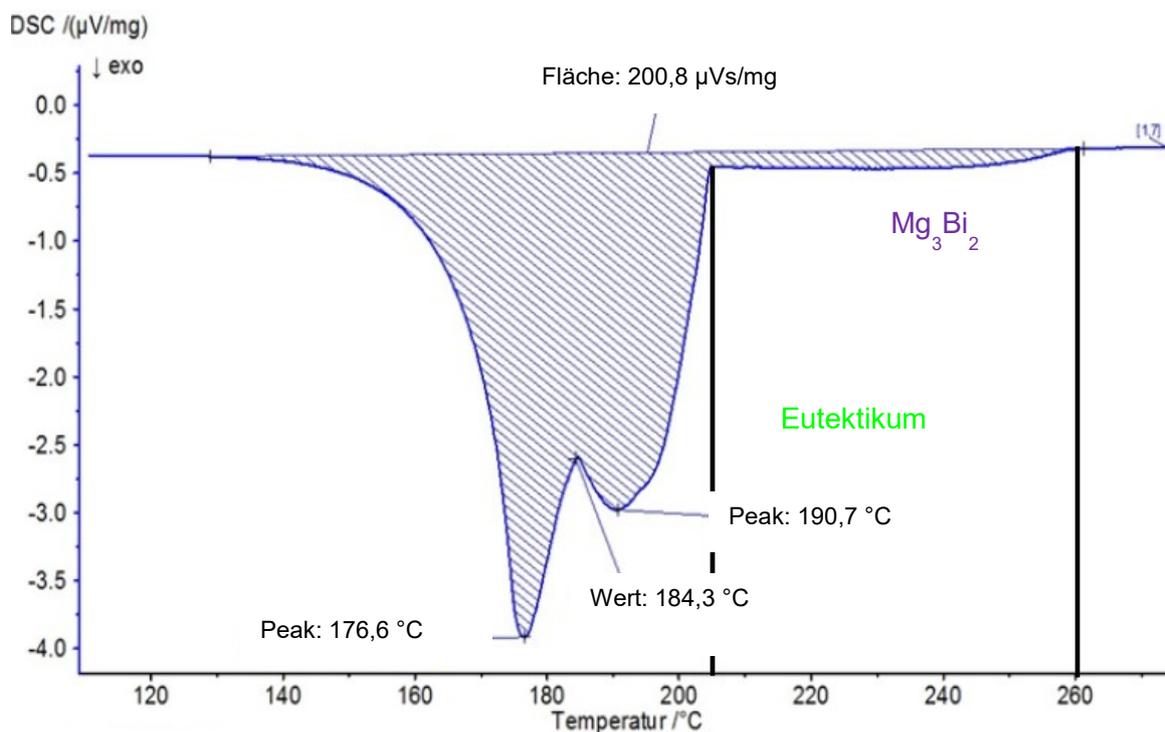


Abbildung 5.10: Ausgewertete X1-Probe beim Abkühlen nach einer Aufheizrate von 2,5 K/min

Der Wert der Fläche beläuft sich auf 200,8 $\mu\text{Vs}/\text{mg}$. Der Vergleich der Flächen der beiden Proben zeigt ein erstaunliches Ergebnis. Obwohl die Masse der X1-Probe (100,26 mg) annähernd doppelt so schwer ist, wie jener der DZ1 (51,77 mg), ist für das Schmelzen der Sn-Mg-Bi-Legierung weniger Energie aufzubringen als bei der Legierung mit der Zusammensetzung Sn-Mg-Zn. Auch das erneute Auftreten zweier Peaks ist zu sehen. Dabei belaufen sich die Temperaturen auf 190,7 °C für den kleinen und 176,6 °C für den Hauptpeak. Es fällt auf, dass beim Sn-Mg-Bi-System eine deutlich stärkere Entschmierung erkennbar ist. Ebenso ist der Bereich, welche den Beginn des Wachstums der intermetallischen Mg_3Bi_2 -Phase kennzeichnet größer. Das Gefüge fängt bei einer Temperatur von 260 °C an auszuscheiden und geht bei 202 °C über in ein Eutektikum. Als letzten Punkt ist auch der Massenverlust der einzelnen Proben festzustellen, um Aussagen etwaiger Oxidationserscheinungen bestätigen zu können. Deshalb erfolgt die Ermittlung des Gewichtes der Proben unmittelbar vor und nach der DSC-Messung. Tabelle 5.5 spiegelt die Massendifferenzen wieder.

Tabelle 5.5: Massenverlust der Proben DZ1 und X1 nach der DSC-Analyse

Probennummer	Δm [mg] bei 10 K/min	Δm [mg] bei 2,5 K/min
DZ1	0,01	0,25
X1	0,00	0,24

Die Aussage dieser Tabelle ist, dass bei der geringeren Aufheizrate von 2,5 K/min eine größere Abnahme des Gewichtes stattfindet als bei jener mit der Aufheizrate von 10 K/min. Hier findet keine Änderung der Masse statt (siehe X1). Bei der Probe mit der Bezeichnung DZ1 ist sogar eine Gewichtszunahme zu erkennen, welche aber verschwindend gering ist und eventuell auf Messungenauigkeiten zurückzuführen ist. Generell zeigt sich also, dass die Oxidation stark von der Zeit, in der die Legierung höherer Temperaturen ausgesetzt ist abhängt.

5.3 Auswertung der metallographischen Untersuchungen

Die Aussagen aus den Versuchen der DSC und den kalkulierten Phasendiagrammen aus FactSage sind noch mit den Ergebnissen aus den metallographischen Beobachtungen zu vergleichen. Dafür erfolgt eine Präparation der Proben vor und nach dem DSC-Versuch, welche anschließend unter dem Lichtmikroskop betrachtet wird. Um eine genauere Aussage über ausgebildete Phasen während der DSC-Versuche und deren Verteilung in der Probe treffen zu können, erfolgt ergänzend eine Untersuchung mittels Rasterelektronenmikroskop

(REM) und EDX. Durch die weiche Zinn-Matrix stellt sich die Präparation der Proben als schwierigster Analyseschritt heraus. Die Vorgehensweise zur Erstellung eines metallographischen Schliffes umfasst folgende Schritte:

- Schleifen der Probe mit einem SiC-Schleifpapier (P400, P1200, P4000)
- Polieren der Probe mit Diamantpaste (1 μm , 0,25 μm)

Dabei ist darauf zu achten, dass während der Präparationsschritte die Probe nicht mit wasserhaltigen Flüssigkeiten in Berührung kommt, weil es zu Auswaschungen bestimmter Phasen kommen kann. Aus diesem Grund dient als Schleifmittel eine 1-Methoxy-2-Propanol Diamantlösung auf Alkoholbasis der Firma ATM. Die Schliffe sind nach dem Schleifen bzw. Polieren sofort mit Isopropanol zu reinigen, mit heißer Luft zu trocknen und in feuchtefreien Räumen aufzubewahren.

5.3.1 Ergebnis der Probe DZ1

Die Abbildung 5.11 zeigt die Aufnahme des Schliffes der Probe DZ 1 vor der Durchführung des DSC-Versuches bei einer 10-fachen Vergrößerung. Es ist zu erkennen, dass sich eine untereutektische Struktur ausbildet, in dem ein „dendritenförmiger“ Mischkristall in einem Eutektikum vorliegt. Die intermetallische Phase bilden sich clusterförmig aus und der Durchmesser dieser Partikel entspricht ca. 40 μm . Unabhängig davon ist auch ein Schliff bei der Firma MIBA entstanden, welcher dieselben Erkenntnisse bringt (siehe Abbildung 5.12)

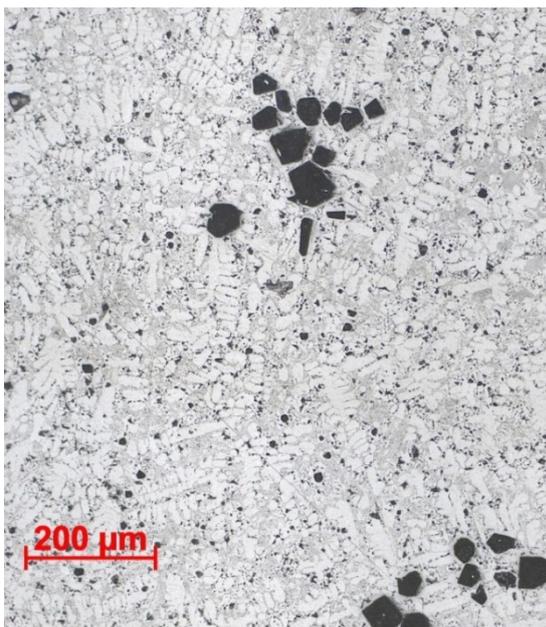


Abbildung 5.11: Metallographischer Schliff der Probe DZ1 vor DSC-Versuch (Institut für Nichteisenmetallurgie)

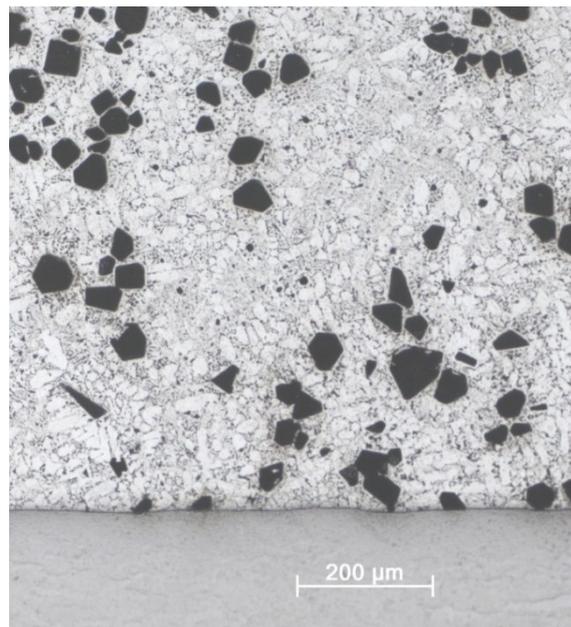


Abbildung 5.12: Metallographischer Schliff der Probe DZ1 vor DSC-Versuch (MIBA)

Nachdem die Probe den DSC-Zyklus durchlaufen hat, zeigen sich eindeutige Veränderungen im Gefüge. Wie in Abbildung 5.13 zu sehen ist, haben sich die intermetallischen Phasen durch Diffusionsvorgänge während der langen Haltezeit stark vergrößert (ca. 100 μm). Ebenso liegen im Vergleich zum vorherigen Gefüge das Eutektikum sowie die Mischkristalle wesentlich feiner vor.

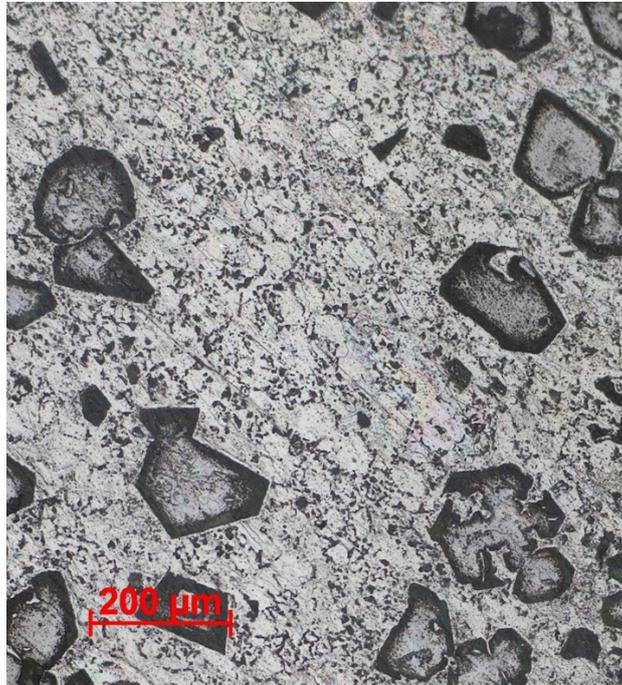


Abbildung 5.13: Metallographischer Schliff der Probe DZ1 nach dem DSC-Versuch

Für die Bestimmung der Phasenverteilung in der Probe ist auch eine Analyse mittels REM/EDX notwendig. Dazu erfolgt eine Aufnahme der Probe im Randbereich. In Abbildung 5.14 ist eine REM-Aufnahme mit einem definierten Spektrum innerhalb einer intermetallischen Phase zu sehen.

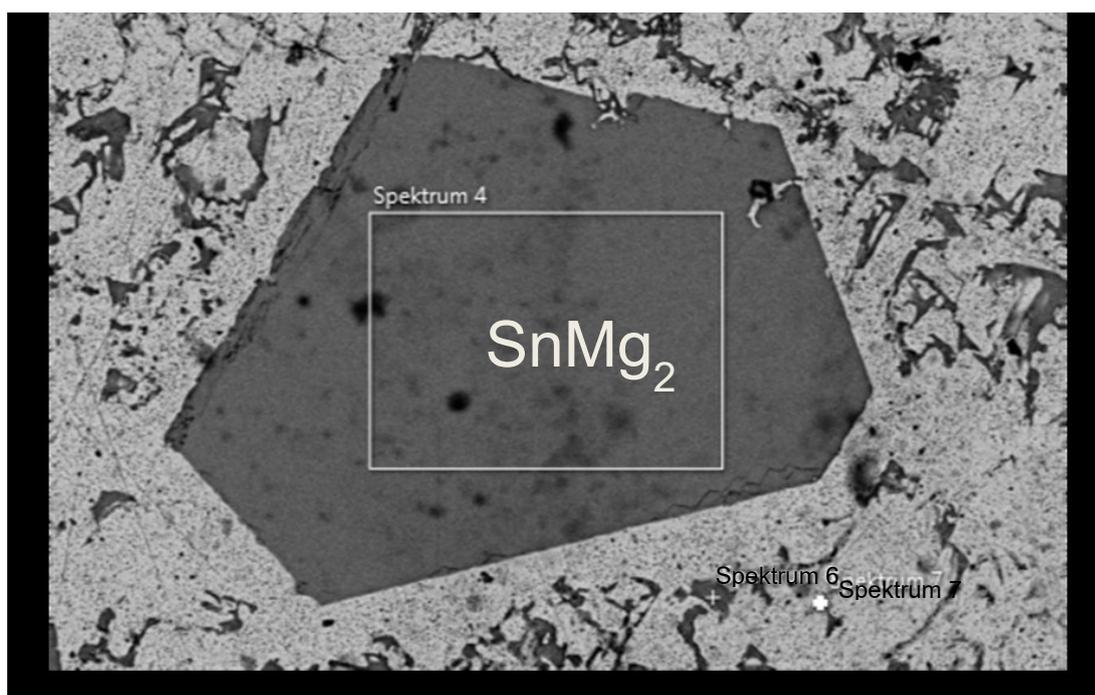


Abbildung 5.14: Analyse der intermetallischen Partikel mittels REM/EDX

Die genaue Zusammensetzung der unter Abbildung 5.14 ersichtlichen Spektren in Massen-% ist in Tabelle 5.6 aufgelistet.

Tabelle 5.6: Zusammensetzung der ausgewählten Spektren (aus Abbildung 5.14)

Spektrum	Zusammensetzung (Massen-%)		
	Sn	Mg	Zn
4	72,3	27,7	-
6	73,4	26,6	-
7	46,0	-	54,0

Spektrum 4 (siehe Abbildung 5.14 und Tabelle 5.6) zeigt die gebildete SnMg_2 -Härtephase mit der genauen Zusammensetzung aus dieser Probe. Die Elementverteilung in Spektrum deckt sich mit den Werten aus der Literatur (siehe Tabelle 5.7).

Tabelle 5.7: Zusammensetzung der intermetallischen SnMg_2 -Verbindung [24]

Symbol	Atomgewicht	Atome	Massenprozent [%]
Sn	118,7	1	70,9
Mg	24,3	2	29,1

Neben der SnMg_2 -Hartphase, ist auch eine SnZn-Phase (Spektrum 7) zu erkennen, welche sich streifenförmig ausscheidet und in die weichen Sn-Matrix eingebettet ist.

5.3.2 Ergebnis der Probe X1

Für die Bestimmung der Phasen in der Sn-Mg-Bi-Legierung (hier Probe X1) erfolgt eine REM-Aufnahme und EDX-Analyse. Wiederum sind interessante Teilbereiche auf ihre Zusammensetzung hin zu untersuchen, um Rückschlüsse auf die Phasenverteilung ziehen zu können. In Tabelle 5.8 sind die Bereiche aufgelistet und in Abbildung 5.15 dargestellt.

Tabelle 5.8: Zusammensetzung der ausgewählten Spektren

Spektrum	Zusammensetzung (Massen-%)		
	Sn	Mg	Bi
1	100	-	-
2	98,33	1,67	-
3	2,28	4,18	93,53
4	96,95	3,05	-
5	94,55	5,45	-

Die Auswertung zeigt das Auftreten von Sn-Mischkristallen mit leicht unterschiedlichster Zusammensetzungen (Spektrum 2, 4, 5), sowie die Bildung einer MgBi-Phase in der weichen Sn-Matrix. Diese Mg-Bi-Verbindung ist nach den DSC-Versuchen nochmals genauer zu untersuchen.

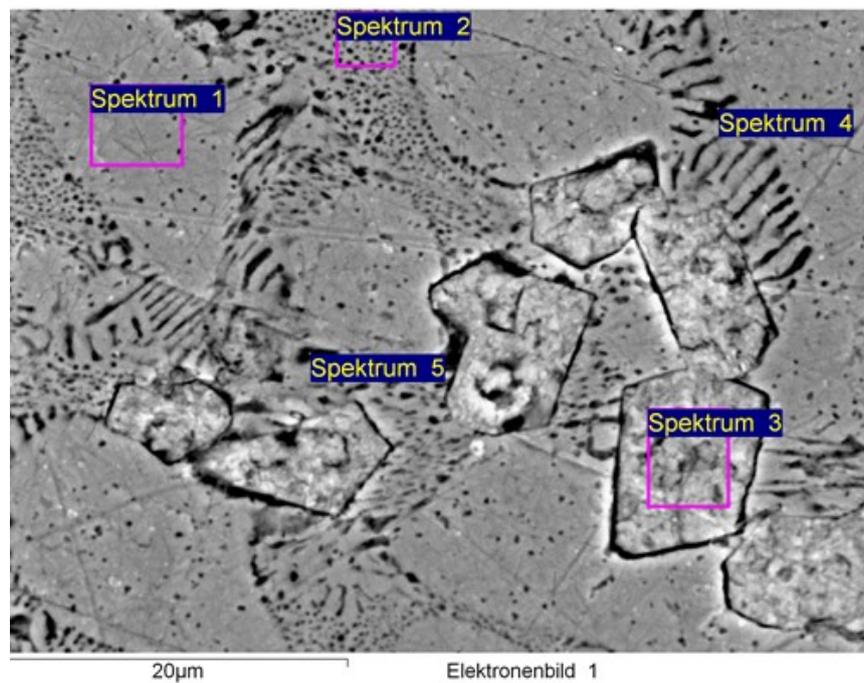


Abbildung 5.15: Ausgewählte Bereiche der X1-Probe im Rasterelektronenmikroskop;
Spektren für EDX-Analyse

Eine sehr aufschlussreiche Beobachtung dieser Legierung ist nach den DSC-Zyklen feststellbar. Das Gefüge neigt bei einer schnellen Abkühlrate (10 K/min) im Vergleich zu einer langsameren (5 K/min) eher zu dendritischen Aussehen. Dies ist in den Abbildungen 5.16 und 5.17 ersichtlich.

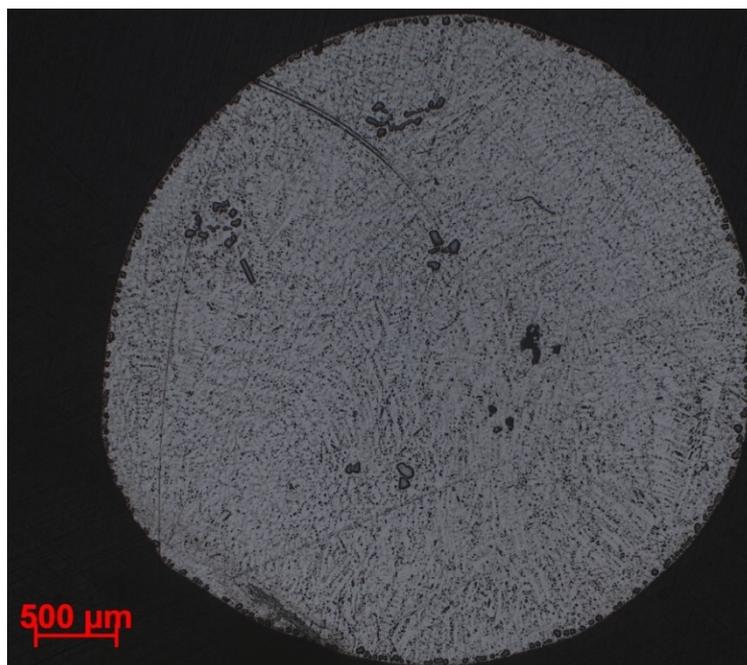


Abbildung 5.16: X1-Probe nach DSC-Versuch und langsamer Abkühlrate (5 K/min)

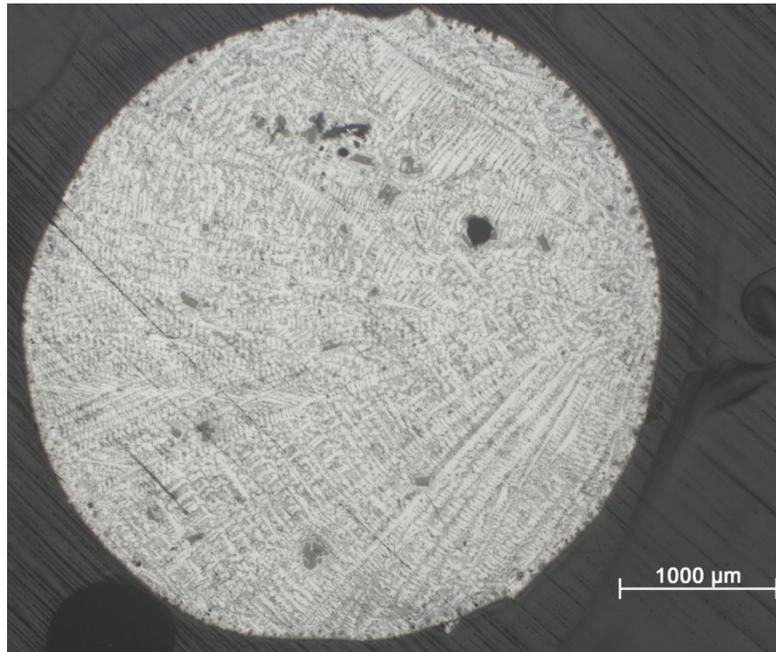


Abbildung 5.17: X1-Probe nach DSC-Versuch und schneller Abkühlrate (10 K/min)

Neben den zuvor angeführten Effekten, kommt es während des Aufschmelzvorganges in der DSC zu einem Aufschwimmen von Phasen. In der Abbildung 5.18 ist dieses auf der Oberflächenspannung basierende Phänomen deutlich sichtbar.

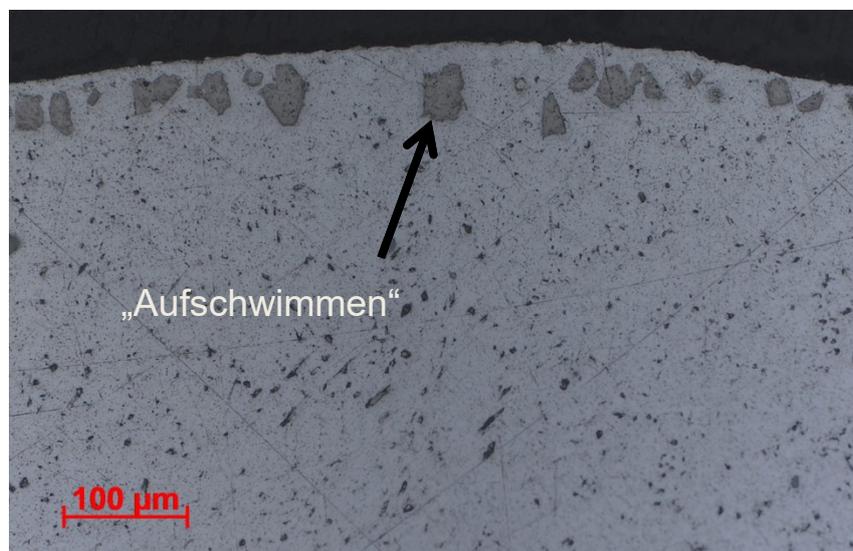


Abbildung 5.18: Aufschwimmen einer Phase an den Rand der Probe

Im nächsten Schritt ist liegt die Bestimmung dieser aufschwimmenden Phase im Vordergrund. Hierfür ist wieder eine EDX-Analyse notwendig, um eine genauen Aussage

treffen zu können. Wie in Abbildung 5.19 zu sehen ist, erfolgt, die Analyse interessanter Bereiche. Die Auswertung ist in Tabelle 5.9 abgebildet.

Tabelle 5.9: Zusammensetzung der ausgewählten Spektren aus Abbildung 5.19

Spektrum	Zusammensetzung (Massen-%)		
	Sn	Mg	Bi
1	-	13,6	86,4
2	-	13,5	86,5
3	-	13,5	86,5

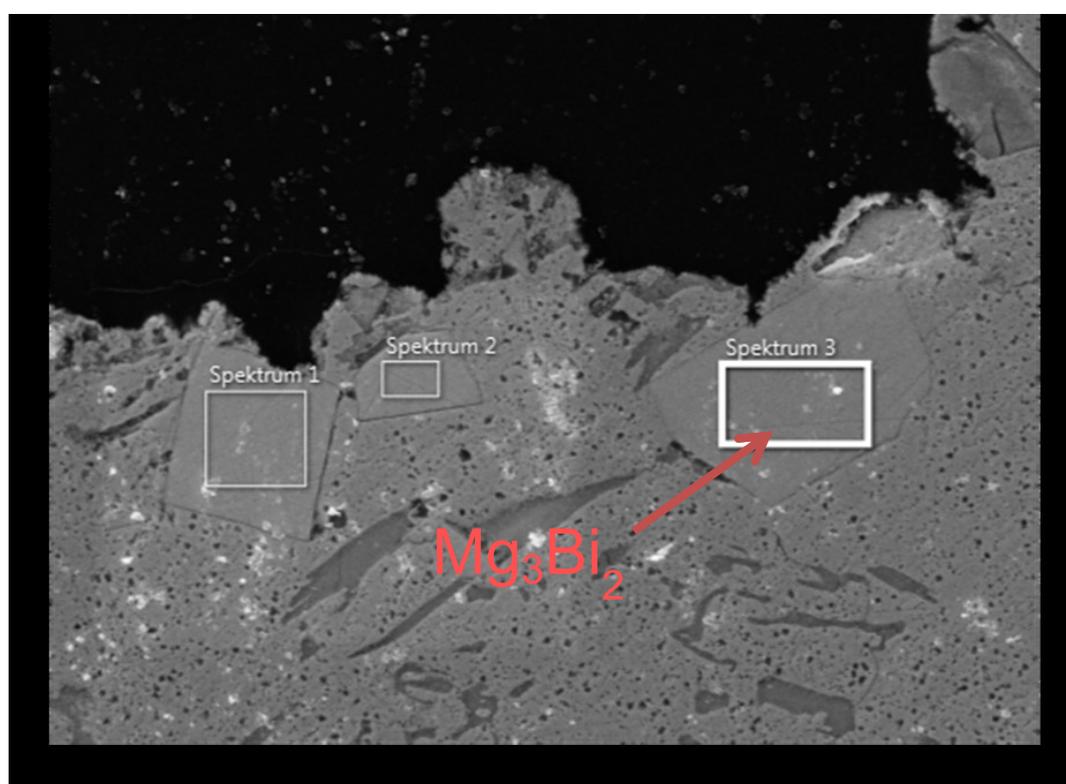


Abbildung 5.19: Ausgewählte Bereiche der X1-Probe für die EDX-Analyse

Laut diesen Messungen handelt es sich bei der aufschwimmenden Phase um die Mg_3Bi_2 -Verbindung. Klarheit verschafft ein Vergleich mit Werten aus der Literatur, welche in Tabelle 5.10 abgebildet sind.

Tabelle 5.10: Zusammensetzung der intermetallischen Mg_3Bi_2 -Verbindung [24]

Symbol	Atomgewicht	Atome	Massenprozent [%]
Bi	209,0	2	14,9
Mg	24,3	3	85,1

Eine Gegenüberstellung dieser Werte zeigt eindeutig, dass es sich um die vermutete intermetallische Verbindung handelt.

5.4 Vergleich zwischen den einzelnen Proben mittels Illers-Diagramm

Wie schon in Kapitel 5.2 erwähnt, kommt es bei geringen Aufheizraten zum Phänomen der Entschmierung. In Abbildung 5.20 ist zu sehen, dass sich bei einer Heizrate von 2,5 K/min ein zweiter Peak deutlich erkennbar macht. Dies ist dadurch zu erklären, dass durch eine große Aufheizraten, es zu Überlagerungen der Systemreaktionen kommt und so nur ein einziger Peak sichtbar. Je kleiner die gewählten Raten sind, desto besser spiegeln sie Bedingungen wieder, welche bei einem thermodynamischen Gleichgewicht vorherrschen.

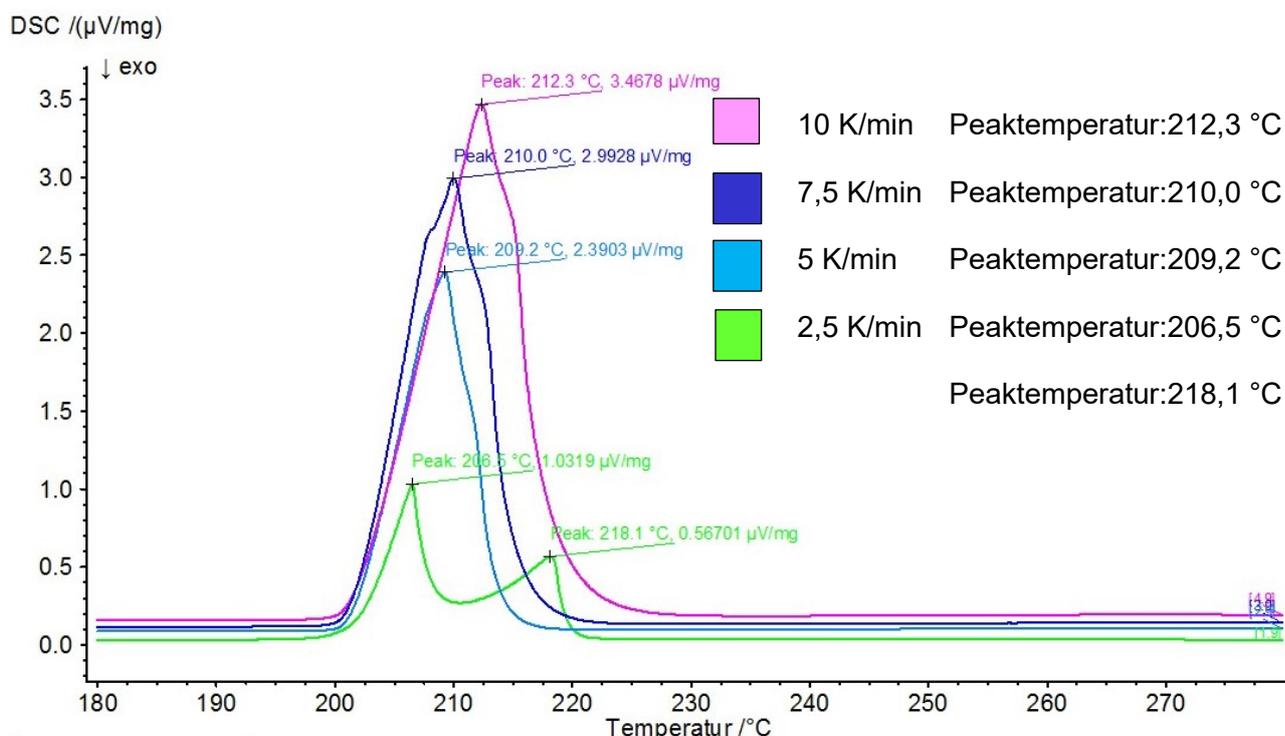


Abbildung 5.20: Peaktemperaturen der X1-Probe bei unterschiedlichen Aufheizraten

Um eine genaue Erkenntnis zu erlangen, in welchen Bereich des Phasendiagrammes die Temperaturspitzen der jeweiligen Heizraten befinden, erfolgt eine Übertragung dieser in das binäre Phasendiagramm Sn-Bi, welches aus der Datenbank von FactSage genommen wird. Das Ergebnis ist in Abbildung 5.21 zu sehen, wobei nur der relevante Bereich herausgezeichnet ist. In einer vergrößerten Darstellung, sind die Werte der Peaktemperaturen der unterschiedlichen DSC-Messungen zu sehen. Um einen guten Vergleich bzw. Einschätzung des Ergebnisses zu erlangen, sind auch die Temperaturen der Peaks der DB-Probe eingezeichnet.

X1-Probe:

- 10 K/min Peaktemperatur: 485,45 K
- 7,5 K/min Peaktemperatur: 483,15 K
- 5 K/min Peaktemperatur: 482,35 K
- 2,5 K/min Peaktemperatur: 479,65 K
- 2,5 K/min Peaktemperatur: 491,25 K

DB-Probe

- ▲ 10 K/min Peaktemperatur: 486,25 K
- ◇ 7,5 K/min Peaktemperatur: 483,55 K
- ▼ 5 K/min Peaktemperatur: 482,75 K

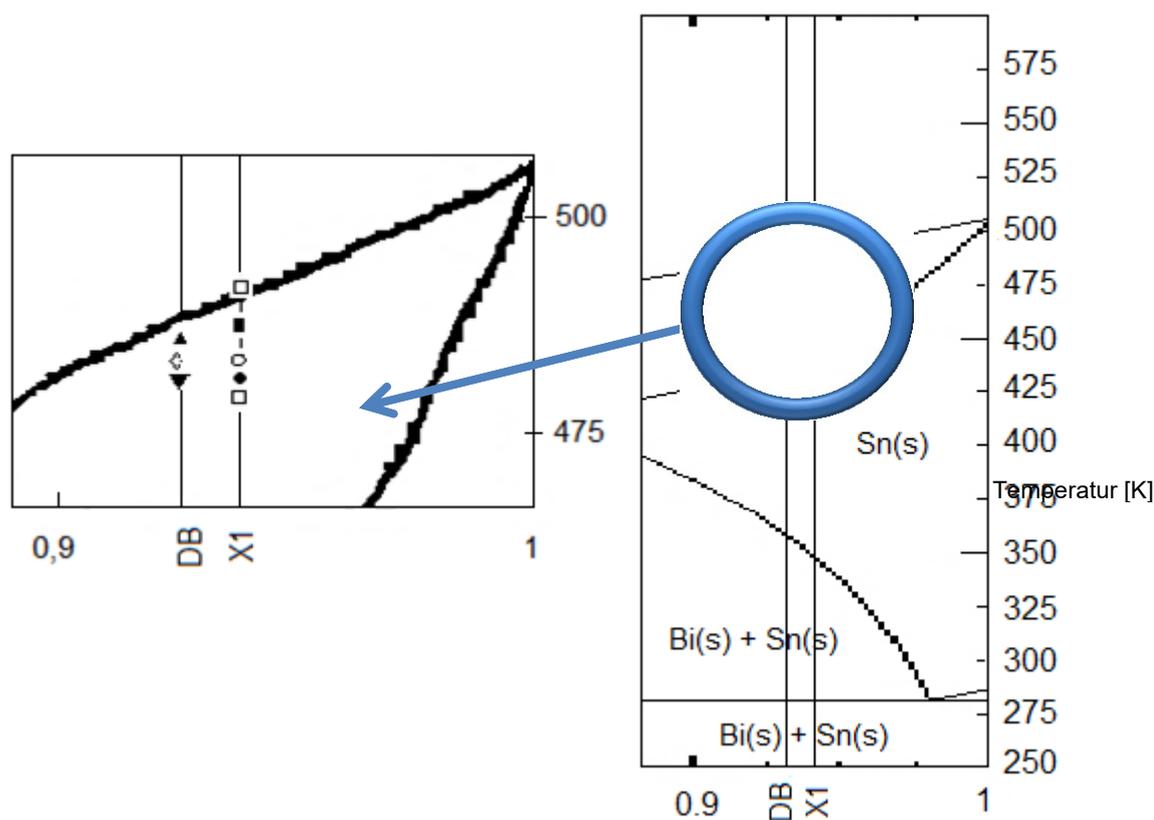


Abbildung 5.21: Peaktemperatur der Proben X1 und DB im binären Phasendiagramm dargestellt

Neben den Temperaturspitzen sind auch die Onset-Temperaturen ein entscheidender Faktor bei der Auswertung und Interpretation von DSC-Messungen. Vor allem wenn die Kurvendarstellung über die Probentemperatur erfolgt. Eine Darstellung der

Peaktemperaturen führe in diesem Fall zu Fehlern in der Auswertung. In Abbildung 5.22 sind im definierten Bereich des Sn-Bi-Phasendiagramms die spezifischen Onset-Temperaturen der jeweiligen Aufheizraten dargestellt. [40]

X1-Probe:

- 10 K/min Onset-Temperatur: 474,95 K
- 7,5 K/min Onset-Temperatur: 474,85 K
- 5 K/min Onset-Temperatur: 474,35 K
- 2,5 K/min Onset-Temperatur: 475,15 K

DB-Probe

- ▲ 10 K/min Onset-Temperatur: 475,15 K
- ◇ 7,5 K/min Onset-Temperatur: 474,75 K
- ▼ 5 K/min Onset-Temperatur: 475,55 K

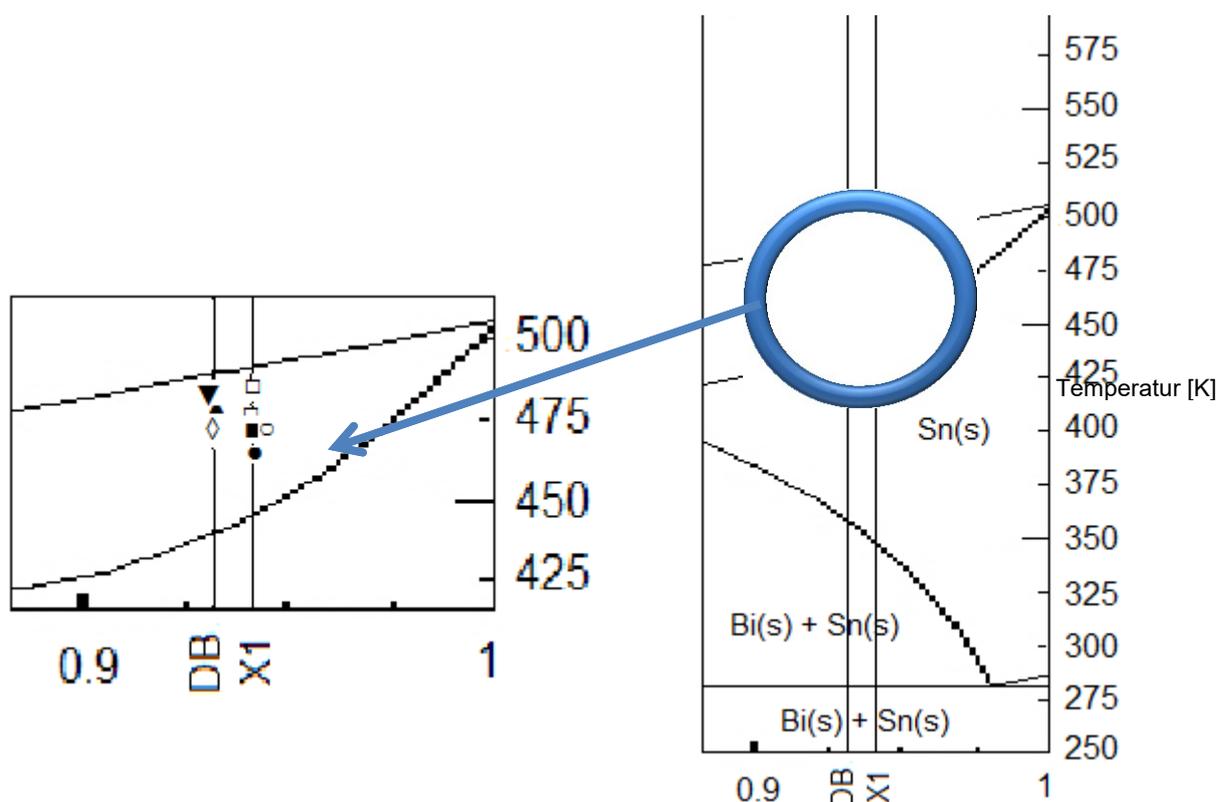


Abbildung 5.22: Onset-Temperatur der Proben X1 und DB im binären Phasendiagramm Sn-Bi dargestellt

Das Ergebnis der Auswertung zeigt, dass sich die Onset-Temperaturen der DB-Probe auch bei unterschiedlichen Heizraten in einem sehr kleinen Fenster bewegen und sich nah an der Liquiduslinie befinden. Bei der Auswertung der X1-Probe ist zu erkennen, dass die beiden Temperaturen der langsamsten Aufheizrate den höchsten Wert aufweisen.

Durch die Hilfenahme der von Illers entwickelten Methode ist es leicht möglich einen Zusammenhang zwischen Heizrate und Peaktemperatur herzuleiten. Ein essentieller Punkt dieses Verfahrens ist es, dass die jeweiligen Massen der Proben und deren Einfluss auf die

Heizrate mit Null extrapoliert werden. Dadurch ist es auch möglich, die beiden Werte unabhängig von Parametern wie Tiegelart oder DSC-Typ zu bewerten. [40,41]

Die eigens von Illers entwickelte Formel lautet:

$$T_m = T_{m,0} + \sqrt{2 \cdot R \cdot \Delta h} \cdot \sqrt{m \cdot \beta} \quad (7)$$

T_m Peaktemperatur [°C]

$T_{m,0}$ auf Heizrate und Masse Null extrapolierte Peaktemperatur [°C]

R thermische Widerstand [K/W]

Δh spezifische Schmelzenthalpie [J/kg]

M..... Probenmasse [mg]

β Heizrate [°C/sek]

Erfolgt die Darstellung dieser Gleichung in einem Diagramm, so wird die Peaktemperatur über der Wurzel aus dem Produkt von Probenmasse und Heizrate aufgetragen. Das Ergebnis ist eine Gerade, deren Anstieg von Δh abhängig ist. Da es sich in diesem Fall um keinen Reinstoff handelt, würde eine Verwendung der Onset-Temperaturen zu keinen repräsentativen und vergleichbaren Werten führen. Ursache dafür ist, dass es bei einem Stoffgemenge zu einem breiteren Schmelzbereich aufgrund ihrer Kristallgrößenverteilung kommt. In nachfolgenden Abbildung 5.23 sind die einzelnen Auswertungen der verschiedenen Proben nach der Methode nach Illers zu sehen. [41]

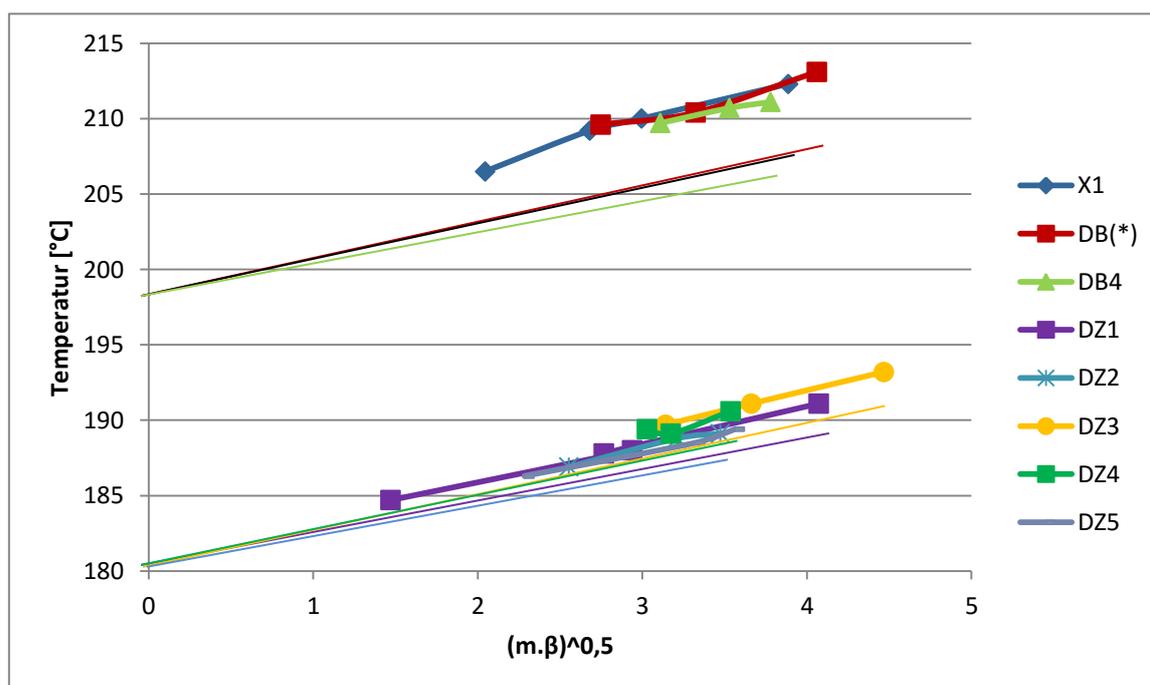


Abbildung 5.23: Auswertung der einzelnen Proben im Illers-Diagramm

Als Ergebnis zeigt sich, dass bei der Sn-Mg-Bi-Legierung die extrapolierte Temperatur bei ca. 202 °C liegt. Im Vergleich dazu, ist der Wert der Sn-Mg-Zn-Legierung deutlich geringer und ist mit ca. 182 °C festgeschrieben.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Arbeit ist es, eine definierte Legierung zu analysieren, welche als Gleitlagerwerkstoff in Schiffsdieselmotoren zum Einsatz kommen soll. In einer vorangegangenen Arbeit erfolgte bereits eine Vorauswahl von diversen Legierungszusammensetzungen. Gemeinsam mit dem Firmenpartner MIBA ist eine Entscheidung getroffen worden, welche Systeme zur weiteren Betrachtung heranziehen sind. Dabei handelt es sich um zwei ternäre Elementkombinationen. Zum einen wird eine Sn-Mg-Zn- und zum anderen eine Sn-Mg-Bi-Legierung untersucht.

Der erste Teil der Arbeit verschafft einen kurzen Überblick, welche Gleitlagerwerkstoffe auf Sn-Basis bereits Einsatz finden und zeigt auf, in welche Richtung die aktuellen Entwicklungen gehen. Vor allem wird ein großes Augenmerk auf jene Legierungssysteme gelegt, welche auch für unsere Arbeit von Bedeutung sind. Dabei ist festzuhalten, dass die Ergebnisse aus diversen Literaturstellen sehr lückenhaft sind und dadurch eine genaue Abbildung einzelner intermetallischer Phasen nicht möglich ist. Ein Grund dafür liegt darin, dass die einzelnen Untersuchungen aus einer Zeit stammen, wo die verwendeten Messgeräte nicht die technischen Möglichkeiten hatten, wie es heutzutage der Fall ist. Da es auf dem Gebiet der Sn-Basislegierungen in den letzten Jahren keine intensiven Entwicklungen bzw. Forschungen gegeben hat, ist man gezwungen, diese unvollständigen Ergebnisse immer wieder heranzuziehen und darauf aufbauende Nachforschungen anzustellen. Dadurch ist es von großer Bedeutung, neue DSC-Messungen mit Methoden, welche sich auf dem Stand der Technik befinden, vorzunehmen, um genauere Erkenntnisse über die einzelnen Legierungen zu erhalten.

Den Hauptteil der Abhandlung bilden die einzelnen Untersuchungen beider Systeme, worauf im speziellen Phasenzusammensetzungen bei unterschiedlichsten Abkühlraten, die Bildung von Eutektika sowie die Gefügeausbildung bei bestimmten Wärmebehandlungen im Vordergrund steht. Mit der Hilfe von thermophysikalischen Kalkulationen, welche mit dem Programm FactSage 6.3 durchzuführen sind, ist es möglich, die einzelnen Phasendiagramme zu kalkulieren. Ebenso sind Berechnungen hinsichtlich deren Abkühlkurven hilfreich, durch die erste Rückschlüsse auf das Zusammenwirken zwischen Phasenausbildung und Temperaturbereich möglich sind.

Um die auf rein idealisierten Wege beruhenden Erkenntnisse zu bestätigen, ist im zweiten Analyseschritt eine DSC-Messung mit verschiedensten Aufheizraten durchgeführt worden. Durch eine sorgfältige Auswertung der einzelnen Kurven, lassen sich diese Resultate mit jenen aus den FactSage-Berechnung gut vergleichen. Dadurch ist es möglich erste Erkenntnisse hinsichtlich der Phasenausbildung, Gefügezusammensetzung sowie des Oxidationsverhaltens während der Versuchsreihen zu sammeln.

Für eindeutige Aussagen und zur weiteren Überprüfung der bisher erlangten Ergebnisse sind noch weitere Recherchen notwendig. Aus diesem Grund bilden metallographische Untersuchungen den letzten Teil dieser Versuchsreihe. Die Analyse der Proben erfolgt sowohl im LIM1 als auch im REM/EDX. Durch die Verknüpfung der Resultate aus den einzelnen Versuchen und Analysen ist somit eine definierte Aussage in Bezug auf die am Anfang gestellten Fragen möglich.

Ein besonderes Phänomen stellt sich bei den Untersuchungen bei der Firma MIBA ein. Es kommt zum Auftreten der sogenannten Zinnpest (siehe Kapitel 3.1), was in erster Linie auf das Legierungssystem Sn-Mg-Zn zutrifft. Diese Auswirkung wird durch den Kontakt der Probenoberfläche mit wasserhaltigen Lösungen hervorgerufen. Bei Verwendung einer binären Sn-Mg-Legierung ist dadurch mit dem Auftreten des Heyn-Wetzel-Effekts zu rechnen, welcher sich, in einer Oxidation des Zinns widerspiegelt. Ganz stark ist dieses Verhalten bei Schleuderguss-Proben festzustellen, wo es zu einem direkten Abspringen der Sn-Legierung von Stahlband kommt.

Aus diesem Grund ist es essentiell, Bi als weiteres Begleitelement zu verwenden, denn dies hat eine hemmende Wirkung in hinsichtlich der Umwandlungsgeschwindigkeit von weißen zu grauen Zinn. Wie stark diese Hemmung wirkt, hängt auch von der thermischen Vorgeschichte des Werkstoffes ab.

Durch eine Zusammenführung aller Ergebnisse und Erkenntnisse aus den durchgeführten Messungen, liegt es nahe, das Sn-Mg-Zn-System zu bevorzugen. Sowohl die Werte der DSC-Messungen, als auch die metallographischen Untersuchungen stimmen mit den FactSage-Berechnungen sehr gut überein und führen zu dem gewünschten Ziel. Ebenso spricht für die Verwendung dieser Elementkomposition der niedrigere Preis des Zinks gegenüber dem teuren Bismuth, was sich auf die Wirtschaftlichkeit positiv widerspiegelt.

Das große Problem ist aber das schnelle Oxidationsverhalten dieser Legierung, welches durch das Vorhandensein des Magnesiums noch verstärkt wird.

Dadurch ist die Sn-Mg-Bi-Legierung als zukünftiger Werkstoff in Gleitlagern zu bevorzugen, trotz des etwas höheren Preises des Legierungselementes Bi und der aufwändigeren Präparation. Wie schon oben erwähnt, ist durch den Einsatz von Bi die Umwandlungsgeschwindigkeit, welche für die treibende Kraft für das Auftreten Zinnpest verantwortlich ist, gehemmt. Dadurch kann gewährleistet werden, dass es zu keinen Zerfall dieser Schicht kommt. Ebenso sprechen auch die Auswertungen der anderen Analysen (DSC-Kurven, FactSage-Berechnungen, Metallographie) für eine Verwendung des Sn-Mg-Bi-Systems als finale Legierung in Gleitlager.

7 Literatur

- [1] M. Wimmer, C. Nerl, St. Riedel und H. Hoffmann: Herstellung neuartiger Al-Verbundwerkstoffe zur Anwendung in Gleitlagern; München, 2012, 42-45.
- [2] InnoAlloy competence headquarter Förderantrag; Laarkirchen; 2014, 2-6.
- [3] Online im Internet: marinediesels.co.uk; Abruf am 01.03.2014.
- [4] S. Mori: Bearing Metal for large Engine; Anmelder: Daido Metal Company, Ltd (Tokyo, JP), United State Patent 4189525, Anmeldedatum: 19.02.1980.
- [5] J. Humer, H. Kirsch, M. Manner und R. Mergen: Aluminiumlegierung für Gleitelemente; Anmelder: Miba Gleitlager AG (Laarkirchen, AT), Anmeldedatum: 28.07.2005.
- [6] N. Ogawa, T. Miki T. Nagasaka und M. Hino: Activity Measurement of the Constituents in Molten Sn-Mg-Zn Ternary Lead Free Solder Alloys by Mass Spectrometry; Sendai, Japan, 2002, 3229-3232.
- [7] P. Gosh, M. Mezbahul-Islam und M. Medraj: Critical assessment and thermodynamic modeling of Mg-Zn, Mg-Sn, Sn-Zn and Mg-Sn-Zn systems; Montreal, QC, Canada, 2011, 30-31, 36-40.
- [8] J. Wang, P. Hudon, D. Kevorkov, P. Chartrand, I. Jung und M. Medraj: Experimental and thermodynamic study of the Mg-Sn-In-Zn quaternary system; Montreal, QC, Canada, 2013, 83-84, 91-93.
- [9] J. Vizdal, M.H. Braga, A. Kroupa, K.W. Richter, D. Soares, L. F. Malheiros und J. Ferreira: Thermodynamic assessment of the Bi-Sn-Zn System; Brno, Tschechien, 2007, 438-441, 444-445.
- [10] M.H. Braga, J. Vizdal, , A. Kroupa, J. Ferreira, D. Soares, L. F. Malheiros: The experimental study of the Bi-Sn, Bi-Zn and Bi-Sn-Zn systems; Brno, Tschechien, 2007, 468-477.

-
- [11] K. Sürül: Entwicklung von neuartigen Bindschichten zur Verbesserung von Zinnbasis-Gleitlagermetallen; Verlagshaus Mainz GmbH, Aachen, 2009, 31-34, 42.
- [12] E. Balitchev: Thermochemische und kinetische Modellierung zur Legierungsauswahl mehrphasiger Systeme für das Thixoforming und zur Optimierung ihrer Formgebungsprozesse; Aachen, 2004, 17-18.
- [13] Landolt-Börnstein: Ternary Alloy Systems: Phase Diagrams, Crystallographic and Thermodynamic Data Part 4; Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2006, 357-361.
- [14] P. Beiss, O. Akin, A. Sell: Gleitlagerlegierung auf Sn-Basis; Anmelder: Forschungsvereinigung Antriebstechnik e.V., 60528 Frankfurt, DE 10145389C2, Anmeldedatum: 14.09.2001.
- [15] R. Koring: Verbesserte Lagermetalle, ein internationaler Vergleich; 5. Auflage, ECKA Granulate Essen GmbH, 2008.
- [16] St. Masberg: Differentialkalorimetrie (DSC) und Differentialthermoanalyse (DTA) bei hohen Drücken; Bochum, 1992, 32.
- [17] S. Avraham, A. Katsman, M. Bamberger: Optimization of a composition and heat treatment design of Mg-Sn-Zn alloys via the CALPHAD method; Springer Science and Business Media, 2011, 6973.
- [18] A. Frick, C. Stern: DSC-Prüfung in der Anwendung; Carl-Hanser Verlag, München Wien, 2006, 17-29.
- [19] G.W.H. Höhne, W. Hemminger, H.-J. Flammersheim: Differential Scanning Calorimetry - An Introduction for Practitioners; Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1996, 81-84, 89-91.
- [20] W.F. Hemminge, H.K. Cammenga: Methoden der Thermischen Analyse; Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, 1989, 165-174, 183-198.
- [21] T. Denner: Anleitung für Differential Scanning Calorimetry; NETSCH-Gerätebau GmbH, Wittelsbachstraße 42, Deutschland, 2011.

-
- [22] Online im Internet: <http://www.metallwerk.net/bleibronze.html>; Abruf am 01.08.2014.
- [23] D. Kopeliovich: Engine Bearing Materials, Online im Internet: www.substech.com, Abruf: 01.09.2014.
- [24] Online im Internet: <http://de.webqc.org/molecular-weight-of-Mg3Bi2.html>; Abruf: 04.08.2014.
- [25] T. Godecke, T. Sommer: Stable and metastable phase equilibria in MgZn₂-Zn and Mg₂Sn-MgZn₂-Sn-Zn alloys; Zeitschrift für Metallkunde, Band 85, 1994, 683-691.
- [26] F.G. Meng, J. Wang, L.B. Liu, Z.P. Jin: Thermodynamic modeling of the Mg-Sn-Zn-ternary system, Journals of Alloys and Compounds; 570-581.
- [27] M. Mingolo, B. Arcondo, E. Nassif, H. Sirkin: Changes in the glass forming ability of MgZnSn alloys due to the presence of an intermetallic compound; Zeitschrift für Naturforschung, 1357-1360.
- [28] N. Mingolo, E. Nssif, B. Arcondo, H. Sirkin: Two competitive effects in the glass-forming ability of Mg-based binary alloys; Journal of Non-Crystalline Solids 113, 161-166.
- [29] Ch. Niu, Ch. Li, Z. Du, C. Guo, S. Chen: A thermodynamic assessment of the Bi-Mg-Sn ternary system; Beijing, China, 2012, 38-45.
- [30] H. Ohtabi, K. Ishida: A thermodynamic study of the phase equilibria in the Bi-Sn-Sb system; Journal of Electronic Materials, Vol.3, No.8, 1994, 747-755.
- [31] B.-J. Lee, C.-S. Oh, J.-H. Shim: Thermodynamic assessments of the Sn-In and Sn-Bi binary systems; Journal of Electronic Materials, Vol.25, No.6, 1996, 983-991.
- [32] N. Asryan, A. Mikula: Thermodynamic properties of liquid Bi-Sn alloys; Zeitschrift für Metallkunde, Band 9, Ausgabe 3, 2004, 132-135.
- [33] S.-D. Muzaffar: CCLXV-Equilibrium of the ternary system bismuth-tin-zinc; Journal of the Chemical Society, Vol. 123, 1923, 2341.

- [34] H. Seltz, F.-J. Dunkerley: A Thermodynamic Study of the Tin-Bismuth System; Journal of the American Chemical Society, Vol. 64, 1942, 1392.
- [35] W. Oelsen. K.-F. Golücke: Zur thermodynamischen Analyse von Zwei- und Mehrstoffsystemen: Teil 11 Kalorimetrie und Thermodynamik der Wismut-Zinn-Legierung; Archiv Eisenhüttenwesen, Band 29, 1958, 689-698.
- [36] H. Antrekowitsch: Skriptum zu Nichteisenmetall-Legierungen; Leoben, 2013, 23.
- [37] S. Wehner: Nichtionische polyethoxylierte Tenside in methansulfonsauren Zinn- und Zinn-Silber-Elektrolyten; Dresden; 2005, 7.
- [38] E. Cohen, W.A.T. Cohen-de Meester, J. Landsman: Die akute Zinnpest - Band 1; Utrecht, 1937, 746, 751-752.
- [39] E. Cohen, W.A.T. Cohen-de Meester: Die akute Zinnpest - Band 3; Utrecht, 1939, 862-866.
- [40] J. Schawe: Auswertung und Interpretation von Peaktemperaturen bei DSC-Kurven: Grundlagen; UserCom 1/2006, 6-9.
- [41] J. Schawe: Auswertung und Interpretation von Peaktemperaturen bei DSC-Kurven: Beispiele; UserCom 2/2006, 11-15.

8 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1.1:	Entwicklungsstrategie des Firmenpartners bei Sn-Basislegierung [2]	2
Abbildung 1.2:	Verlauf der Einzelschritte für die Entwicklung der neuen Legierung	3
Abbildung 3.1:	Aufbau verschiedener Mehrschichtlager [23]	6
Abbildung 3.2:	Pseudobinärer Zn-Mg ₂ Sn-Ausschnitt des Mg-Sn-Zn-Systems [13]	10
Abbildung 3.3:	Pseudobinärer MgZn ₂ -Mg ₂ Sn-Ausschnitt des Mg-Sn-Zn-Systems [13] ..	11
Abbildung 3.4:	Kalkulierter isothermischer Schnitt des Sn-Mg-Zn-Systems bei 340 °C [7]	12
Abbildung 3.5:	Kalkulierter isothermischer Schnitt des Sn-Mg-Zn-Systems bei 500 °C [7]	13
Abbildung 3.6:	Kalkulierter vertikaler Abschnitt mit 90 Massen-% Zn und 5-6 Massen-% Sn [7]	14
Abbildung 3.7:	Aufheiz- und Abkühlkurve eines DSC-Versuchs der Legierung Mg ₂₅ Sn ₁₀ Zn ₆₅ [8]	15
Abbildung 3.8:	Kalkulierter isothermer Bereich des ternären Mg-Sn-Zn Phasendiagramms nach Wang [8]	16
Abbildung 3.9:	Bi-Sn Phasendiagramm mit den Werten von Ohtani und Ishida [30]	18
Abbildung 3.10:	Bi-Sn Phasendiagramm mit den kalkulierten Werten [9]	19
Abbildung 3.11:	DSC-Heizkurve der einer Bi-Zn-Sn-Legierung [10]	20
Abbildung 4.1:	Schematische Darstellung einer DSC-Anlage [18]	22
Abbildung 4.2:	Thermogramm eines DSC-Versuches [18]	23
Abbildung 4.3:	Darstellung eines Temperatur-Zeit-Messprogramms mit isothermen Bereichen [18]	24
Abbildung 4.4:	DSC-Apparatur am Institut für Nichteisenmetallurgie	26
Abbildung 4.5:	DSC-Proben mit Al ₂ O ₃ -Tiegel und Tiegeldeckel	27
Abbildung 4.6:	DSC-Messkurve mit charakteristischen Kennwerten [18]	28
Abbildung 5.1:	Darstellung des Scheil-Gulliver-Modells bei einem binären Systems A-B [12]	32
Abbildung 5.2:	Ternäres Sn-Mg-Zn-Phasendiagramm bei 25 °C laut FactSage	33
Abbildung 5.3:	Ternäres Sn-Mg-Bi-Phasendiagramm bei 25 °C laut FactSage	34
Abbildung 5.4:	Abkühlkurve der DZ1-Probe laut FactSage	35
Abbildung 5.5:	Abkühlkurve der DZ4-Probe laut FactSage	35
Abbildung 5.6:	Berechnetes Zustandsdiagramm der DZ1-Probe als Liquidus-Projektion laut FactSage	37
Abbildung 5.7:	Überprüfung der Reproduzierbarkeit der DZ1-Probe bei unterschiedlichste Aufheizraten	38
Abbildung 5.8:	Ausgewertete DZ1-Probe beim Abkühlen nach einer Aufheizrate von	

	2,5 K/min	39
Abbildung 5.9:	Überprüfung der Reproduzierbarkeit der DZ1-Probe bei unterschiedlichsten Aufheizraten	40
Abbildung 5.10:	Ausgewertete X1-Probe beim Abkühlen nach einer Aufheizrate von 2,5 K/min	40
Abbildung 5.11:	Metallographischer Schliff der Probe DZ1 vor DSC-Versuch (Institut für Nichteisenmetallurgie)	42
Abbildung 5.12:	Metallographischer Schliff der Probe DZ1 vor DSC-Versuch (MIBA)	42
Abbildung 5.13:	Metallographischer Schliff der Probe DZ1 nach dem DSC-Versuch.....	43
Abbildung 5.14:	Analyse der Phasen mittels REM	44
Abbildung 5.15:	Ausgewählte Bereiche der X1-Probe im Rasterelektronenmikroskop; Spektren für EDX-Analyse	46
Abbildung 5.16:	X1-Probe nach DSC-Versuch und langsamer Abkühlrate (5 K/min).....	46
Abbildung 5.17:	X1-Probe nach DSC-Versuch und schneller Abkühlrate (10 K/min).....	47
Abbildung 5.18:	Aufschwimmen einer Phase an den Rand der Probe.....	47
Abbildung 5.19:	Ausgewählte Bereiche der X1-Probe für die EDX-Analyse	48
Abbildung 5.20:	Peaktemperaturen der X1-Probe bei unterschiedlichen Aufheizraten ...	49
Abbildung 5.21:	Peaktemperatur der Proben X1 und DB im binären Phasendiagramm Sn-Bi dargestellt	50
Abbildung 5.22:	Onset-Temperatur der Proben X1 und DB im binären Phasendiagramm Sn-Bi dargestellt	51
Abbildung 5.23:	Auswertung der einzelnen Proben im Illers-Diagramm	52
Abbildung 11.1:	Berechnetes Zustandsdiagramm der DZ2-Probe.....	67
Abbildung 11.2:	Berechnetes Zustandsdiagramm der DZ3-Probe.....	68
Abbildung 11.3:	Berechnetes Zustandsdiagramm der DZ4-Probe.....	68
Abbildung 11.4:	Berechnetes Zustandsdiagramm der DZ5-Probe.....	69
Abbildung 11.5:	Berechnetes Zustandsdiagramm der DB-Probe.....	70
Abbildung 11.6:	Berechnetes Zustandsdiagramm der DB4-Probe.....	71
Abbildung 11.7:	Berechnetes Zustandsdiagramm der X1-Probe	72
Abbildung 11.8:	DZ1-Probe_2,5K_2.auf.....	73
Abbildung 11.9:	DZ1-Probe_2,5K_2.ab.....	73
Abbildung 11.10:	DZ1-Probe_2,5K_3.auf.....	74
Abbildung 11.11:	DZ1-Probe_2,5K_3.ab.....	74
Abbildung 11.12:	X1-Probe_2,5K_2.auf	75
Abbildung 11.13:	X1-Probe_2,5K_2.ab	75
Abbildung 11.14:	X1-Probe_2,5K_3.auf	76
Abbildung 11.15:	X1-Probe_2,5K_3.ab	76

Abbildung 11.16:	DZ1-Probe_5K_2.auf.....	77
Abbildung 11.17:	DZ1-Proben_5K_2.ab.....	77
Abbildung 11.18:	DZ1-Probe_5K_3.auf.....	78
Abbildung 11.19:	DZ1-Probe_5K_3.ab.....	78
Abbildung 11.20:	DZ2-Probe_5K_2.auf.....	79
Abbildung 11.21:	DZ2-Probe_5K_2.ab.....	79
Abbildung 11.22:	DZ2-Probe_5K_3.auf.....	80
Abbildung 11.23:	DZ2-Probe_5K_3.ab.....	80
Abbildung 11.24:	DZ3-Probe_5K_2.auf.....	81
Abbildung 11.25:	DZ3-Probe_5K_2ab.....	81
Abbildung 11.26:	DZ3-Probe_5K_3auf.....	82
Abbildung 11.27:	DZ3-Probe_5K_3ab.....	82
Abbildung 11.28:	DZ4-Probe_5K_2.auf.....	83
Abbildung 11.29:	DZ4-Probe_5K_2.ab.....	83
Abbildung 11.30:	DZ4-Probe_5K_3.auf.....	84
Abbildung 11.31:	DZ4-Probe_5K_3.ab.....	84
Abbildung 11.32:	DZ5-Probe_5K_2.auf.....	85
Abbildung 11.33:	DZ5-Probe_5K_2.ab.....	85
Abbildung 11.34:	DZ5-Probe_5K_3.auf.....	86
Abbildung 11.35:	DZ5-Probe_5K_3.ab.....	86
Abbildung 11.36:	DB-Probe_5K_2.auf	87
Abbildung 11.37:	DB-Probe_5K_2.ab	87
Abbildung 11.38:	DB-Probe_5K_3.auf	88
Abbildung 11.39:	DB-Probe_5K_3.ab	88
Abbildung 11.40:	DB4-Probe_5K_2.auf.....	89
Abbildung 11.41:	DB4-Probe_5K_2.ab	89
Abbildung 11.42:	DB4-Probe_5K_3.auf.....	90
Abbildung 11.43:	DB4-Probe_5K_3.ab	90
Abbildung 11.44:	X1-Probe_5K_2.auf.....	91
Abbildung 11.45:	X1-Probe_5K_2.ab	91
Abbildung 11.46:	X1-Probe_5K_3.auf.....	92
Abbildung 11.47:	X1-Probe_5K_3.ab	92
Abbildung 11.48:	DZ1-Probe_7,5K_2.auf.....	93
Abbildung 11.49:	DZ1-Probe_7,5K_2.ab.....	93
Abbildung 11.50:	DZ1-Probe_7,5K_3.auf.....	94
Abbildung 11.51:	DZ1-Probe_7,5K_3.ab.....	94
Abbildung 11.52:	DZ2-Probe_7,5K_2.auf.....	95

Abbildung 11.53:	DZ2-Probe_7,5K_2.ab.....	95
Abbildung 11.54:	DZ2-Probe_7,5_3.auf.....	96
Abbildung 11.55:	DZ2-Probe_7,5K_3.ab.....	96
Abbildung 11.56:	DZ3-Probe_7,5K_2.auf.....	97
Abbildung 11.57:	DZ3-Probe_7,5K_2.ab.....	97
Abbildung 11.58:	DZ3-Probe_7,5K_3.auf.....	98
Abbildung 11.59:	DZ3-Probe_7,5K_3.ab.....	98
Abbildung 11.60:	DZ4-Probe_7,5K_2.auf.....	99
Abbildung 11.61:	DZ4-Probe_7,5K_2.ab.....	99
Abbildung 11.62:	DZ4-Probe_7,5K_3.auf.....	100
Abbildung 11.63:	DZ4-Probe_7,5K_3.ab.....	100
Abbildung 11.64:	DZ5-Probe_7,5K_2.auf.....	101
Abbildung 11.65:	DZ5-Probe_7,5K_2.ab.....	101
Abbildung 11.66:	DZ5-Probe_7,5K_3.auf.....	102
Abbildung 11.67:	DZ5-Probe_7,5K_3.ab.....	102
Abbildung 11.68:	DB-Probe_7,5K_2.auf.....	103
Abbildung 11.69:	DB-Probe_7,5K_2.ab.....	103
Abbildung 11.70:	DB-Probe_7,5K_3.auf.....	104
Abbildung 11.71:	DB-Probe_7,5K_3.ab.....	104
Abbildung 11.72:	DB4-Probe_7,5K_2.auf.....	105
Abbildung 11.73:	DB4-Probe_7,5K_2.ab.....	105
Abbildung 11.74:	DB4-Probe_7,5K_3.auf.....	106
Abbildung 11.75:	DB4-Probe_7,5K_3.ab.....	106
Abbildung 11.76:	X1-Probe_7,5K_2.auf.....	107
Abbildung 11.77:	X1-Probe_7,5K_2.ab.....	107
Abbildung 11.78:	X1-Probe_7,5K_3.auf.....	108
Abbildung 11.79:	X1-Probe_7,5K_3.ab.....	108
Abbildung 11.80:	DZ1-Probe_10K_2.auf.....	109
Abbildung 11.81:	DZ1-Probe_10K_2.ab.....	109
Abbildung 11.82:	DZ1-Probe_10K_3.auf.....	110
Abbildung 11.83:	DZ1-Probe_10K_3.ab.....	110
Abbildung 11.84:	DZ2-Probe_10K_2.auf.....	111
Abbildung 11.85:	DZ2-Probe_10K_2.ab.....	111
Abbildung 11.86:	DZ2-Probe_10K_3.auf.....	112
Abbildung 11.87:	DZ2-Probe_10K_3.ab.....	112
Abbildung 11.88:	DZ3-Probe_10K_2.auf.....	113
Abbildung 11.89:	DZ3-Probe_10K_2.ab.....	113

Abbildung 11.90:	DZ3-Probe_10K_3.auf.....	114
Abbildung 11.91:	DZ3-Probe_10K_3.ab.....	114
Abbildung 11.92:	DZ4-Probe_10K_2.auf.....	115
Abbildung 11.93:	DZ4-Probe_10K_2.ab.....	115
Abbildung 11.94:	DZ4-Probe_10K_3.auf.....	116
Abbildung 11.95:	DZ4-Probe_10K_3.ab.....	116
Abbildung 11.96:	DZ5-Probe_10K_2.auf.....	117
Abbildung 11.97:	DZ5-Probe_10K_2.ab.....	117
Abbildung 11.98:	DZ5-Probe_10K_3.auf.....	118
Abbildung 11.99:	DZ5-Probe_10K_3.ab.....	118
Abbildung 11.100:	DB-Probe_10K_2.auf.....	119
Abbildung 11.101:	DB-Probe_10K_2.ab.....	119
Abbildung 11.102:	DB-Probe_10K_3.auf.....	120
Abbildung 11.103:	DB-Probe_10K_3.ab.....	120
Abbildung 11.104:	DB4-Probe_10K_2.auf.....	121
Abbildung 11.105:	DB4-Probe_10K_2.ab.....	121
Abbildung 11.106:	DB4-Probe_10K_3.auf.....	122
Abbildung 11.107:	DB4-Probe_10K_3.ab.....	122
Abbildung 11.108:	X1-Probe_10K_2.auf.....	123
Abbildung 11.109:	X1-Probe_10K_2.ab.....	123
Abbildung 11.110:	X1-Probe_10K_3.auf.....	124
Abbildung 11.111:	X1-Probe_10K_3.ab.....	124
Abbildung 11.112:	DZ1-Probe vor dem DSC-Versuch (10K/min) bei einer 50-fachen Vergrößerung.....	126
Abbildung 11.113:	DB-Probe vor dem DSC-Versuch (10K/min) bei einer 10-fachen Vergrößerung.....	126
Abbildung 11.114:	DB4-Probe vor dem DSC-Versuch (10K/min) bei einer 50-fachen Vergrößerung.....	127
Abbildung 11.115:	X1-Probe vor dem DSC-Versuch (10K/min) bei einer 50-fachen Vergrößerung.....	127

9 Tabellenverzeichnis

Tabelle 3.1:	Zusammensetzung von Gleitlagern für Schiffsdieselmotoren [1]	5
Tabelle 3.2:	Übersicht der Eigenschaften von Metallen in Verbindung mit Zinn [11]	9
Tabelle 3.3:	Thermodynamischen Daten des DSC-Versuches [8]	15
Tabelle 4.1:	Kalibriersubstanzen für die durchgeführten DSC-Versuche.....	25
Tabelle 5.1:	Zusammensetzung der Proben aus dem Sn-Mg-Zn-Legierungssystem	31
Tabelle 5.2:	Zusammensetzung der Proben aus dem Sn-Mg-Bi-Legierungssystem	31
Tabelle 5.3:	Zusammensetzung der mittels Abkühlkurve dargestellten Proben	34
Tabelle 5.4:	Programm für die DSC-Versuche mit einer Aufheizrate von 10 K/min	37
Tabelle 5.5:	Massenverlust der Proben DZ1 und X1 nach der DSC-Analyse	41
Tabelle 5.6:	Zusammensetzung der ausgewählten Spektren (aus Abbildung 5.14)	44
Tabelle 5.7:	Zusammensetzung der intermetallischen SnMg ₂ -Verbindung [24]	44
Tabelle 5.8:	Zusammensetzung der ausgewählten Spektren.....	45
Tabelle 5.9:	Zusammensetzung der ausgewählten Spektren.....	48
Tabelle 5.10:	Zusammensetzung der intermetallischen Mg ₃ Bi ₂ -Verbindung [24]	49
Tabelle 11.1:	Massenverlust der DZ-Proben.....	125
Tabelle 11.2:	Massenverlust der Proben DB-Proben.....	125

10 Abkürzungsverzeichnis

Rasterelektronenmikroskop	REM
Lichtmikroskop	LIMI
energiedispersive Röntgenspektroskopie	EDX
Differential-Scanning-Calorimetry	DSC
Vickers Härte	HV
tetragonal	tetr.
kubisch-flächenzentriert	kfz
rhomboedisch	rh.
hexagonal	hex.

11 Anhang

Im diesem Kapitel sind die Auswertungen der Ergebnisse aller Proben aus den drei unterschiedlichsten Versuchen aufgelistet.

11.1 Berechnete Phasendiagramme der DZ- und DB-Legierung mittels FactSage

Die Abbildungen 11.1-11.4 zeigen die kalkulierten Phasendiagramme der Sn-Mg-Zn-Legierung.

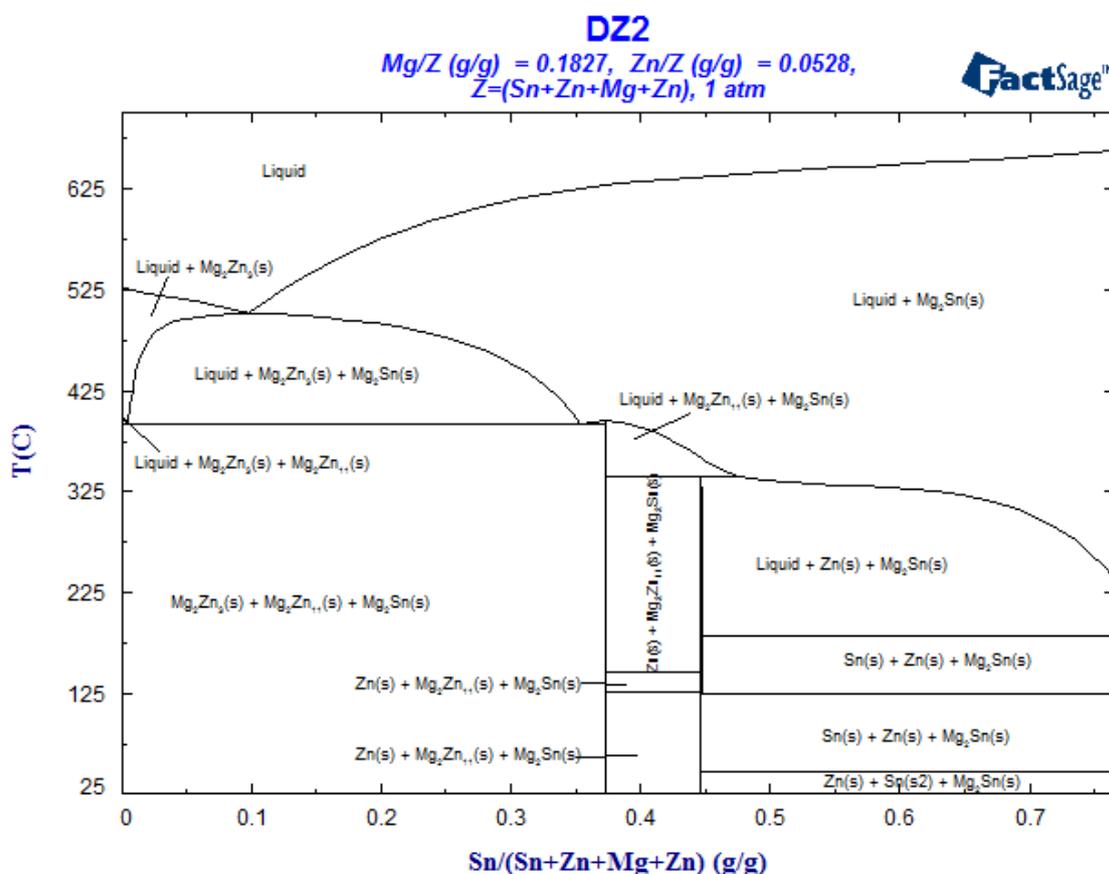


Abbildung 11.1: Berechnetes Zustandsdiagramm der DZ2-Probe

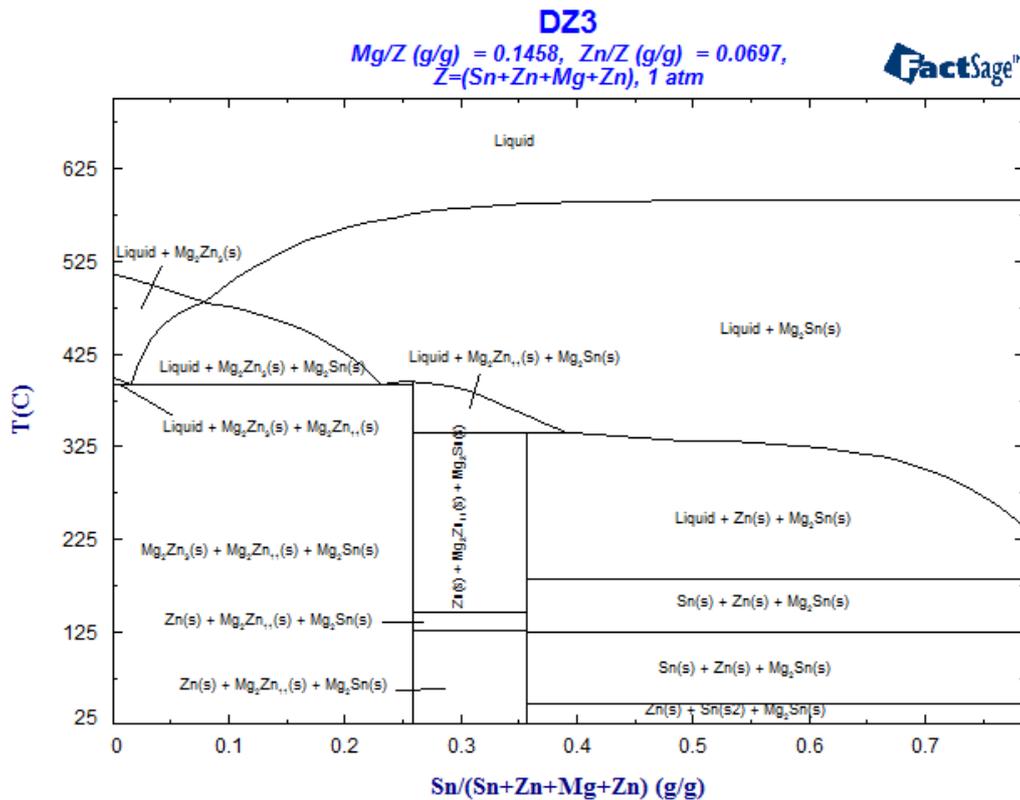


Abbildung 11.2: Berechnetes Zustandsdiagramm der DZ3-Probe

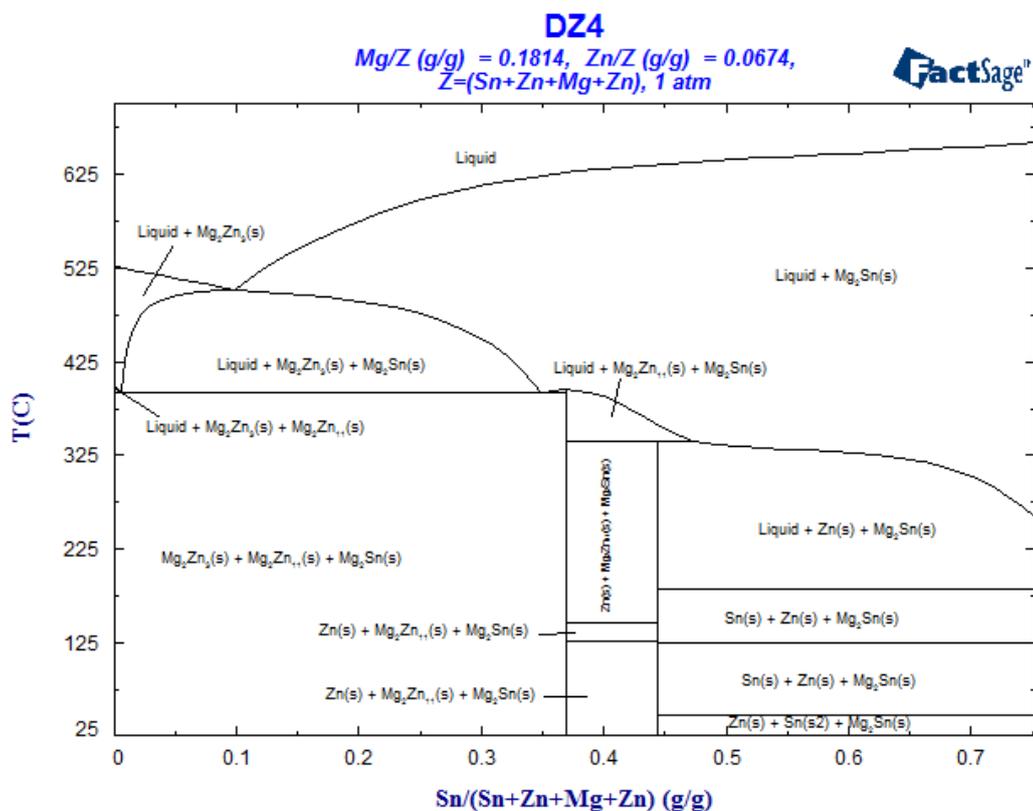


Abbildung 11.3: Berechnetes Zustandsdiagramm der DZ4-Probe

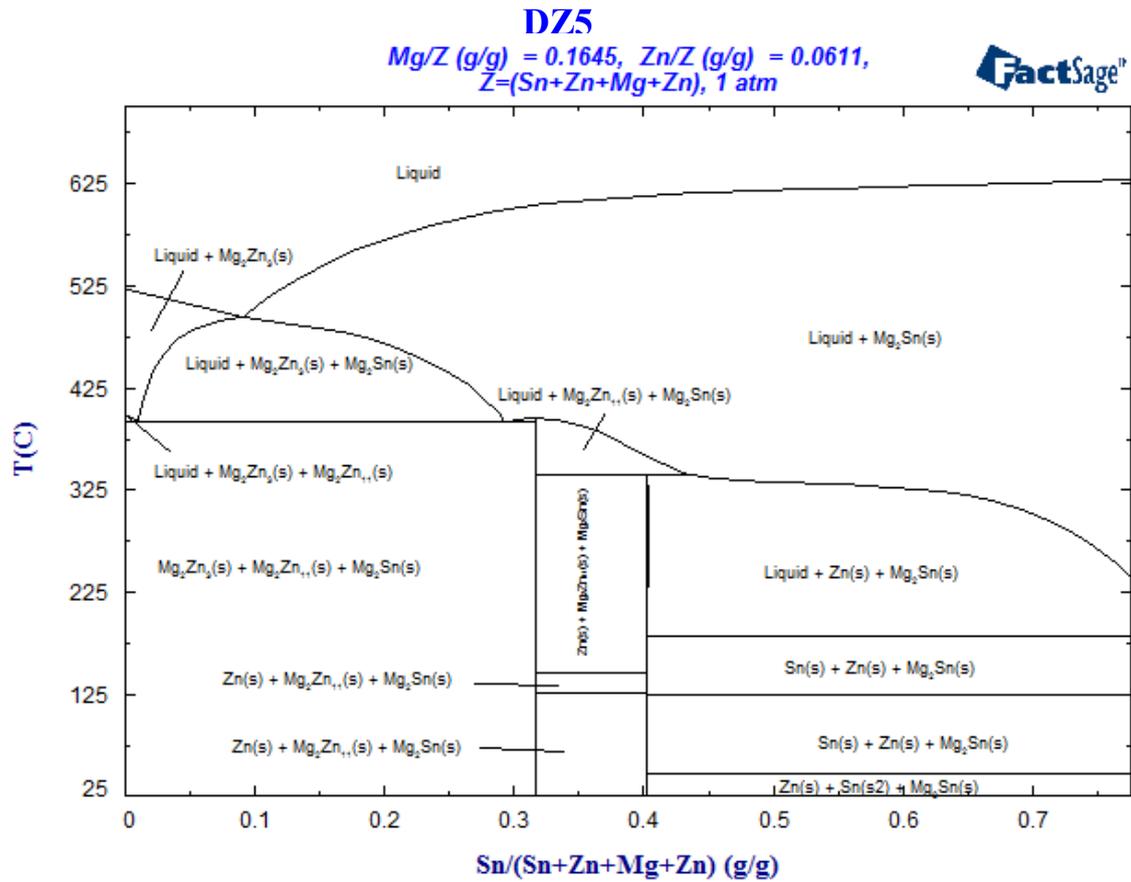


Abbildung 11.4: Berechnetes Zustandsdiagramm der DZ5-Probe

Die nachfolgenden Abbildungen 11.5-11.7 zeigen die kalkulierten Phasendiagramme der Sn-Mg-Bi-Legierungen.

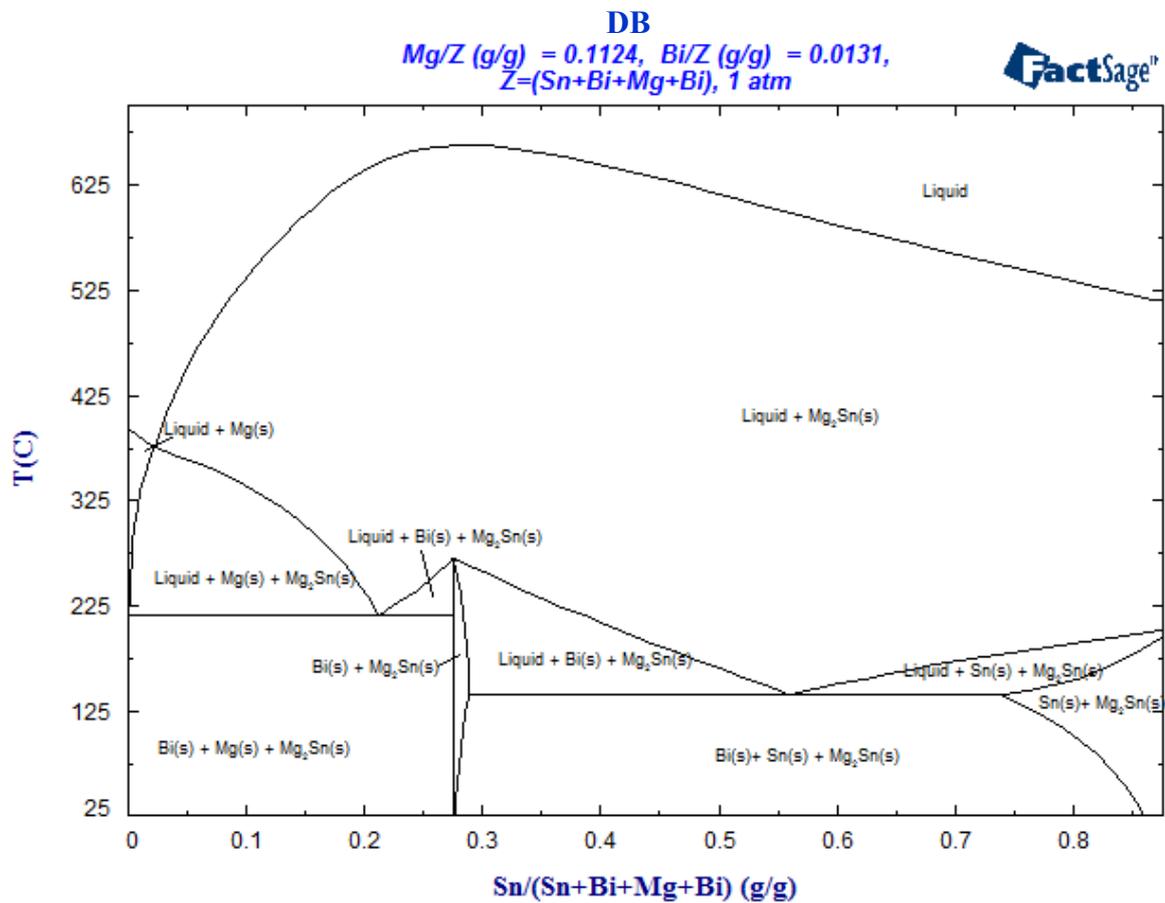


Abbildung 11.5: Berechnetes Zustandsdiagramm der DB-Probe

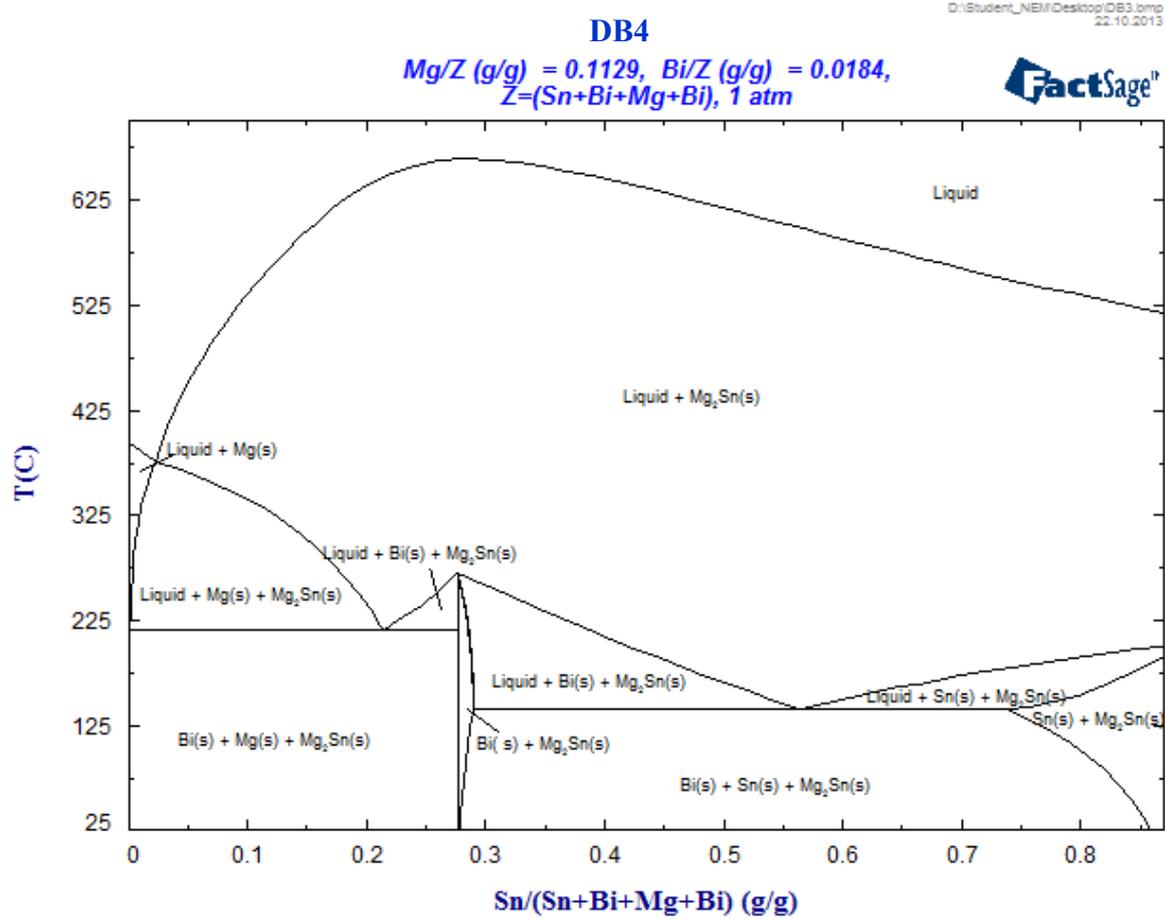


Abbildung 11.6: Berechnetes Zustandsdiagramm der DB4-Probe

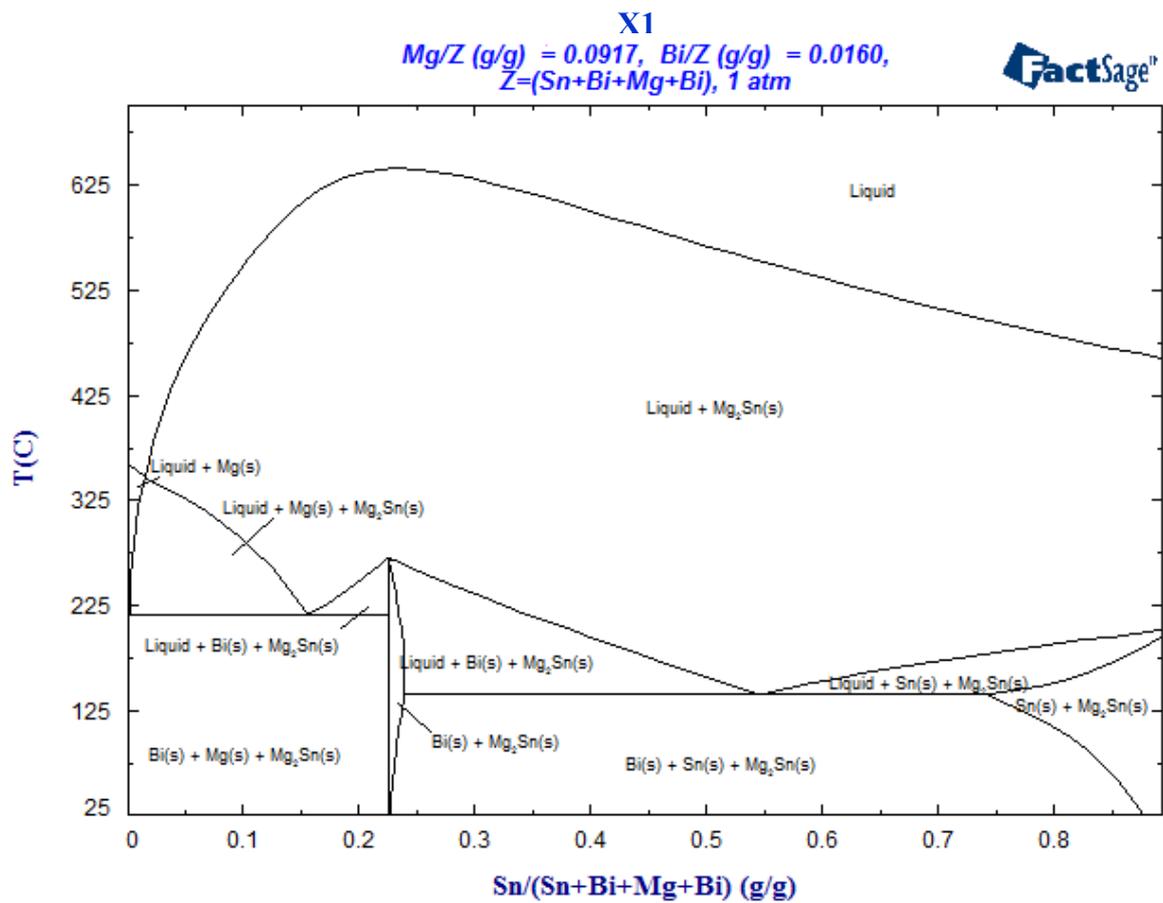


Abbildung 11.7: Berechnetes Zustandsdiagramm der X1-Probe

11.2 DSC-Kurven der unterschiedlichsten Aufheizraten

Die Abbildungen 11.8-11.15 zeigen jeweils die zweite bzw. dritte Auf- und Abkühlkurve bei einer Aufheizrate von 2,5 K/min der Sn-Mg-Zn- und Sn-Mg-Bi-Legierung.

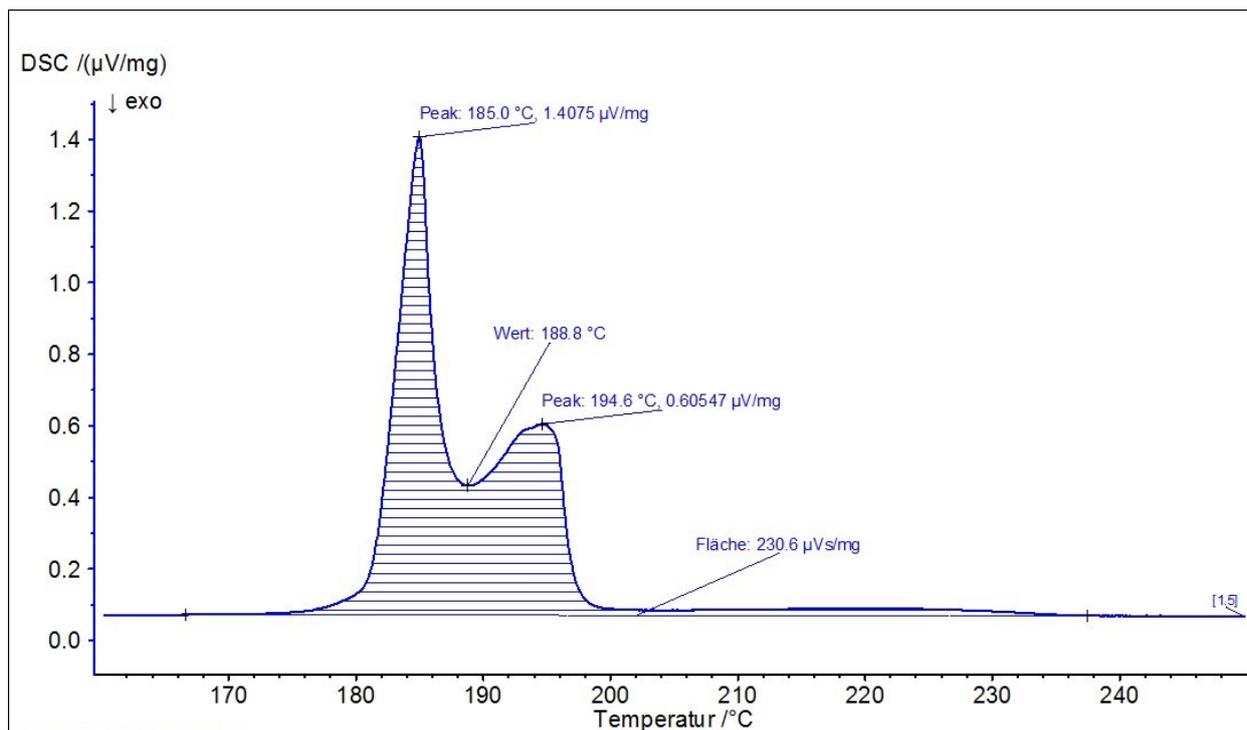


Abbildung 11.8: DZ1-Probe_2,5K_2.auf

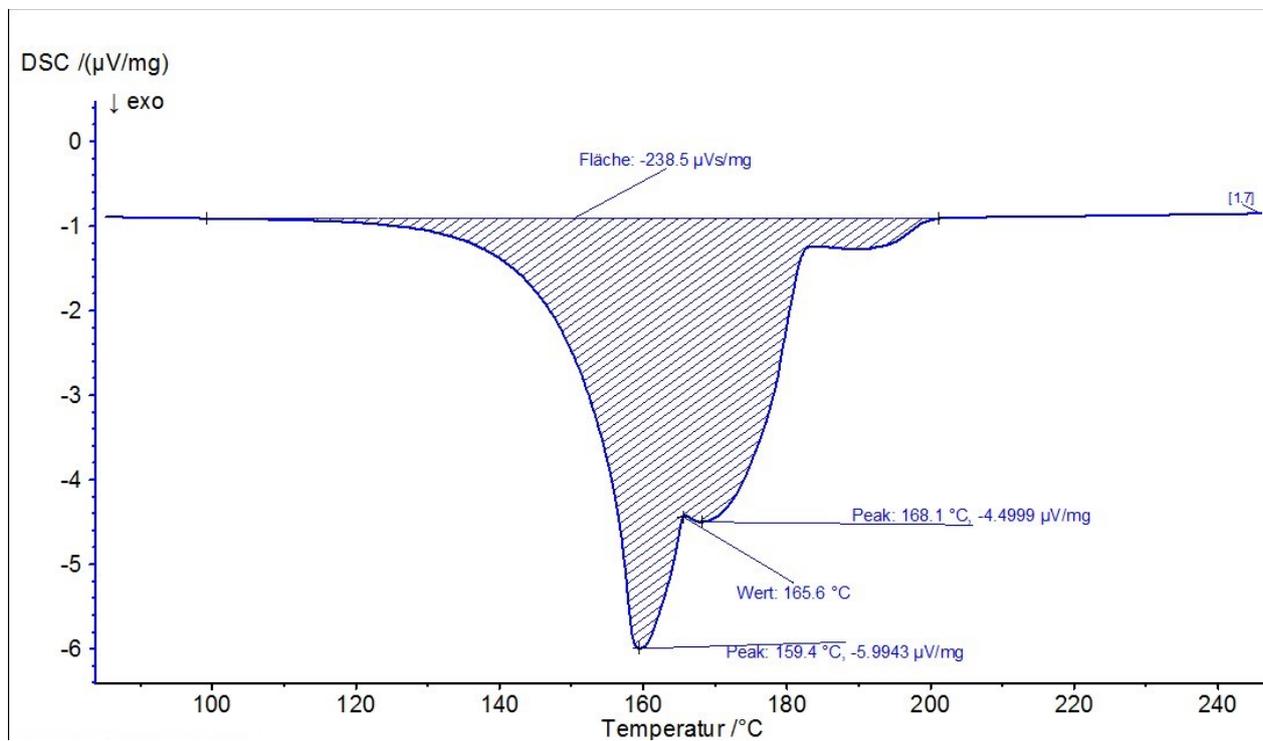


Abbildung 11.9: DZ1-Probe_2,5K_2.ab

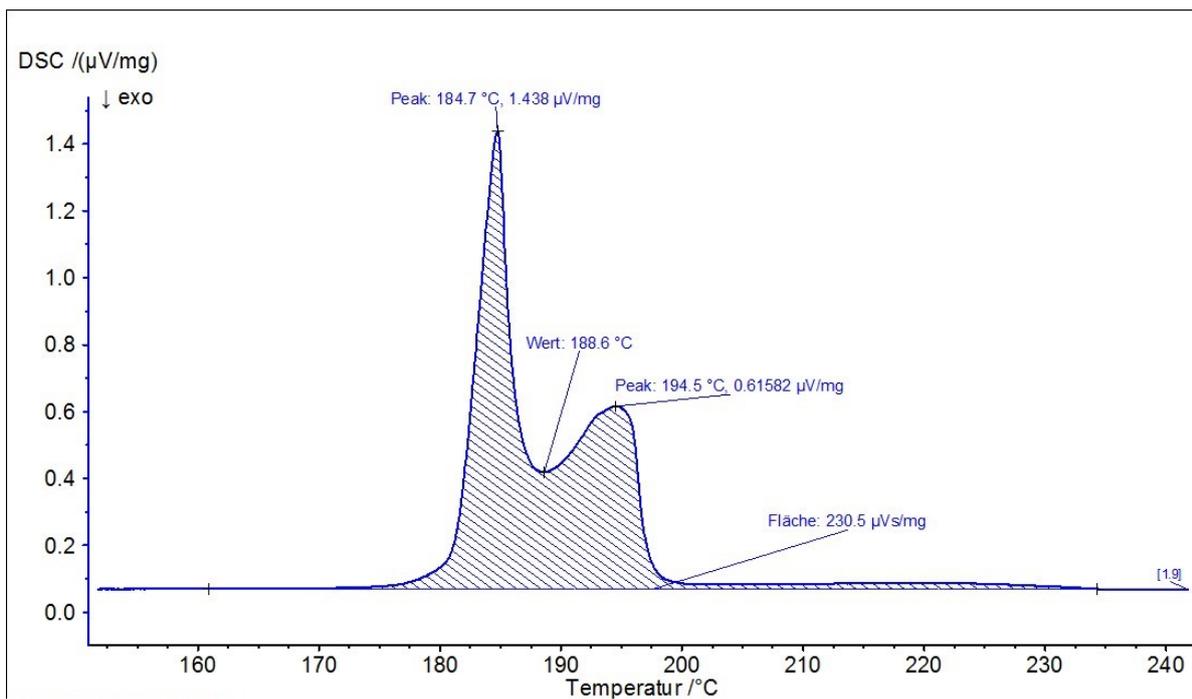


Abbildung 11.10: DZ1-Probe_2,5K_3.auf

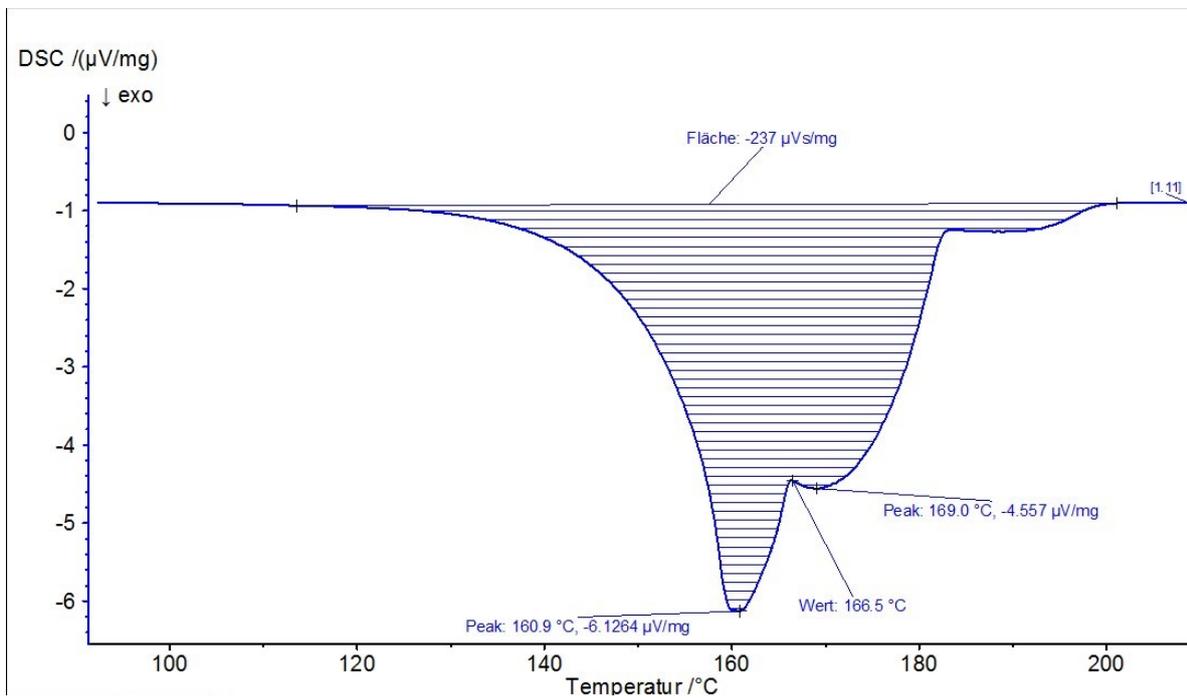


Abbildung 11.11: DZ1-Probe_2,5K_3.ab

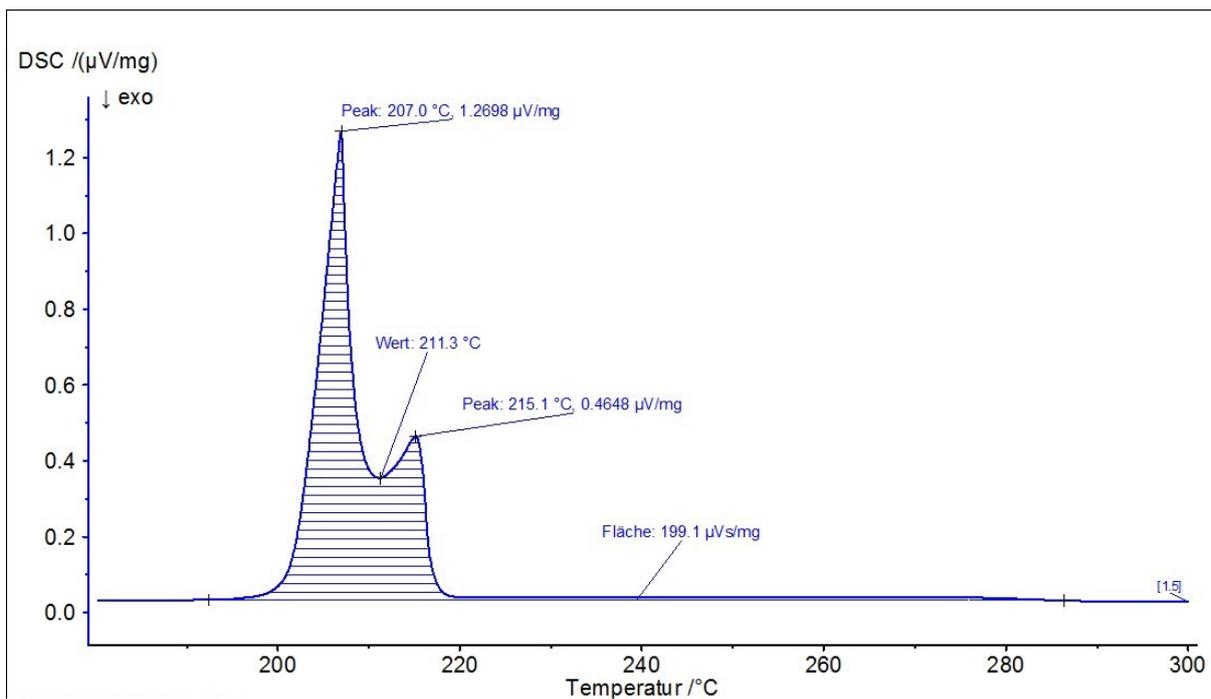


Abbildung 11.12: X1-Probe_2,5K_2.auf

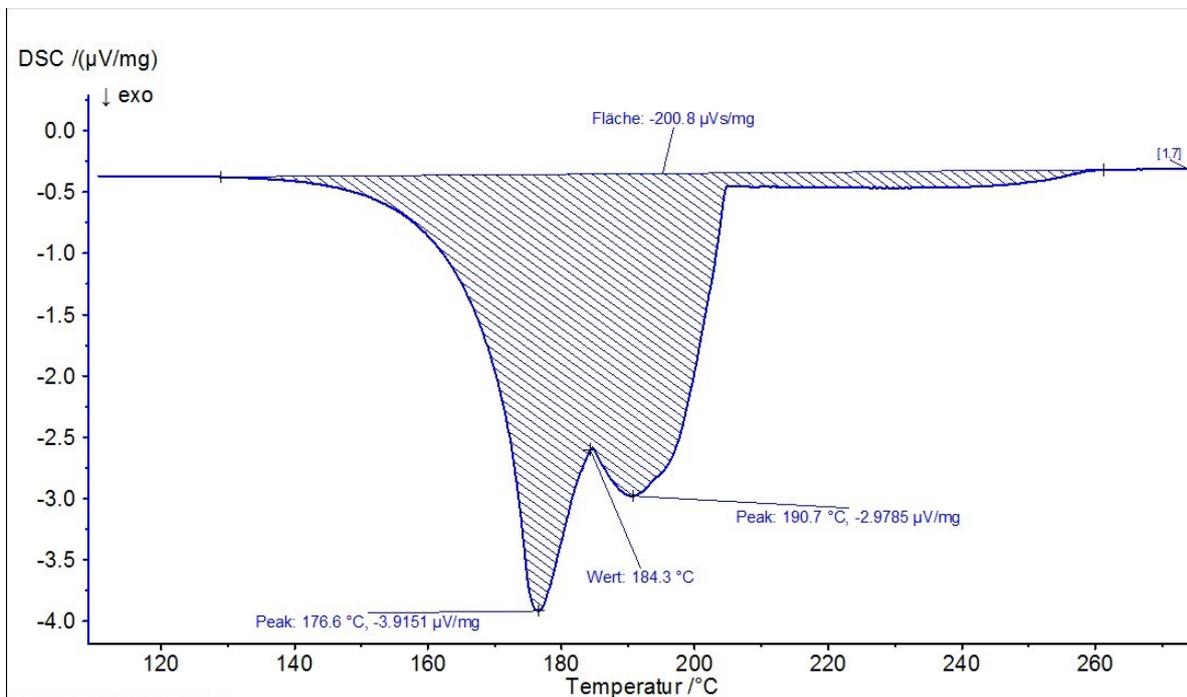


Abbildung 11.13: X1-Probe_2,5K_2.ab

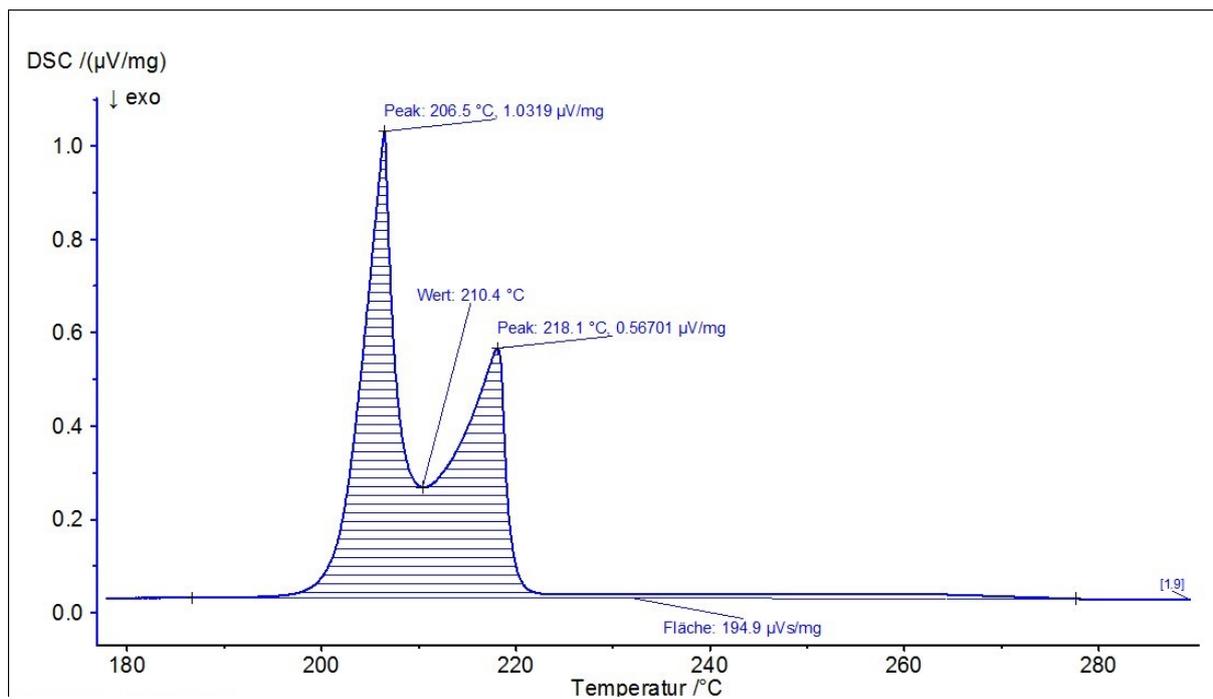


Abbildung 11.14: X1-Probe_2,5K_3.auf

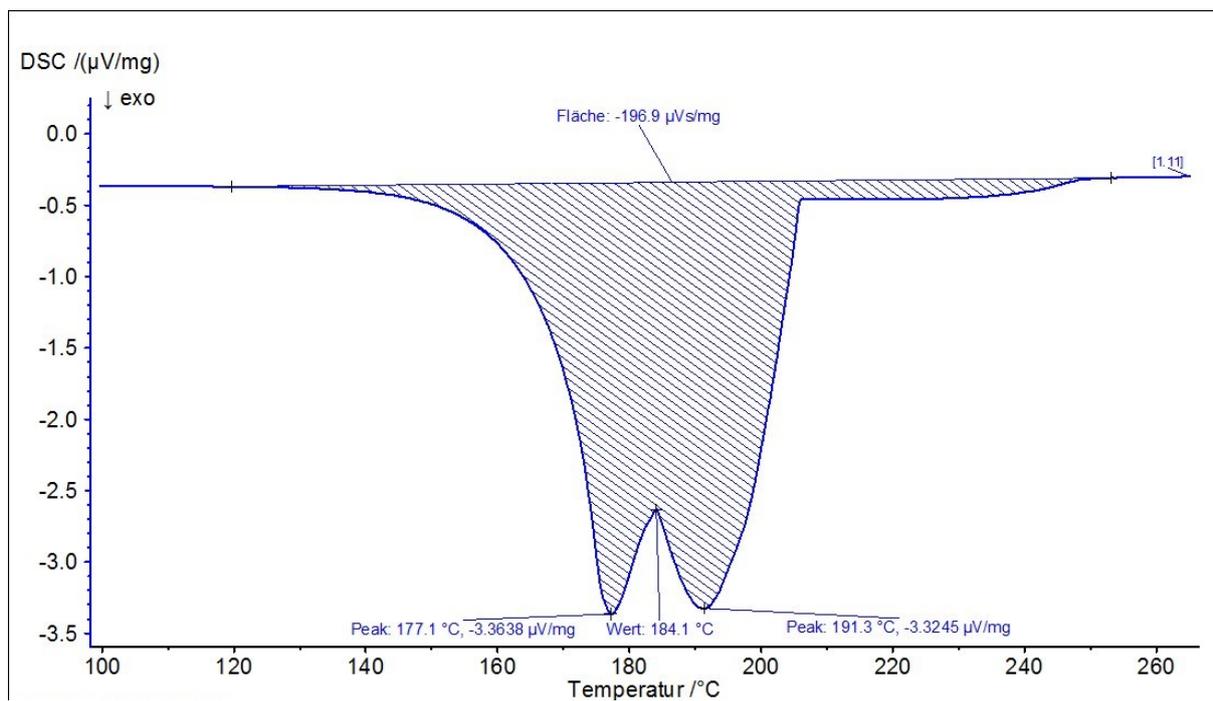


Abbildung 11.15: X1-Probe_2,5K_3.ab

Die Abbildungen 11.16-11.17 zeigen jeweils die zweite bzw. dritte Auf- und Abkühlkurve bei einer Aufheizrate von 5 K/min der Sn-Mg-Zn- und Sn-Mg-Bi-Legierung.

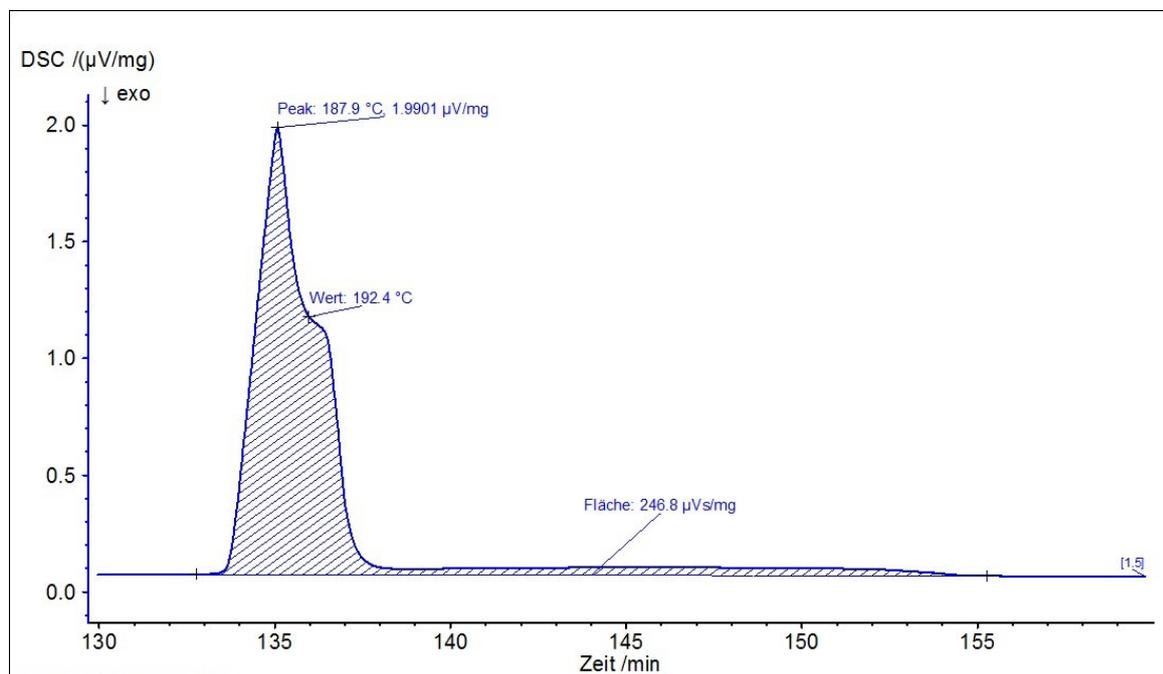


Abbildung 11.16: DZ1-Probe_5K_2.auf

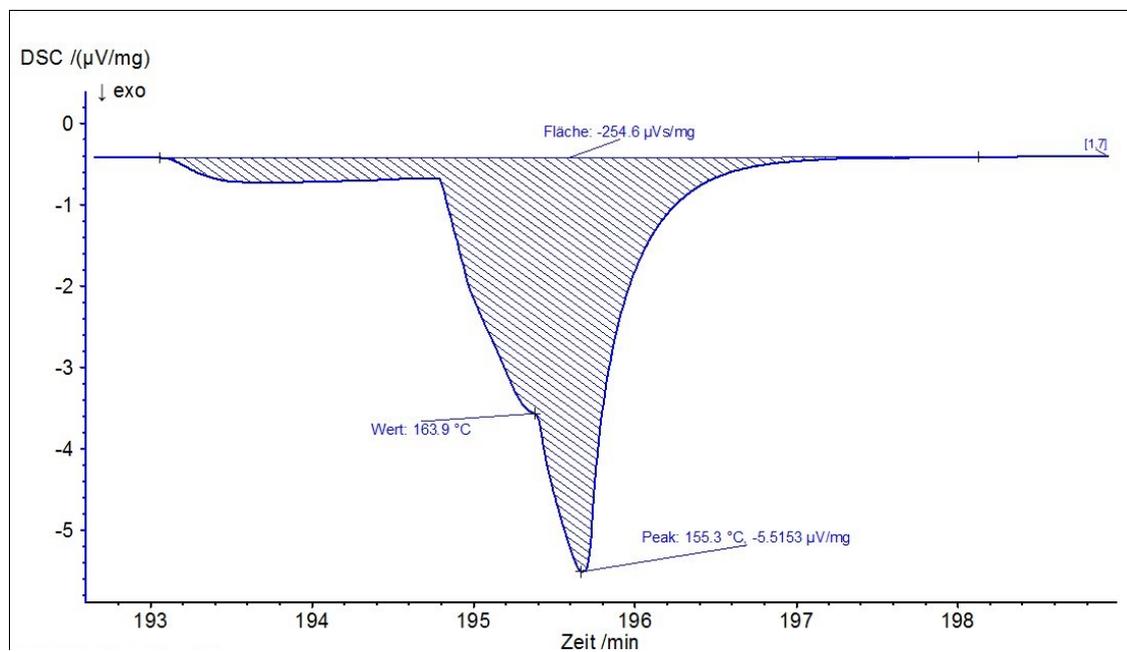


Abbildung 11.17: DZ1-Proben_5K_2.ab

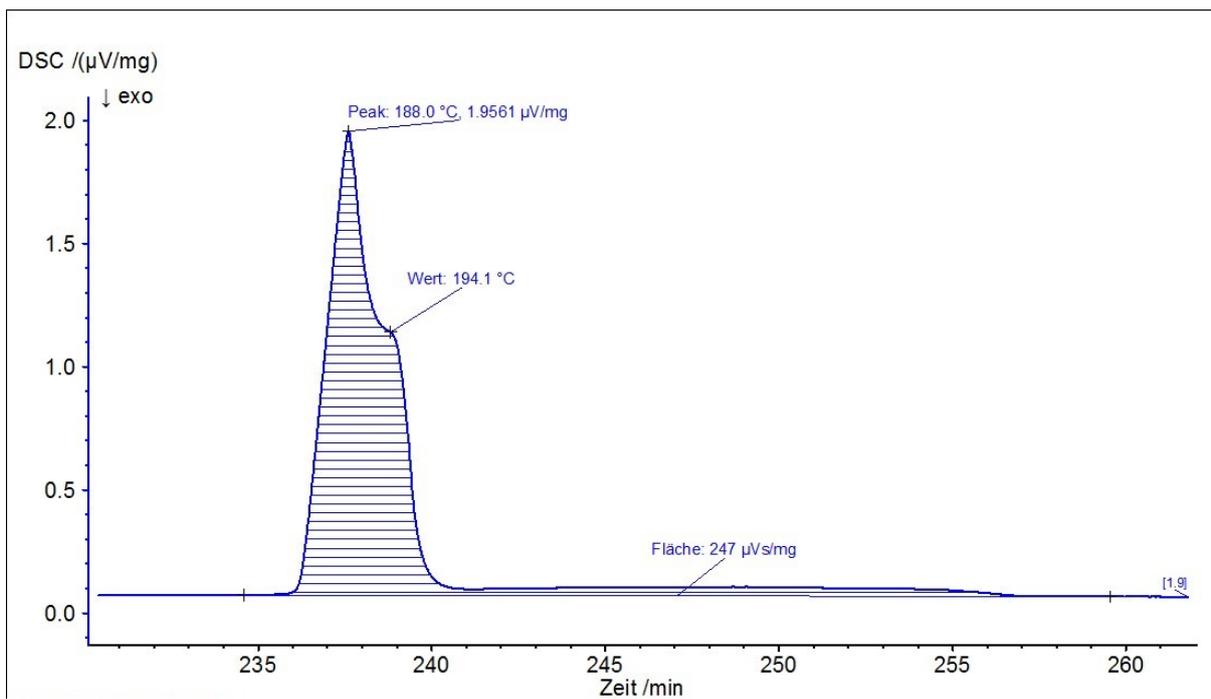


Abbildung 11.18: DZ1-Probe_5K_3.auf

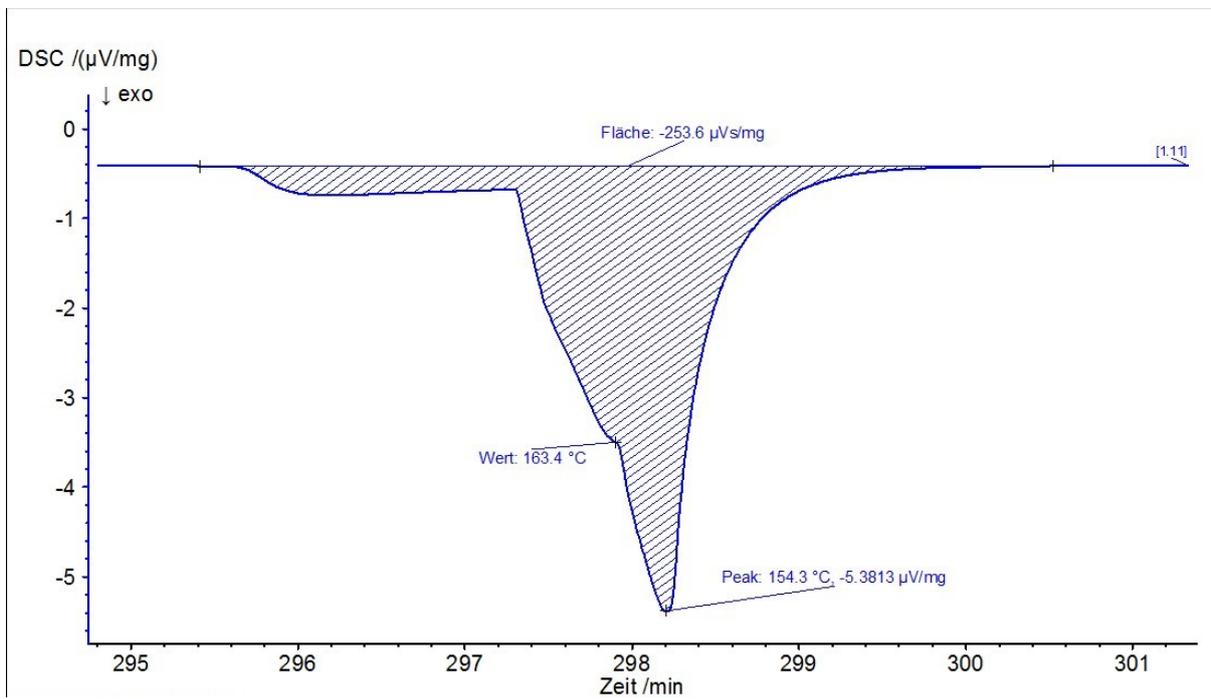


Abbildung 11.19: DZ1-Probe_5K_3.ab

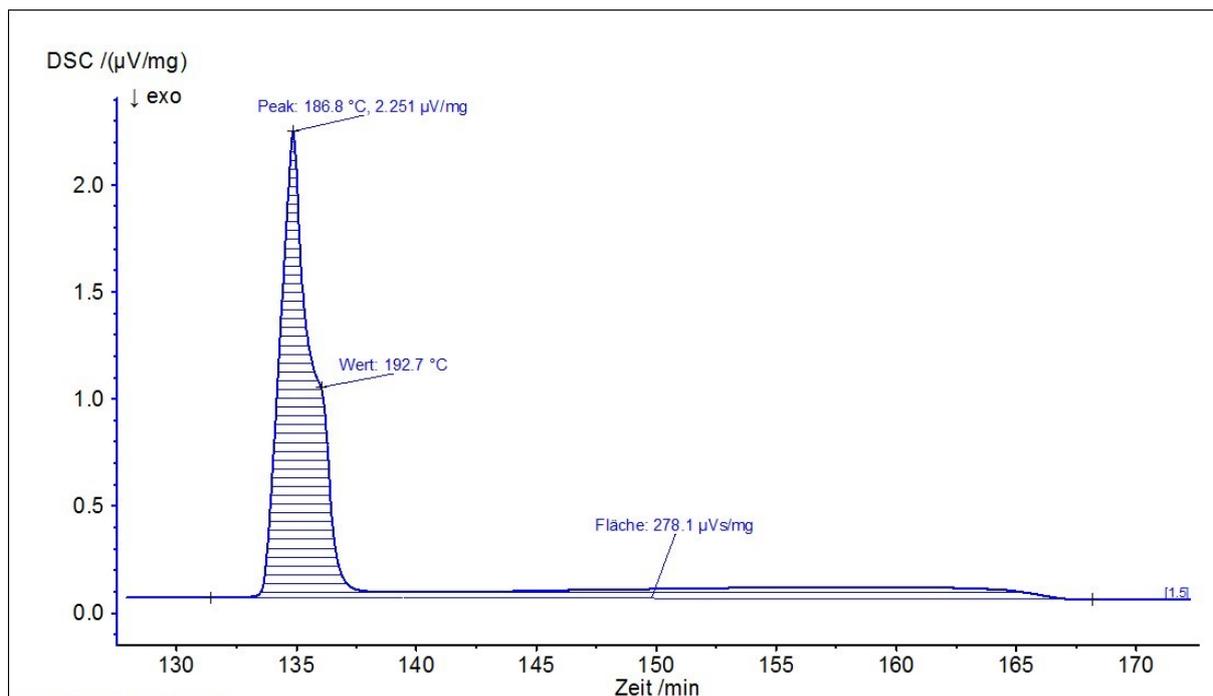


Abbildung 11.20: DZ2-Probe_5K_2.auf

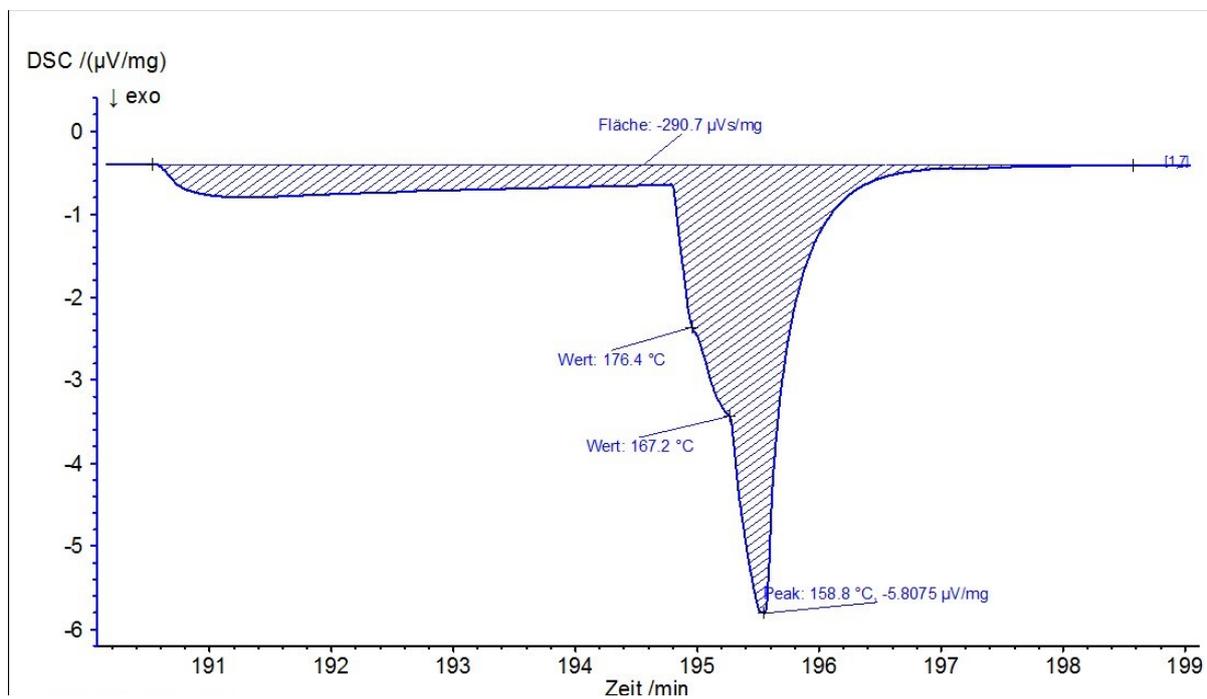


Abbildung 11.21: DZ2-Probe_5K_2.ab

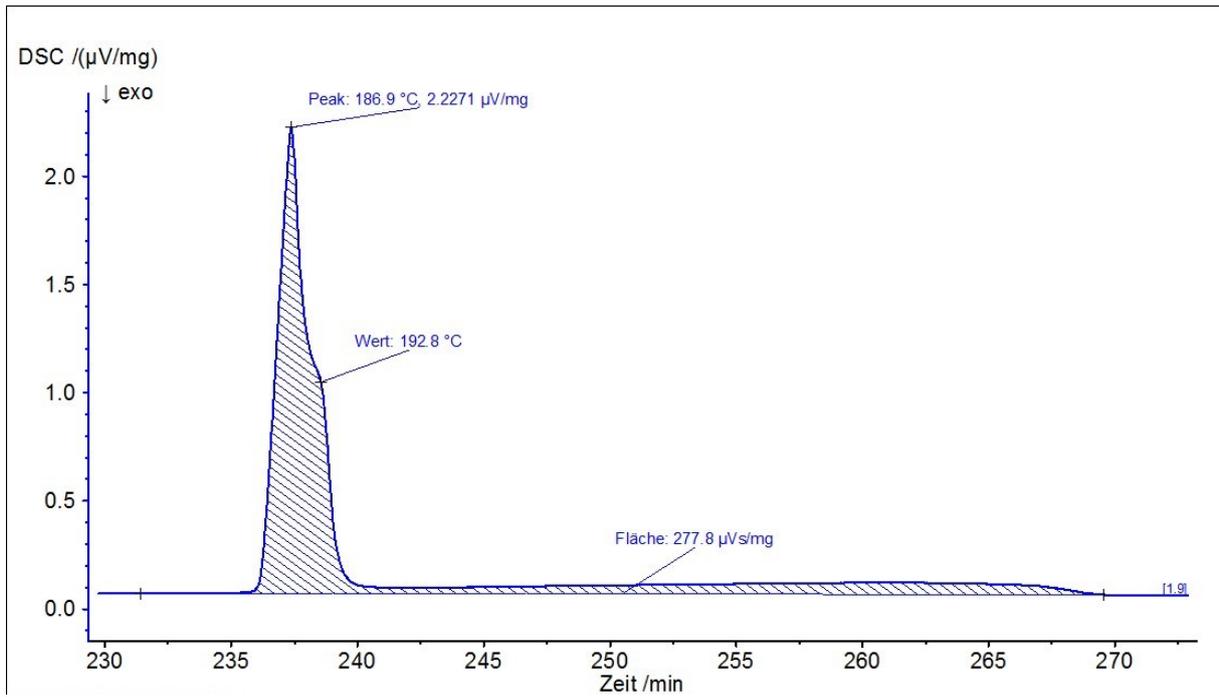


Abbildung 11.22: DZ2-Probe_5K_3.auf

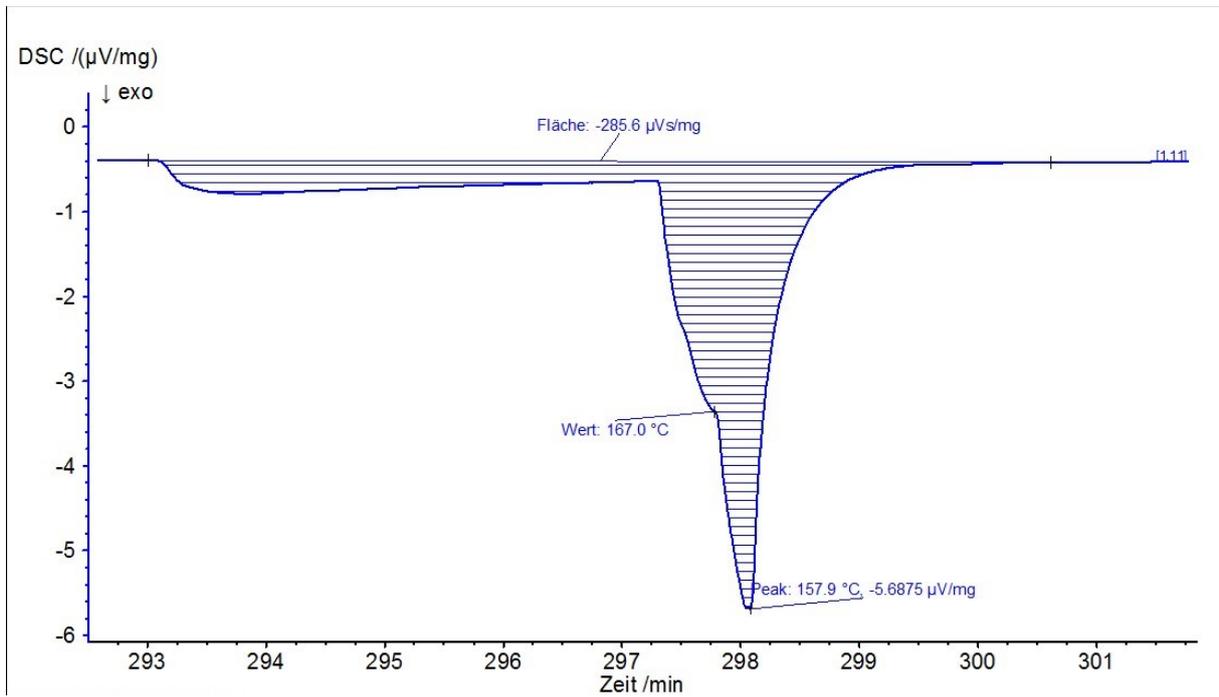


Abbildung 11.23: DZ2-Probe_5K_3.ab

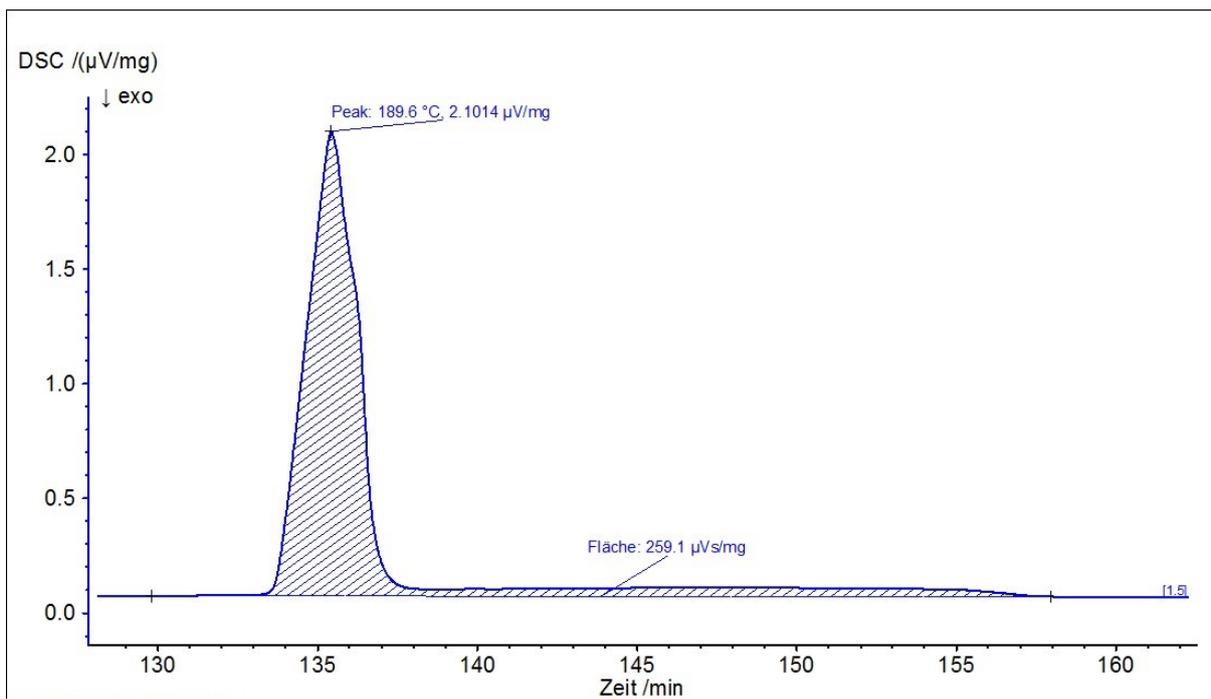


Abbildung 11.24: DZ3-Probe_5K_2.auf

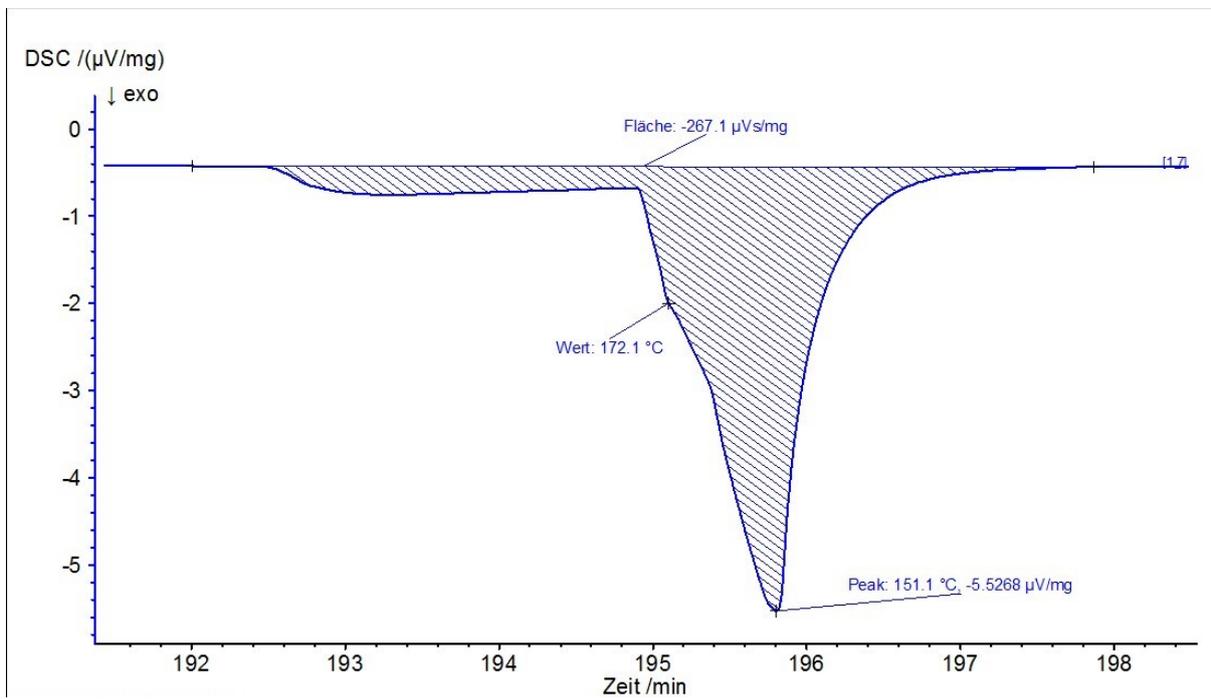


Abbildung 11.25: DZ3-Probe_5K_2.ab

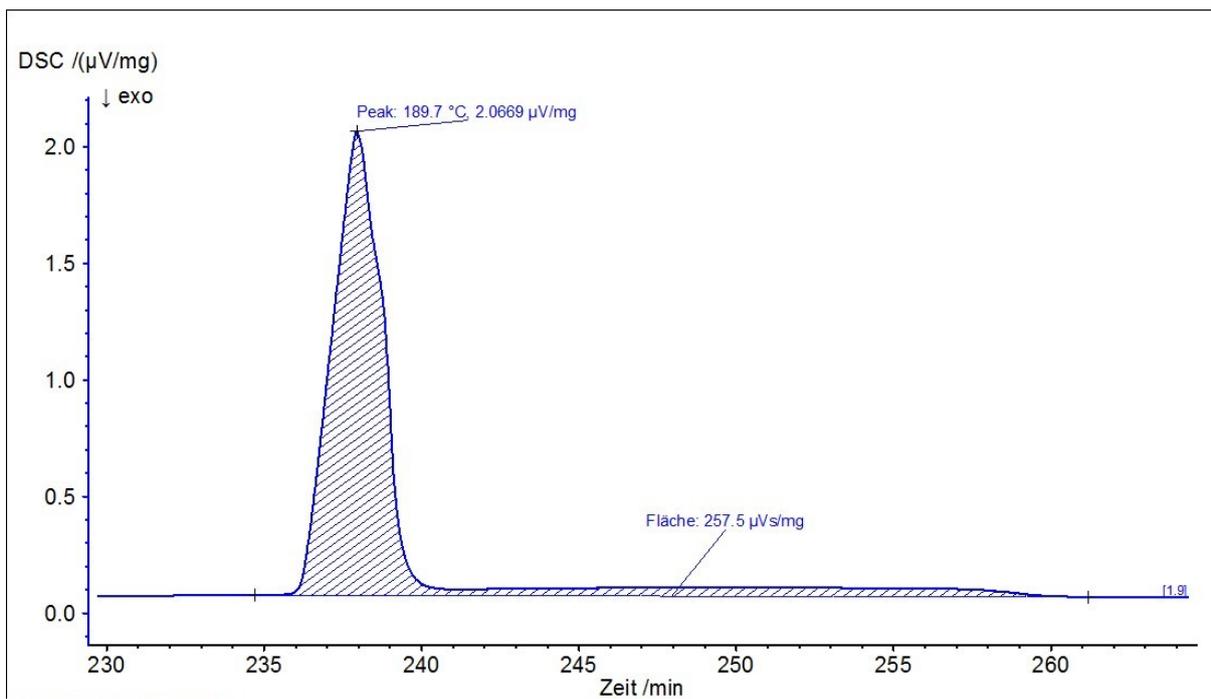


Abbildung 11.26: DZ3-Probe_5K_3auf

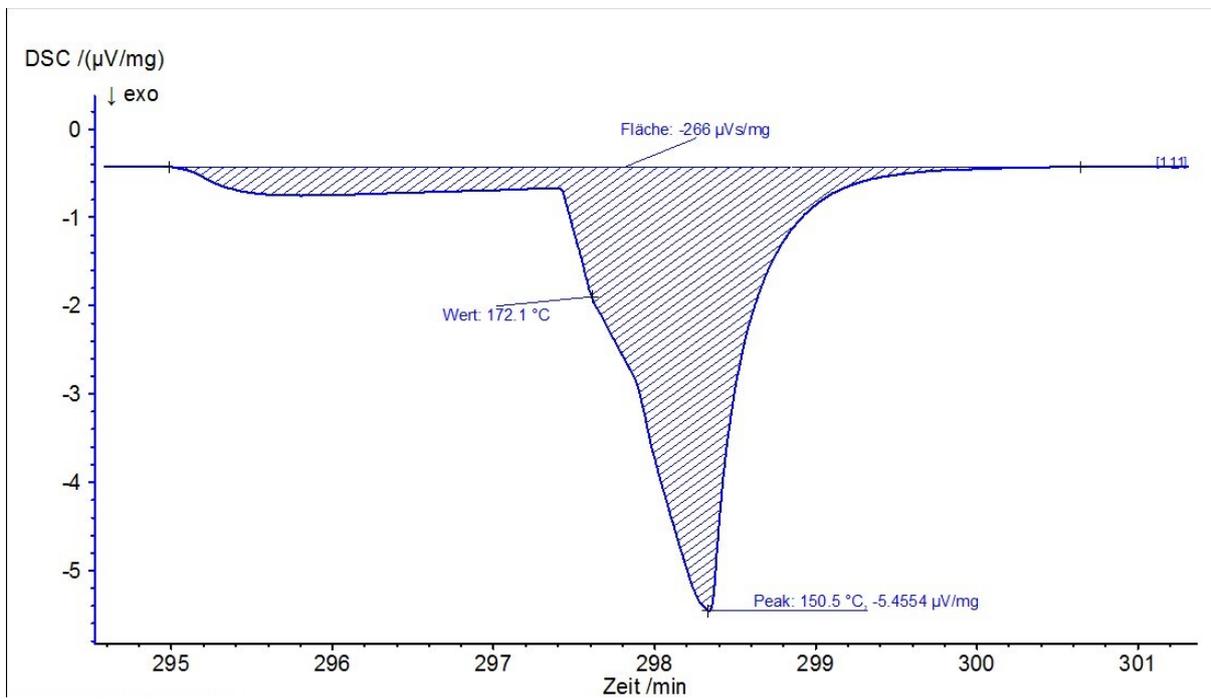


Abbildung 11.27: DZ3-Probe_5K_3ab

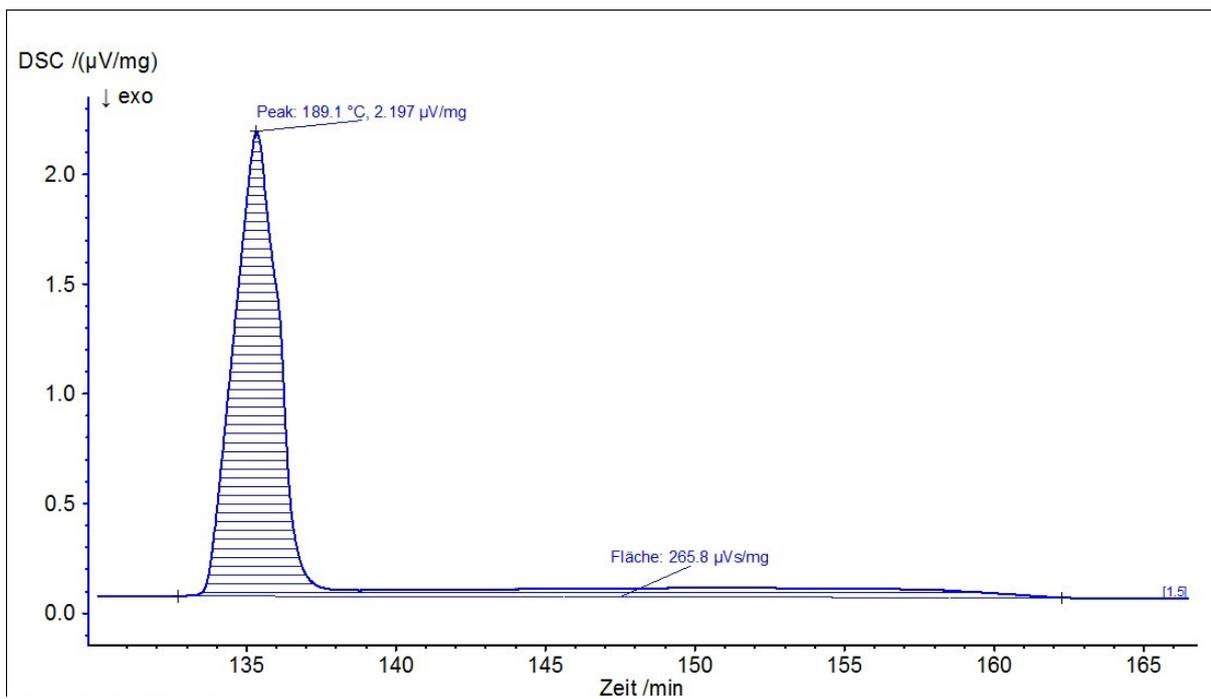


Abbildung 11.28: DZ4-Probe_5K_2.auf

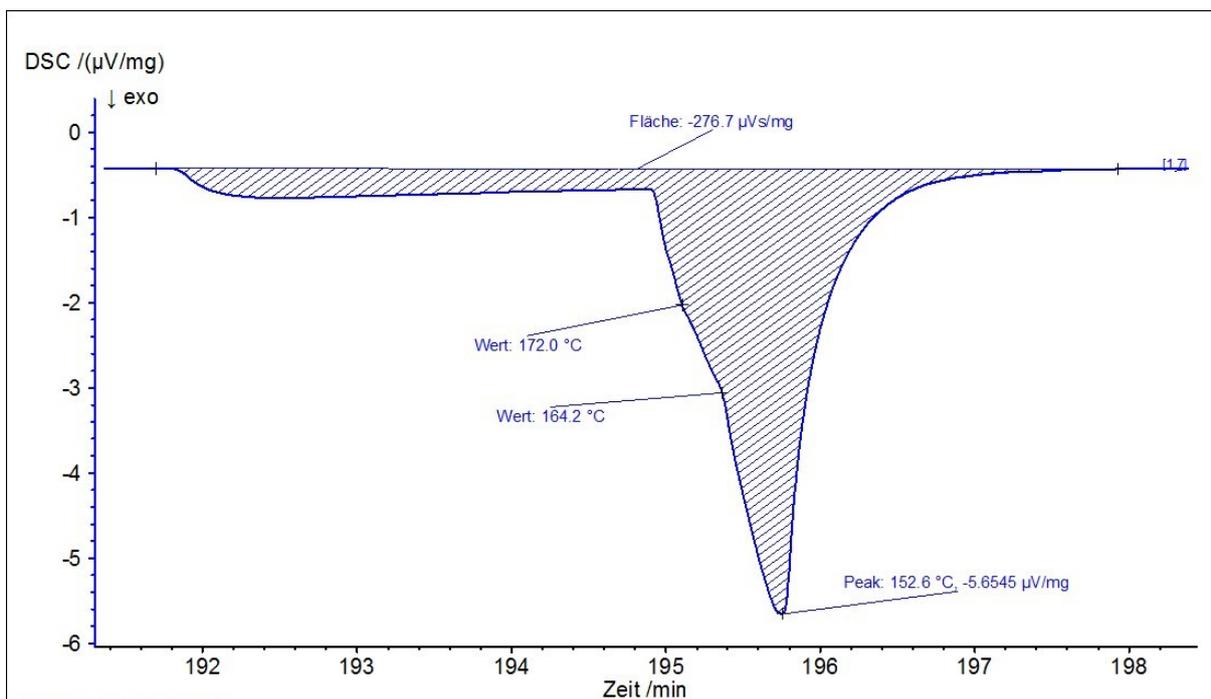


Abbildung 11.29: DZ4-Probe_5K_2.ab

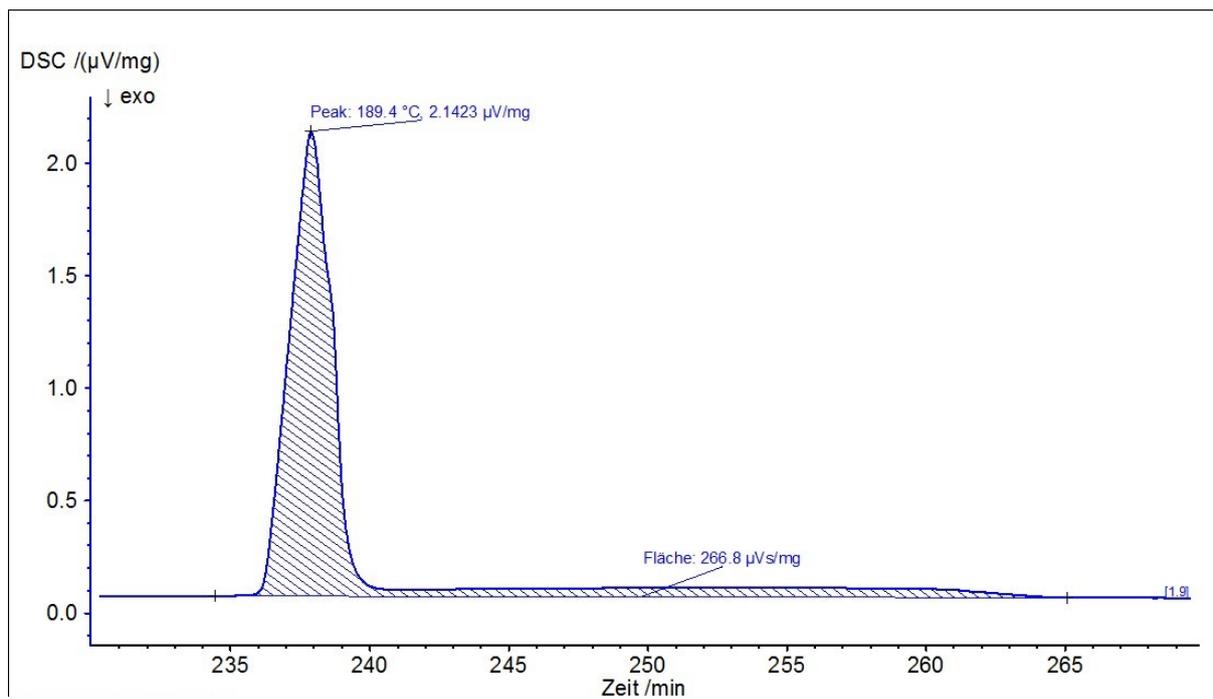


Abbildung 11.30: DZ4-Probe_5K_3.auf

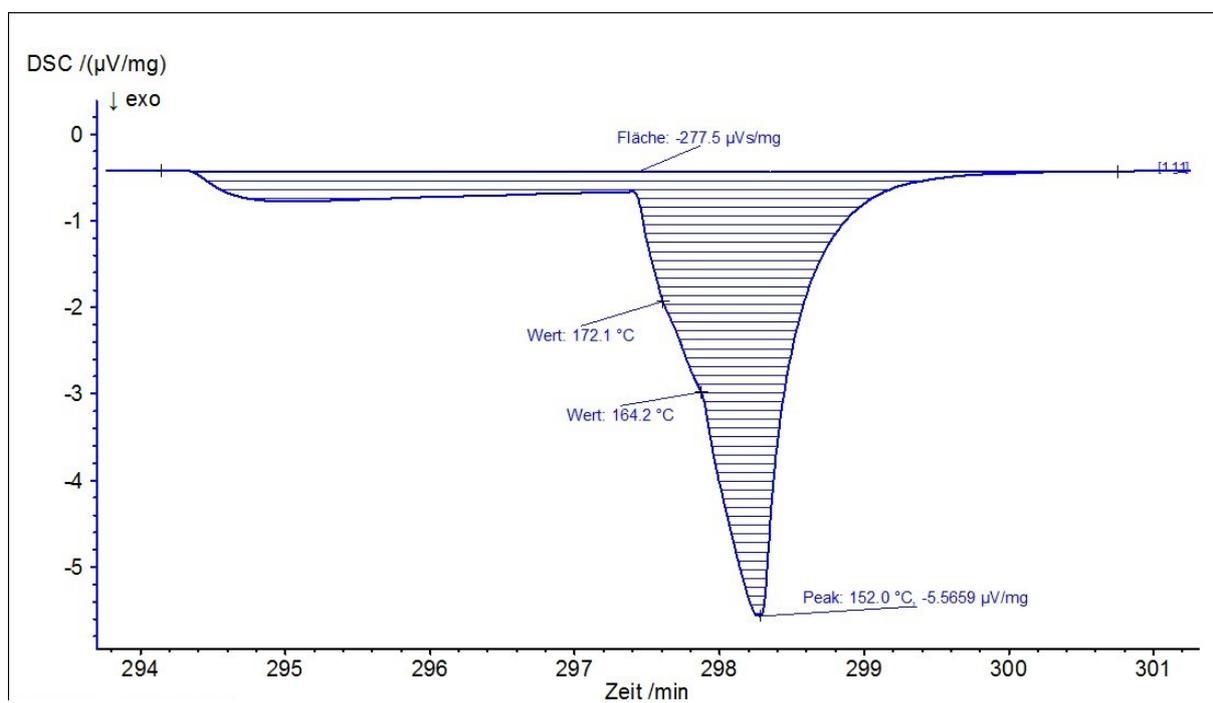


Abbildung 11.31: DZ4-Probe_5K_3.ab

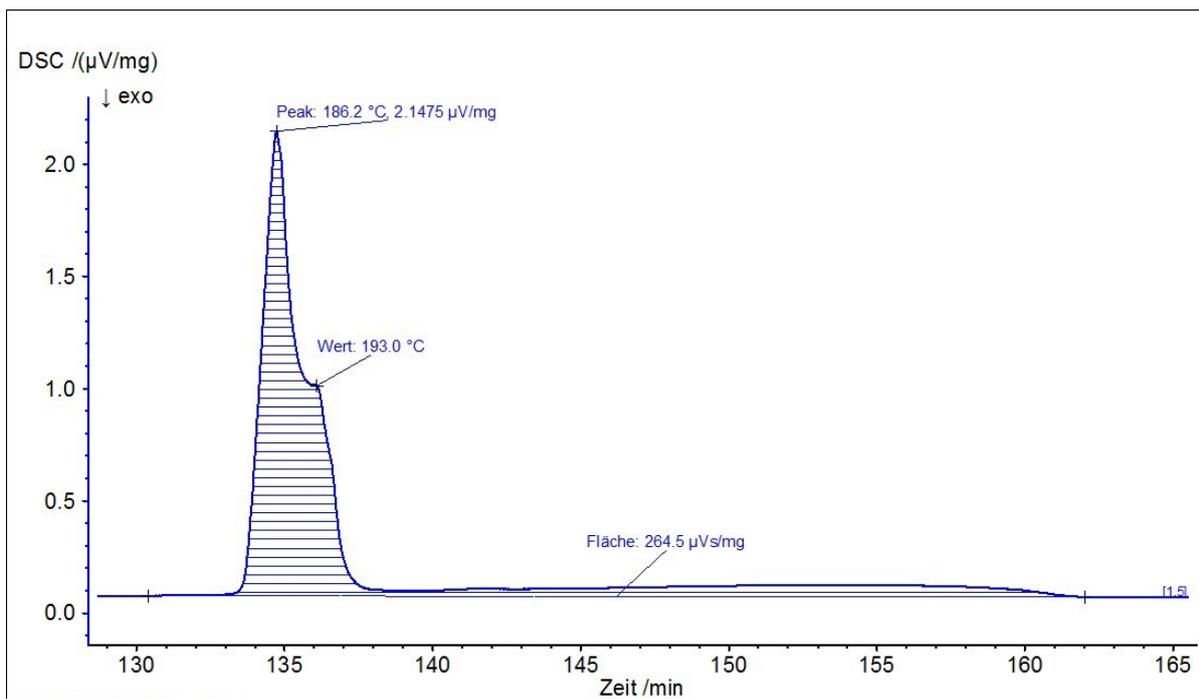


Abbildung 11.32: DZ5-Probe_5K_2.auf

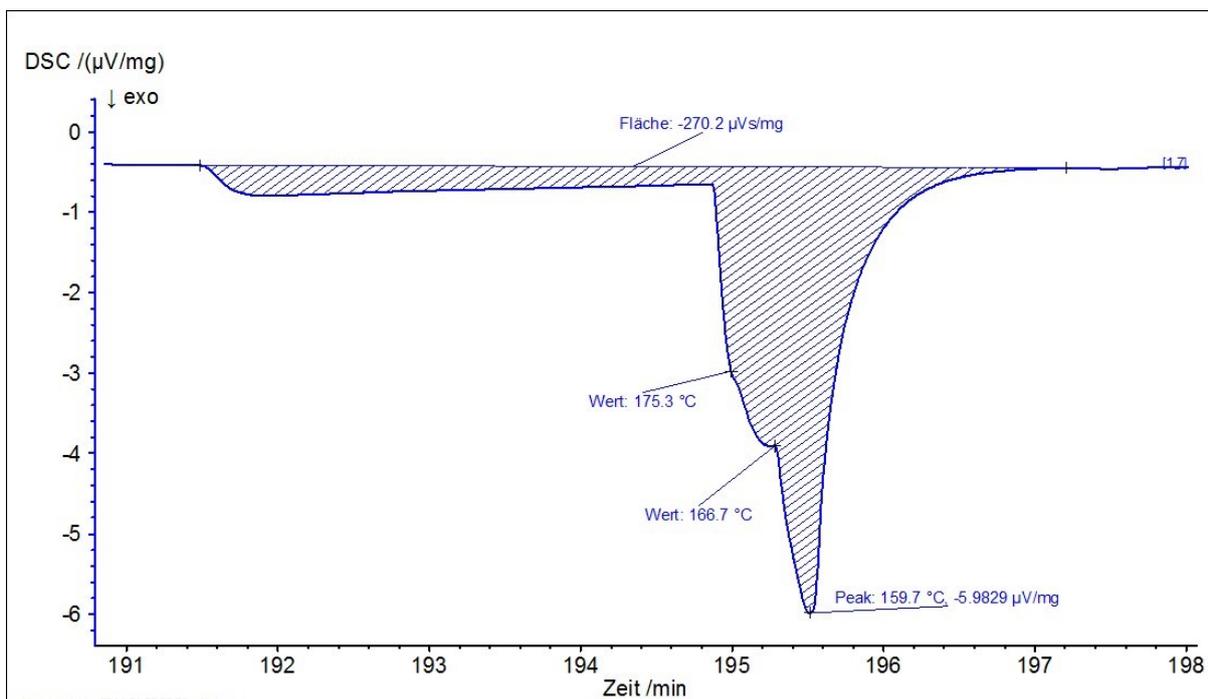


Abbildung 11.33: DZ5-Probe_5K_2.ab

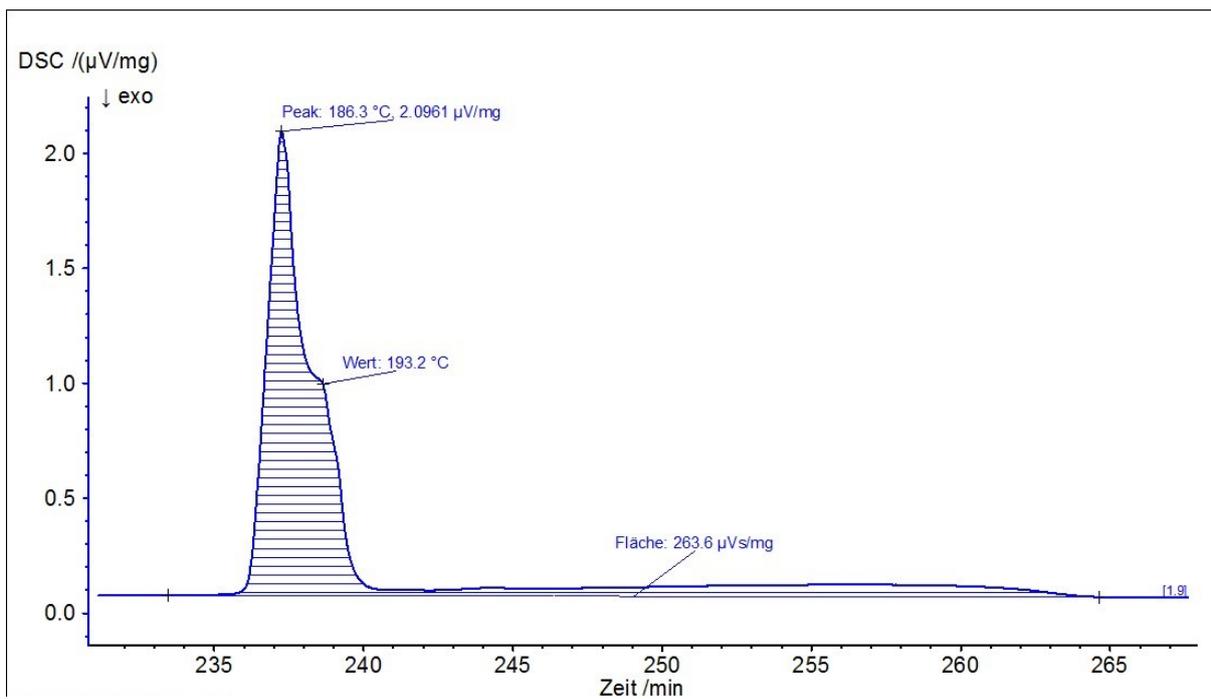


Abbildung 11.34: DZ5-Probe_5K_3.auf

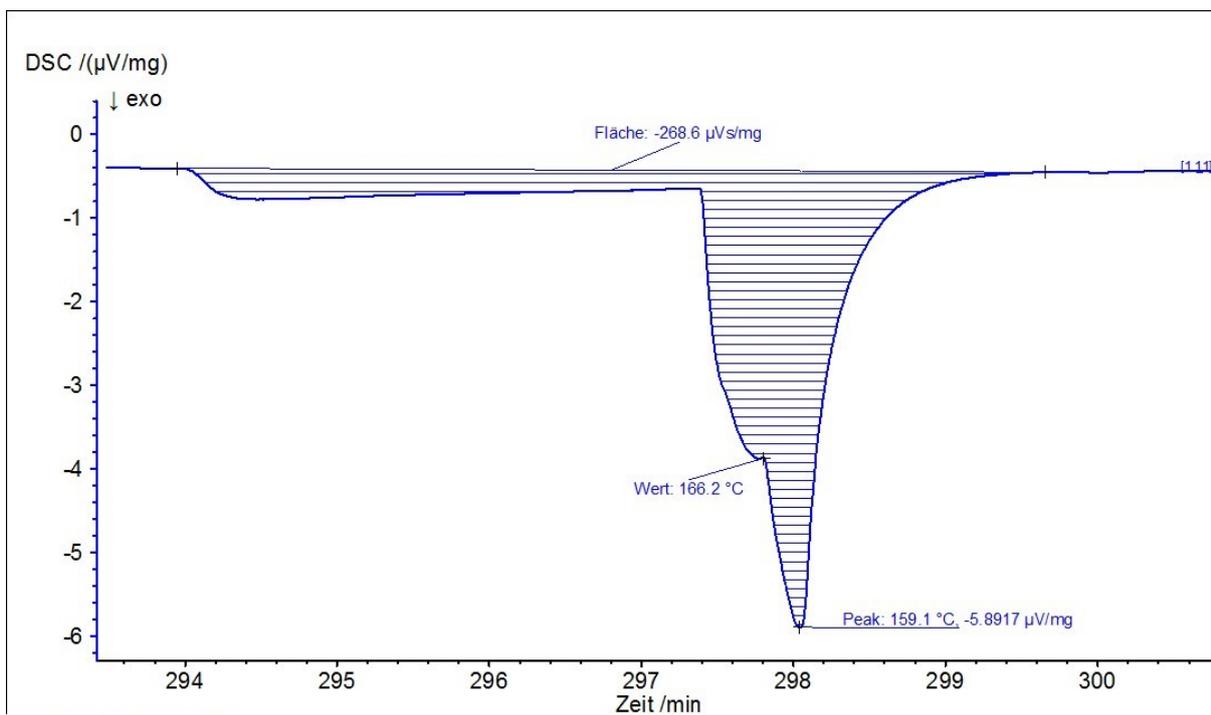


Abbildung 11.35: DZ5-Probe_5K_3.ab

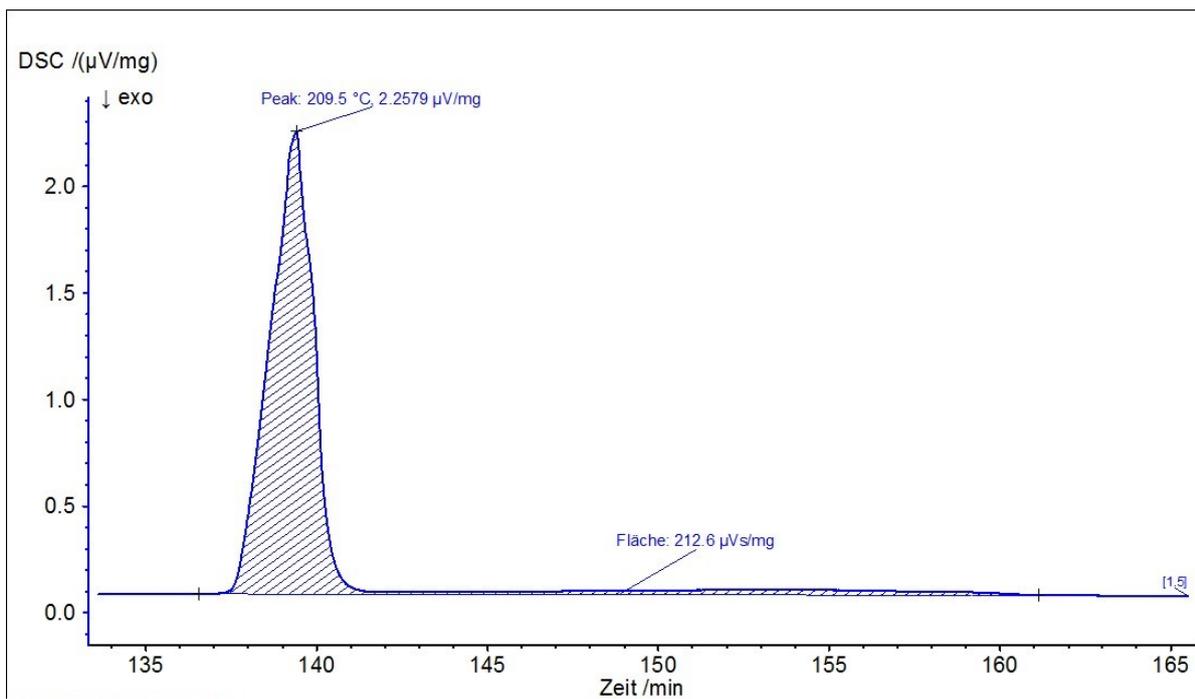


Abbildung 11.36: DB-Probe_5K_2.auf

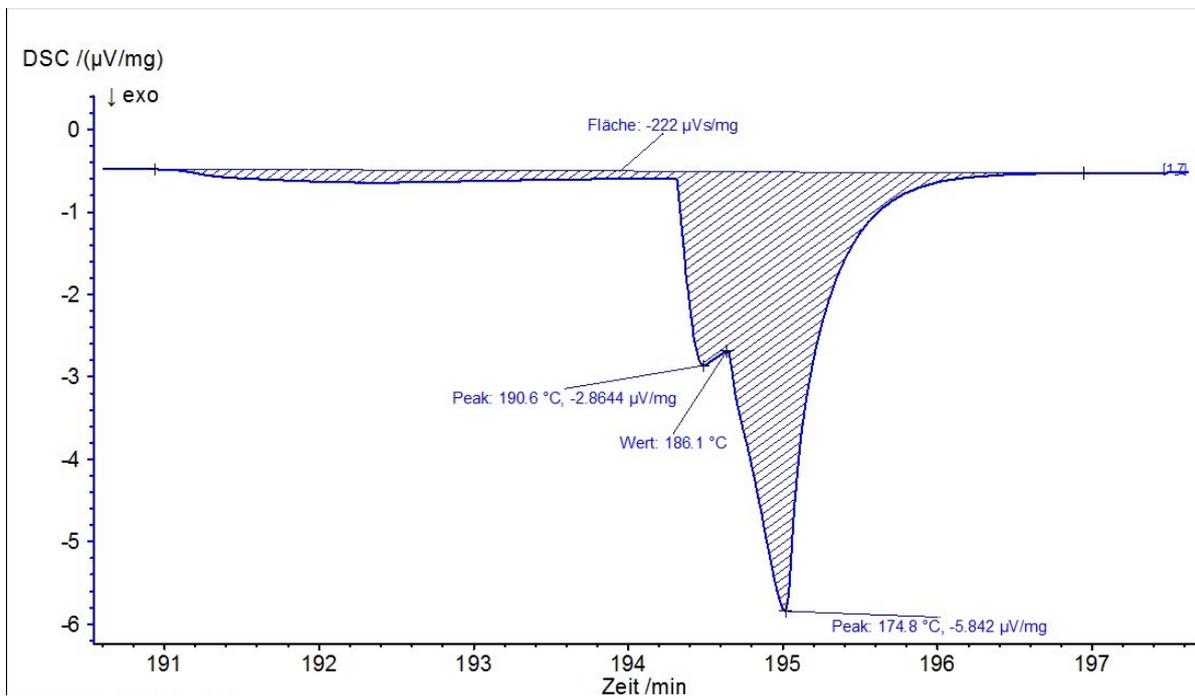


Abbildung 11.37: DB-Probe_5K_2.ab

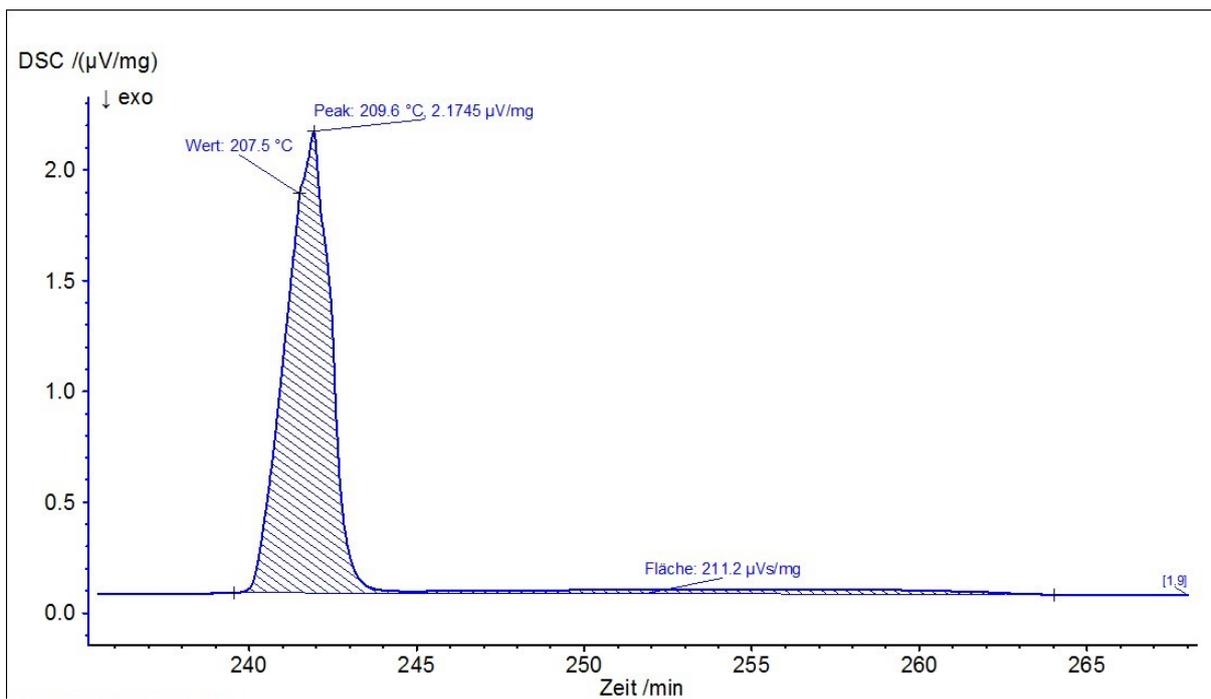


Abbildung 11.38: DB-Probe_5K_3.auf

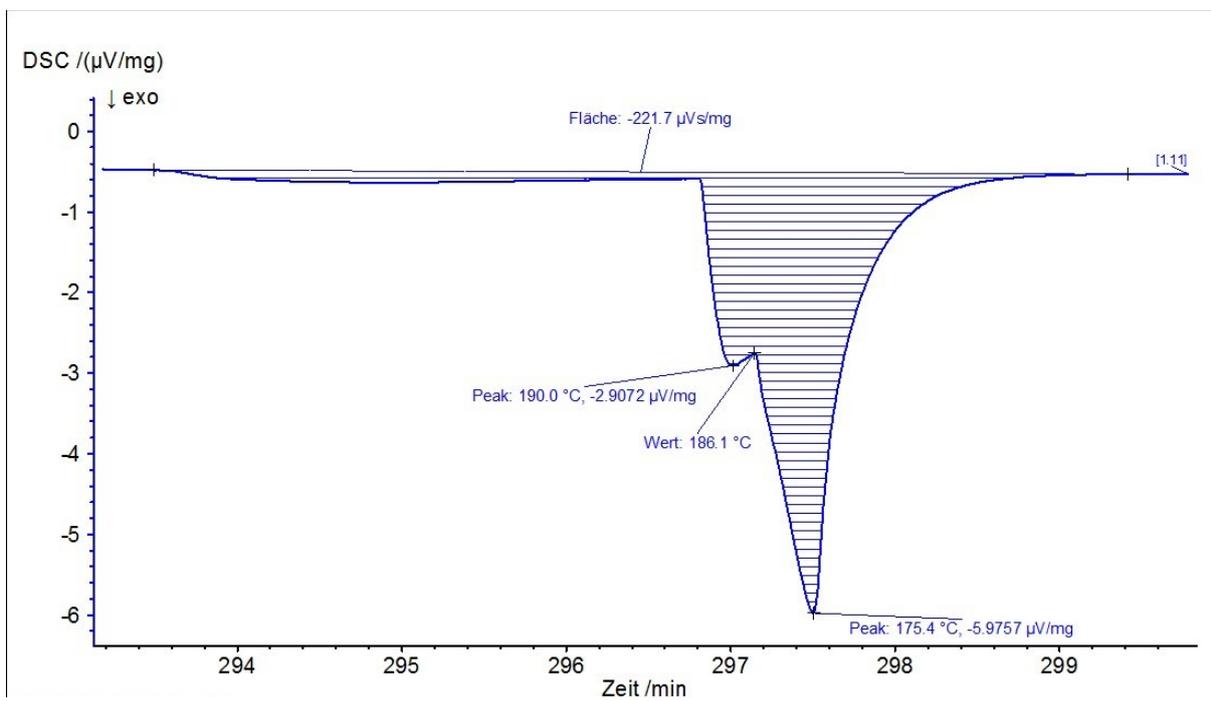


Abbildung 11.39: DB-Probe_5K_3.ab

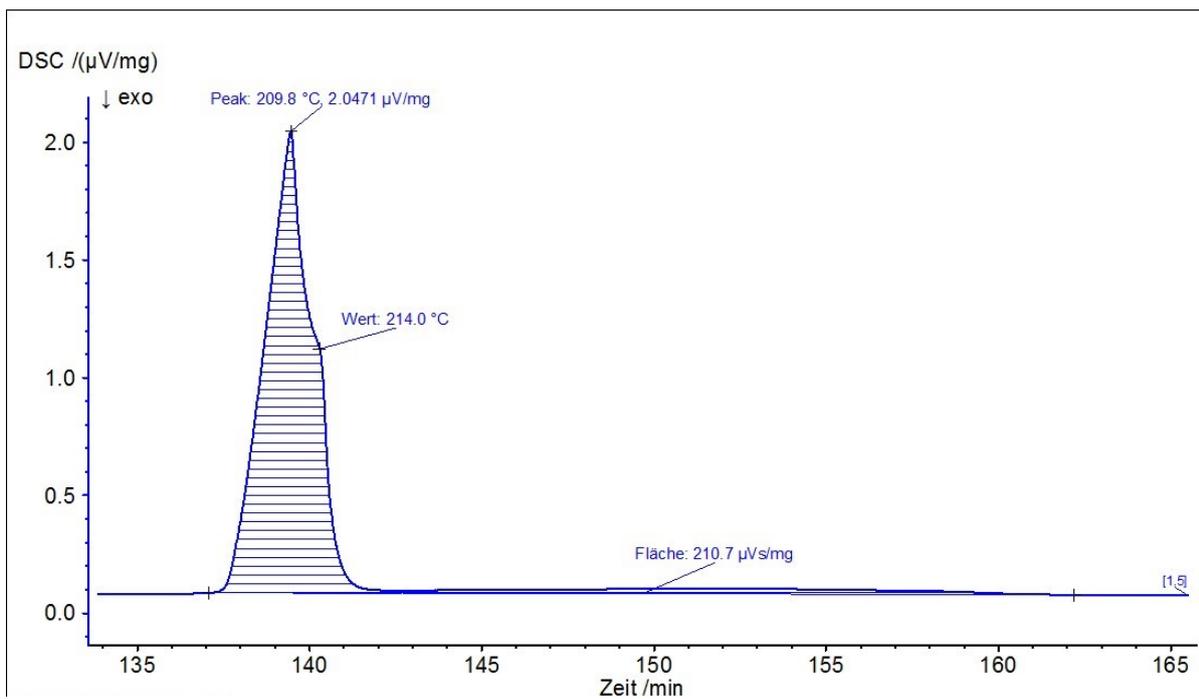


Abbildung 11.40: DB4-Probe_5K_2.auf

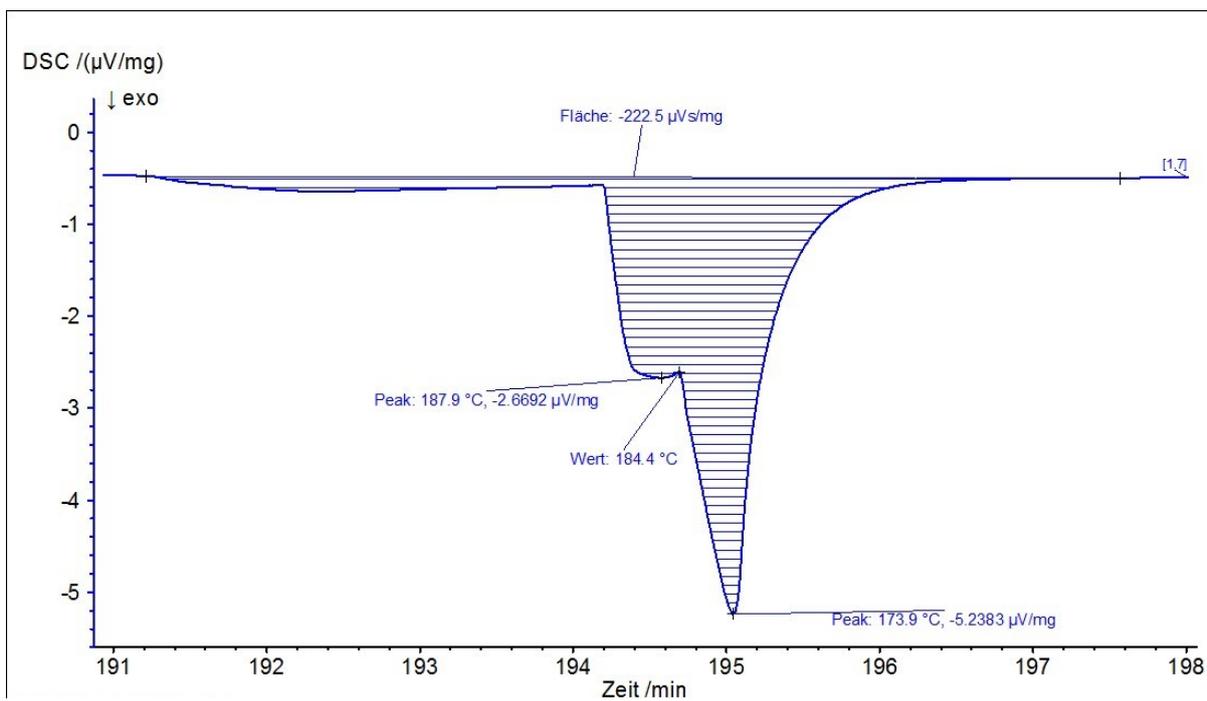


Abbildung 11.41: DB4-Probe_5K_2.ab

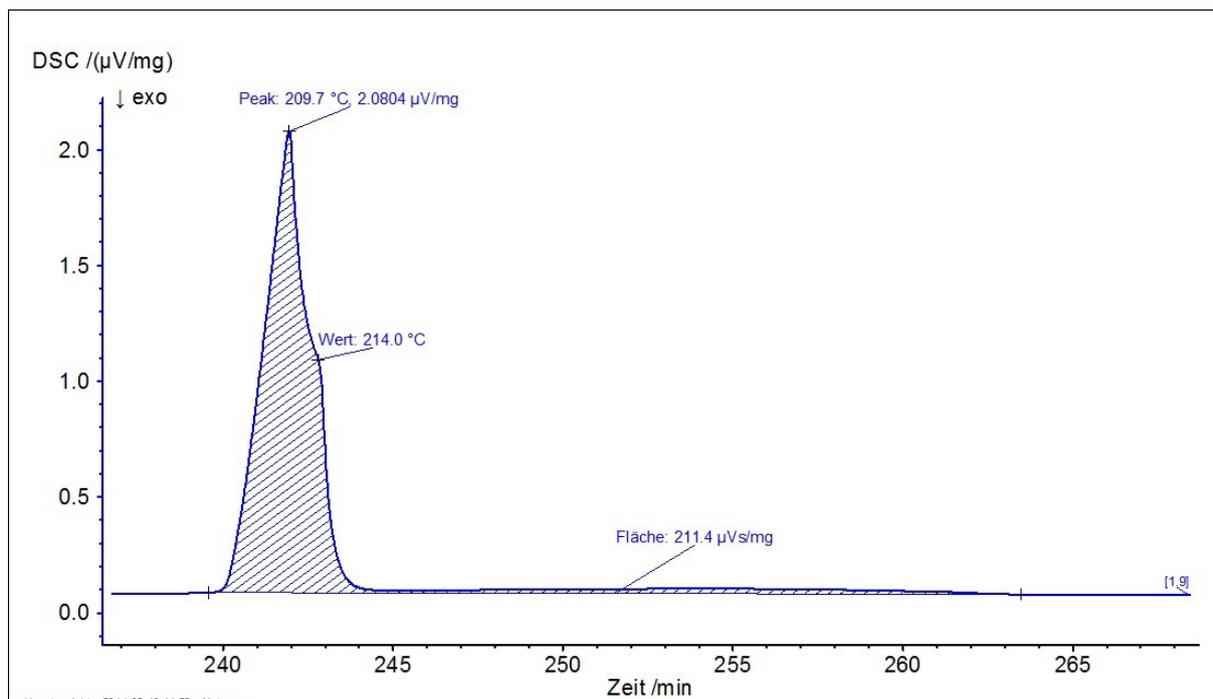


Abbildung 11.42: DB4-Probe_5K_3.auf

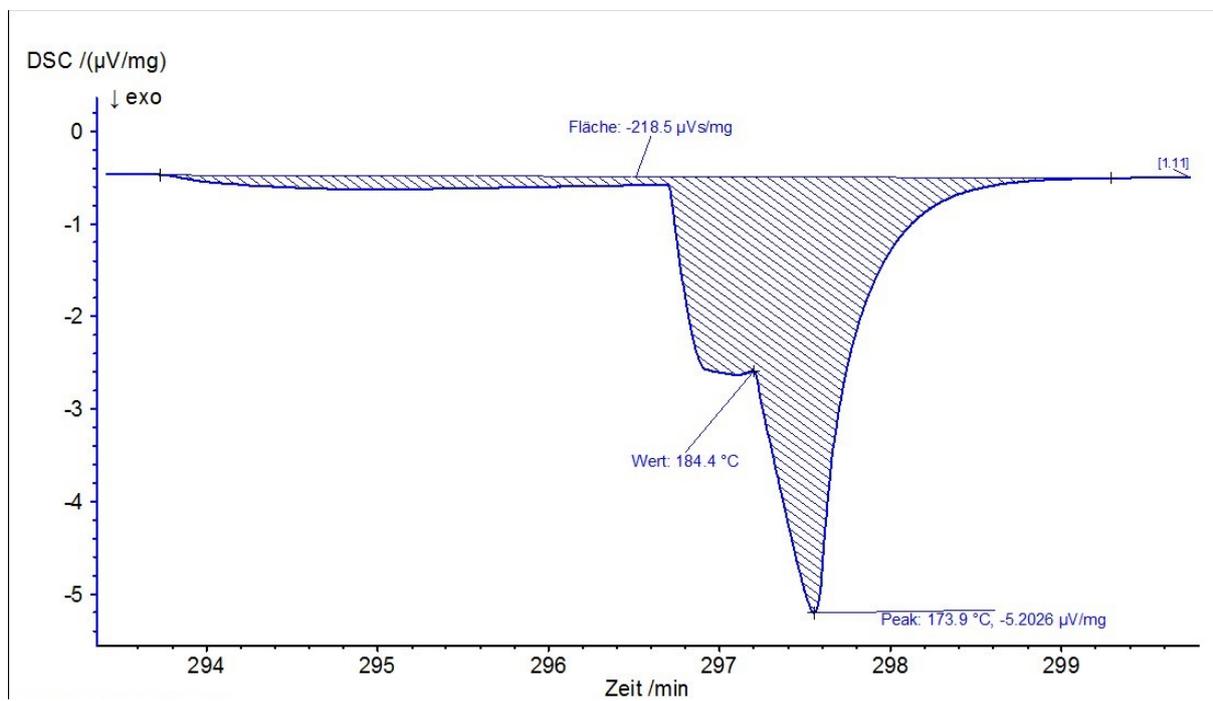


Abbildung 11.43: DB4-Probe_5K_3.ab

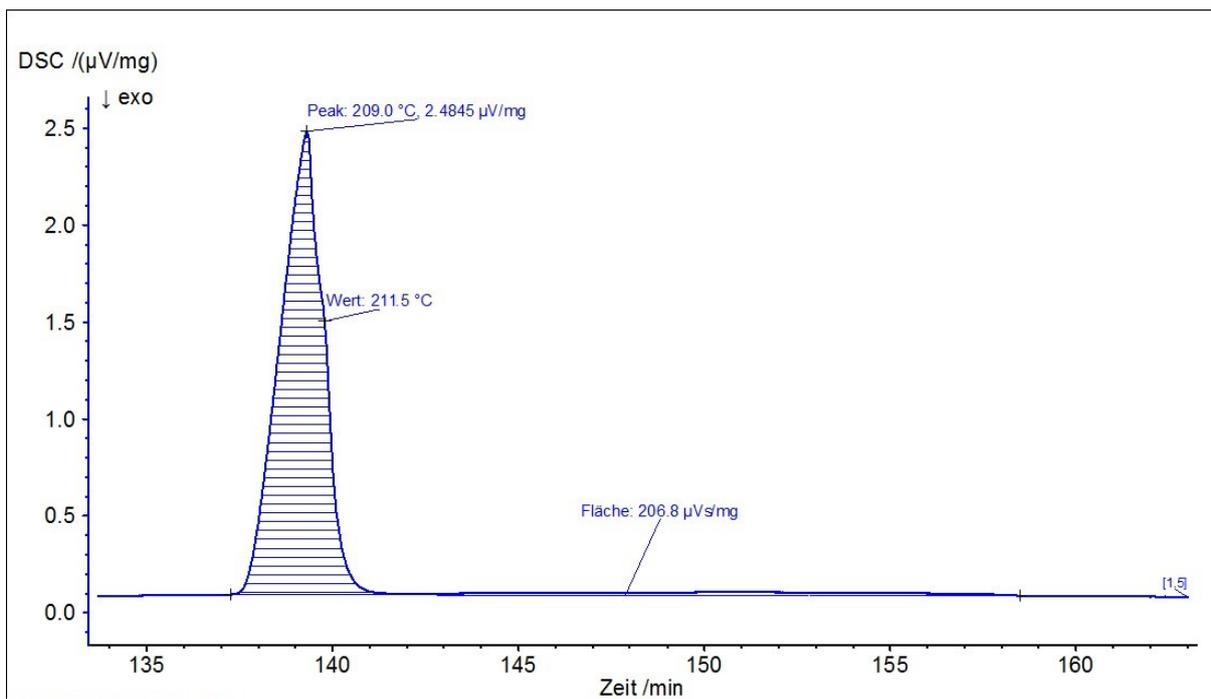


Abbildung 11.44: X1-Probe_5K_2.auf

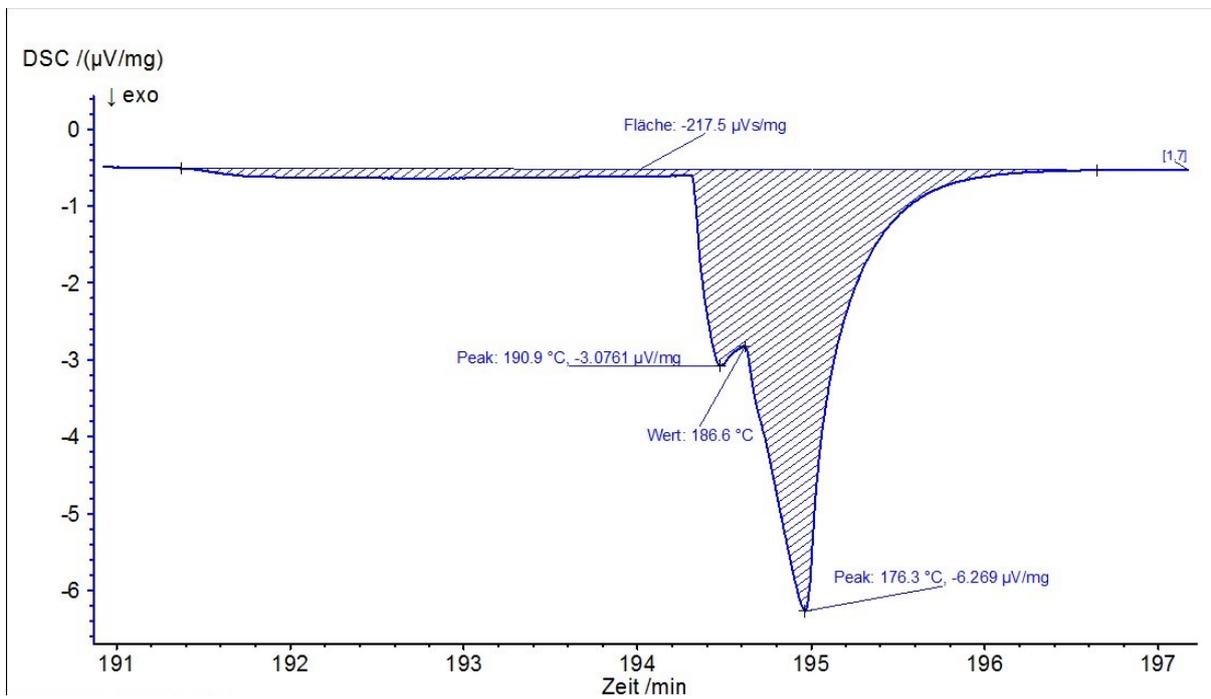


Abbildung 11.45: X1-Probe_5K_2.ab

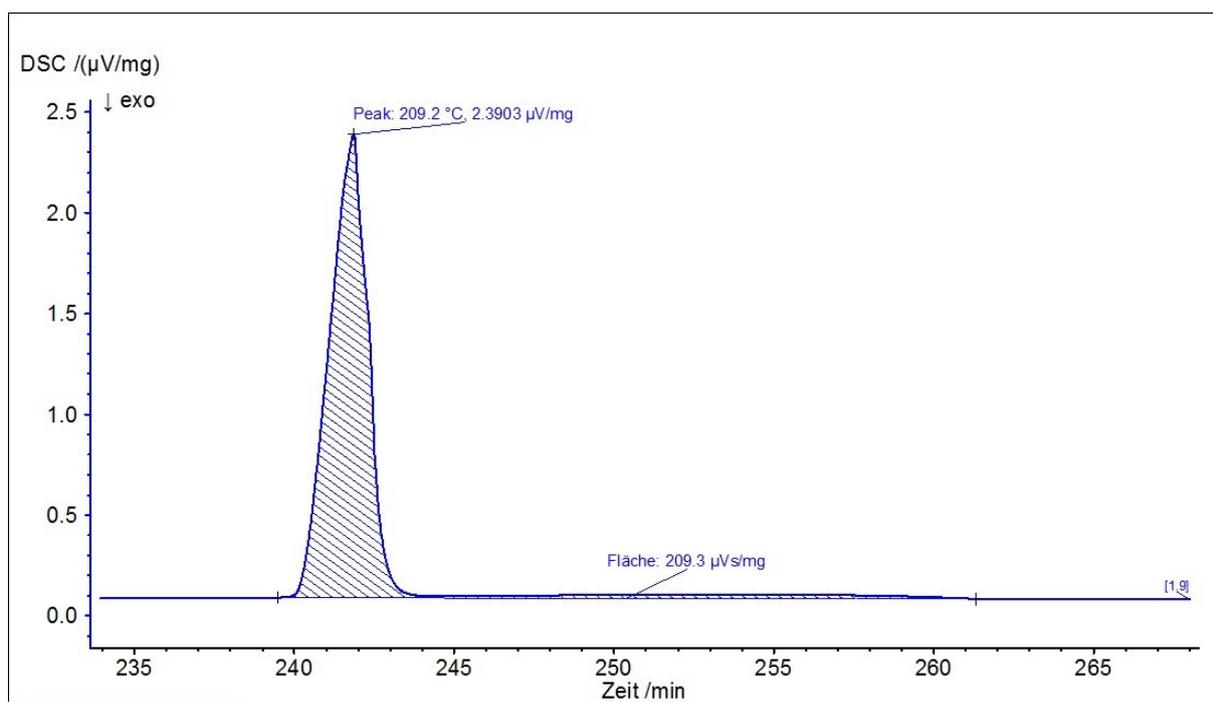


Abbildung 11.46. X1-Probe_5K_3.auf

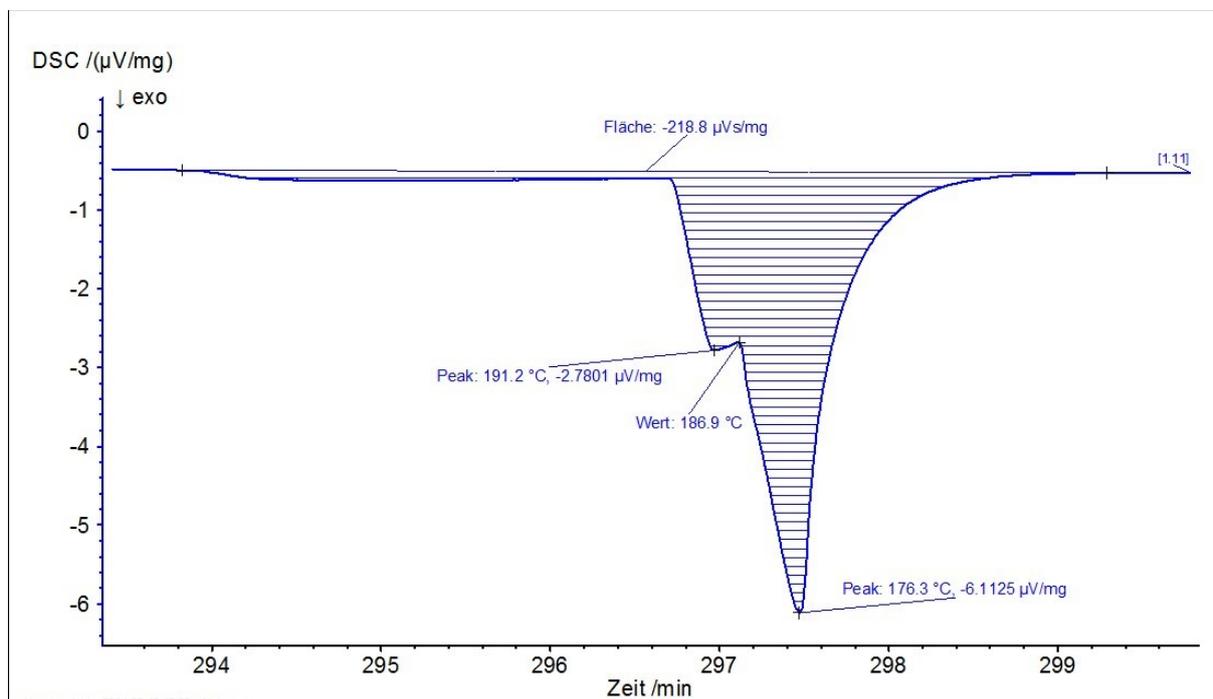


Abbildung 11.47: X1-Probe_5K_3.ab

Die Abbildungen 11.48-11.79 zeigen jeweils die zweite bzw. dritte Auf- und Abkühlkurve bei einer Aufheizrate von 7,5 K/min der Sn-Mg-Zn- und Sn-Mg-Bi-Legierung.

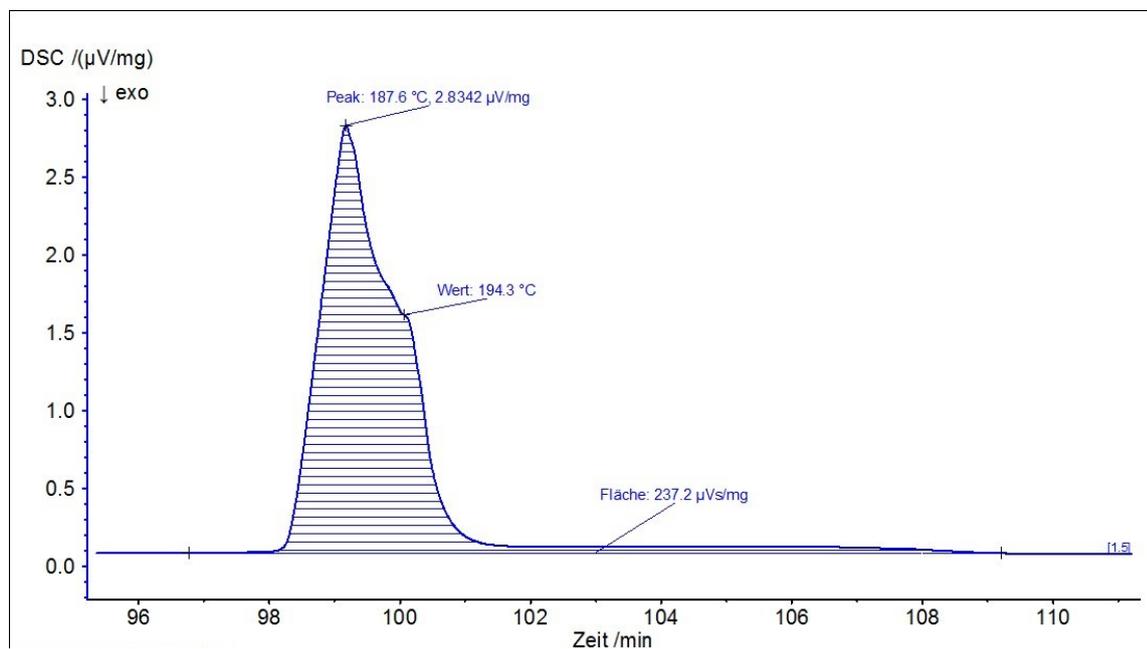


Abbildung 11.48: DZ1-Probe_7,5K_2.auf

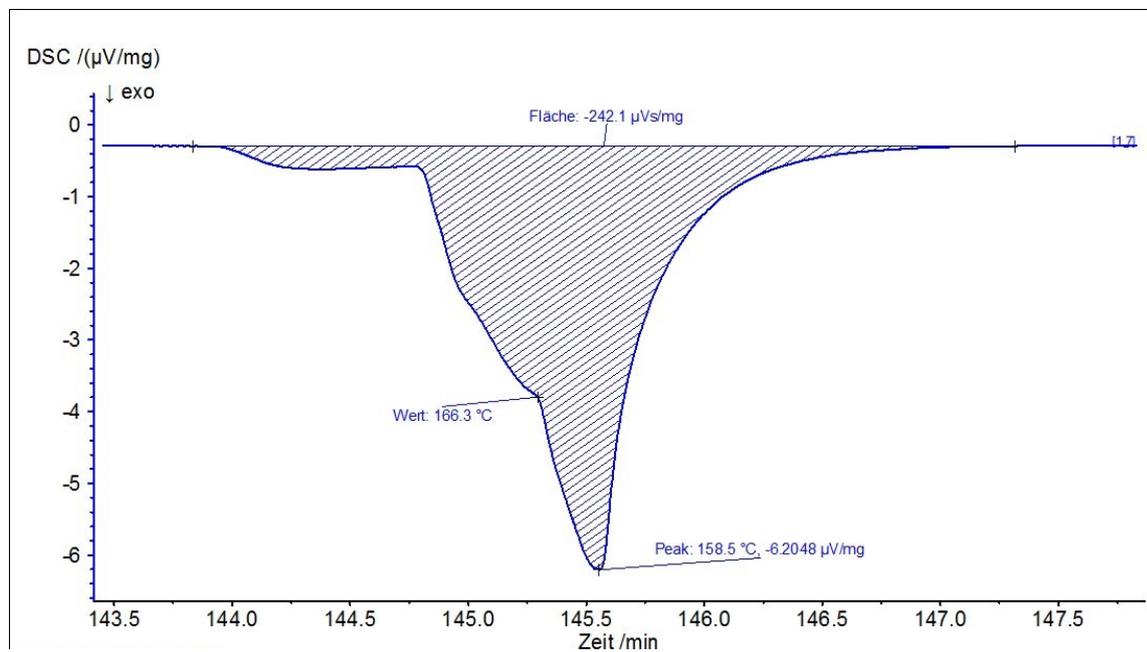


Abbildung 11.49: DZ1-Probe_7,5K_2.ab

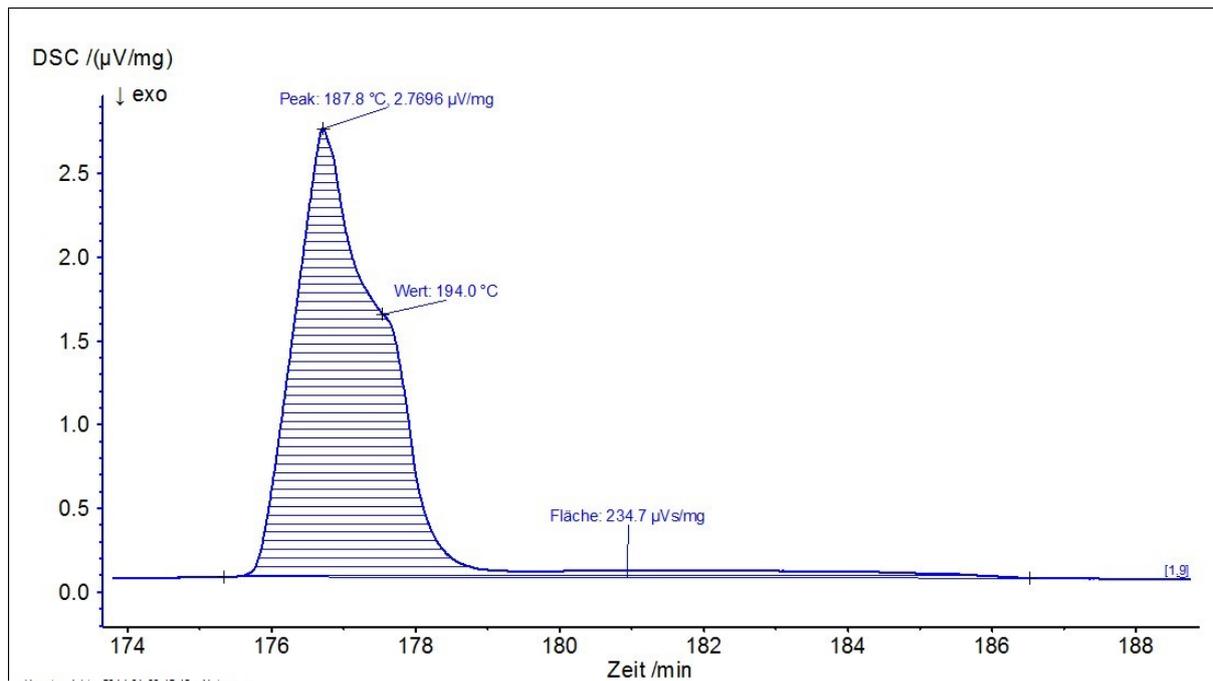


Abbildung 11.50: DZ1-Probe_7,5K_3.auf

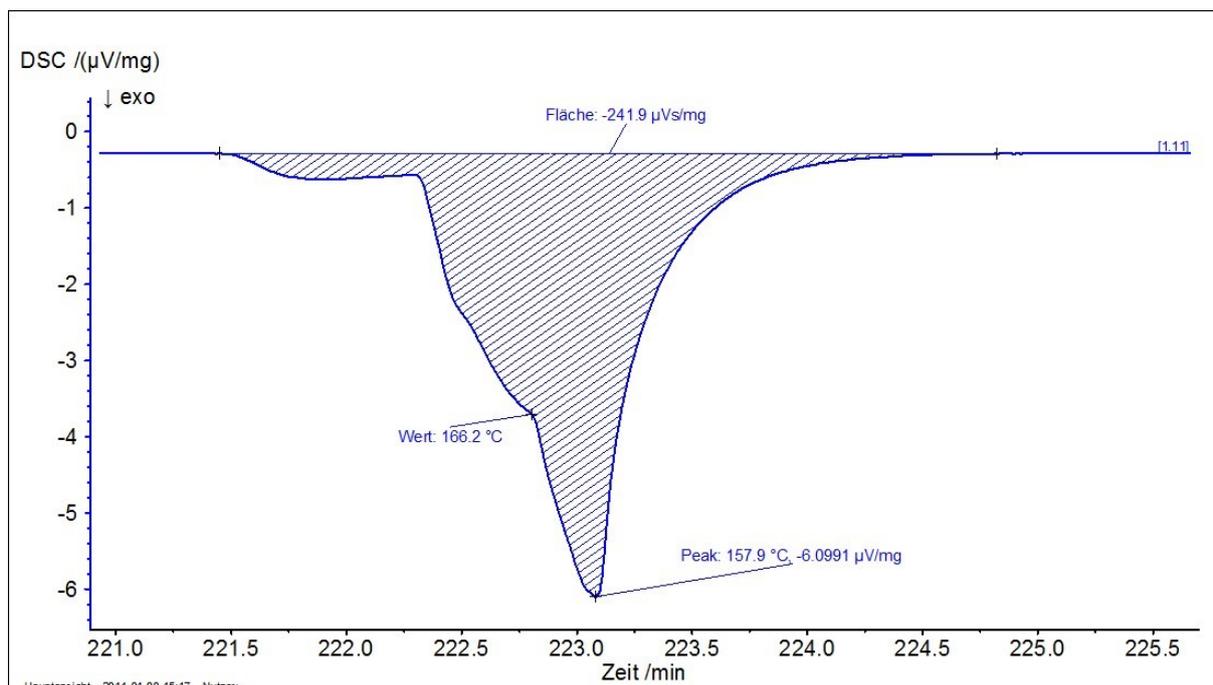


Abbildung 11.51: DZ1-Probe_7,5K_3.ab

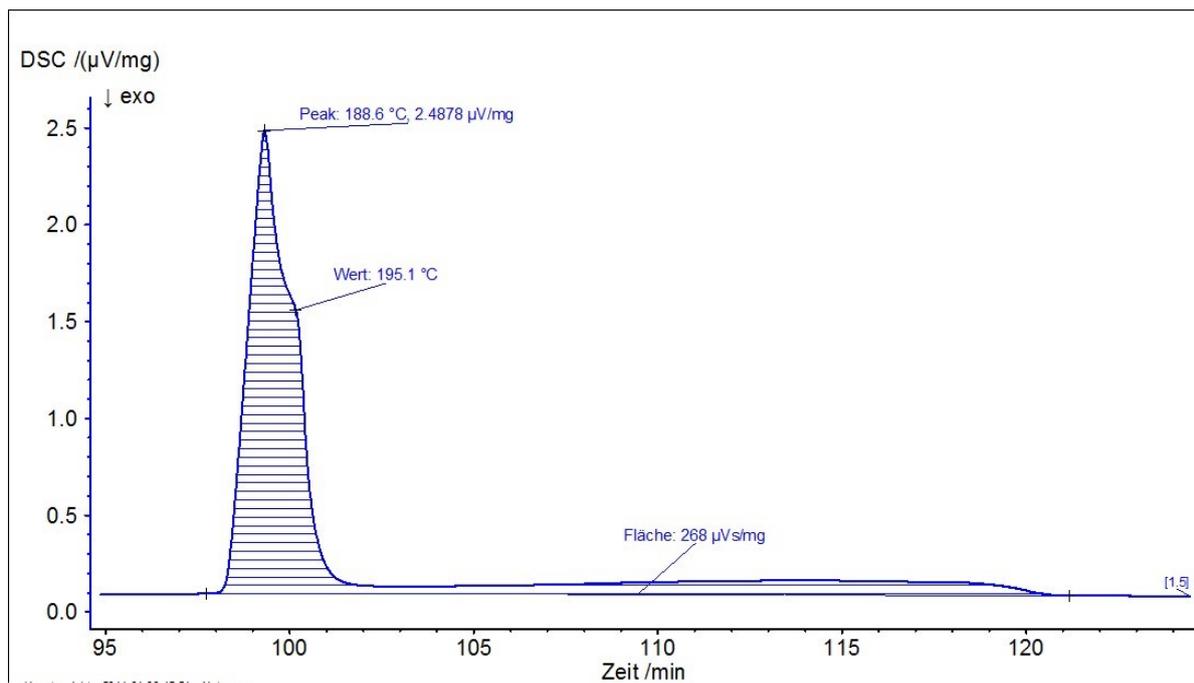


Abbildung 11.52: DZ2-Probe_7,5K_2.auf

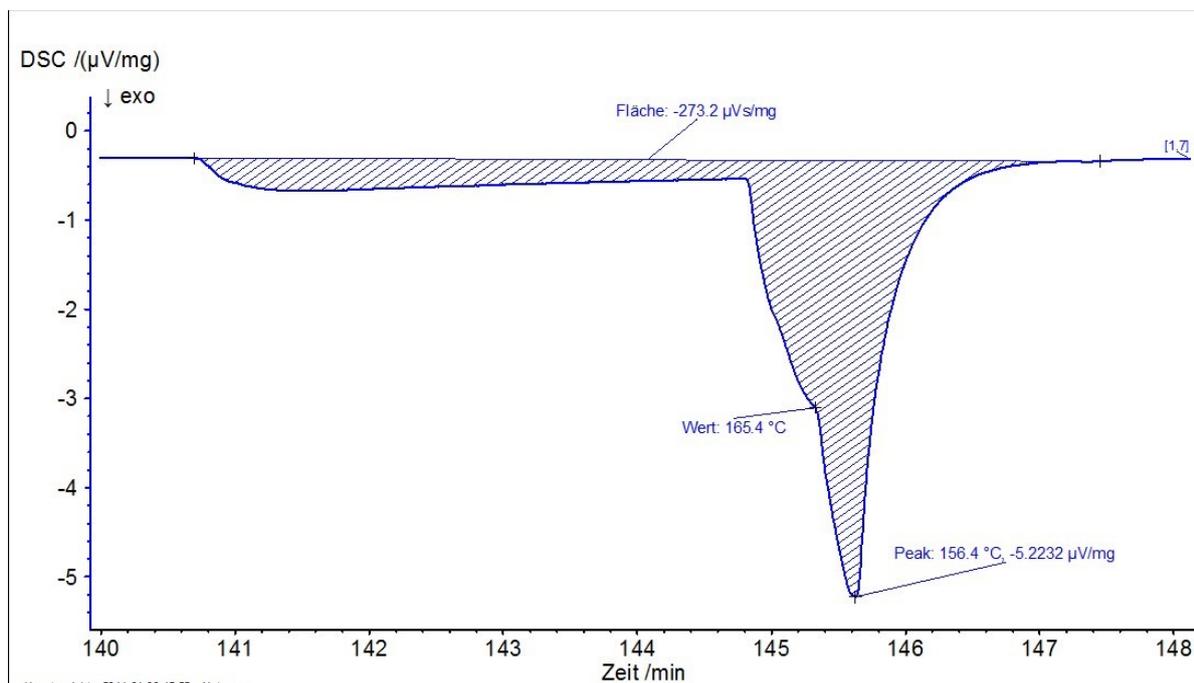


Abbildung 11.53: DZ2-Probe_7,5K_2.ab

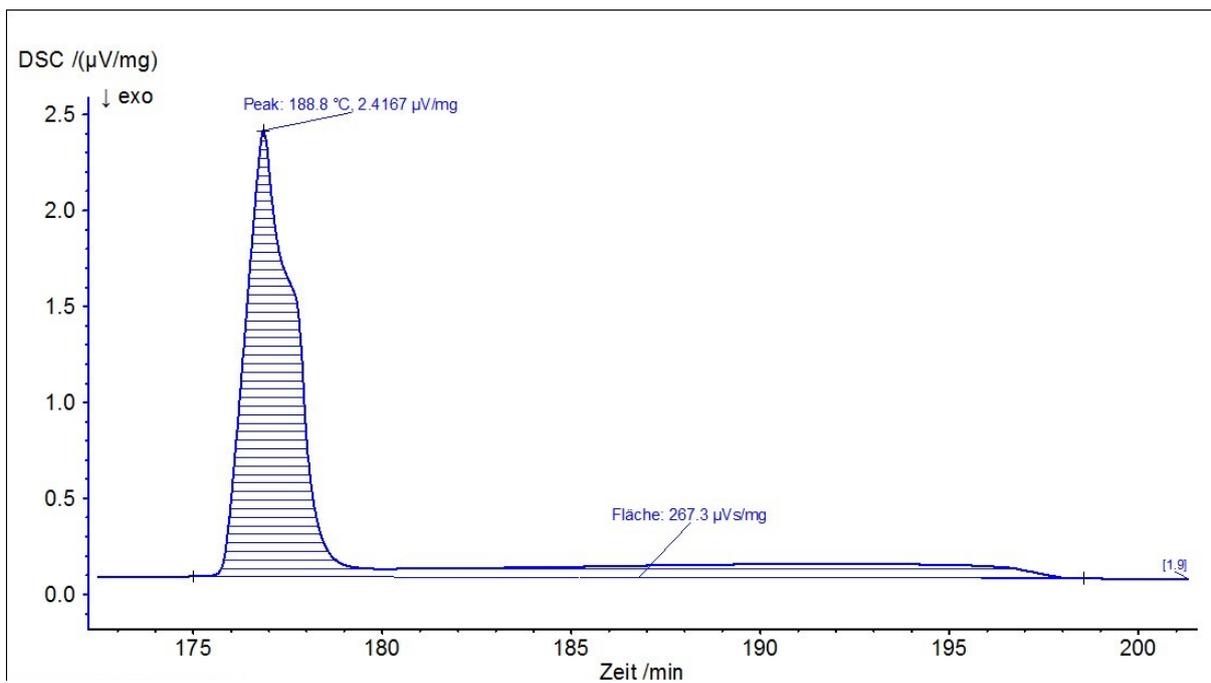


Abbildung 11.54: DZ2-Probe_7,5_3.auf

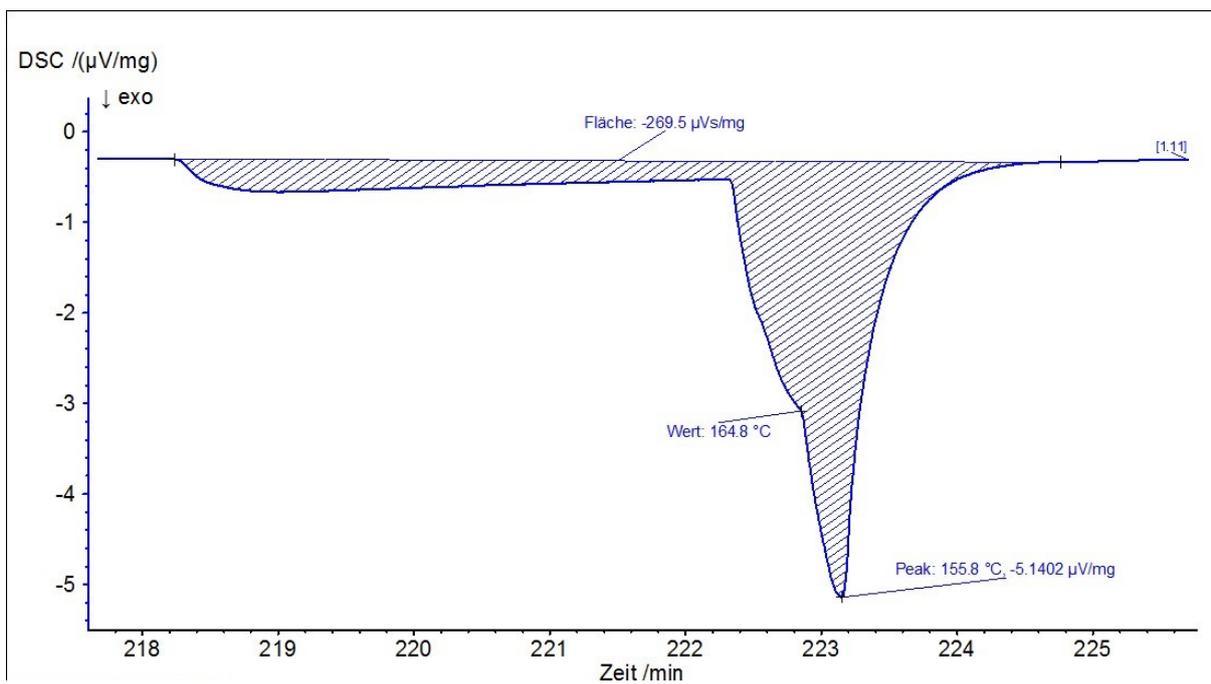


Abbildung 11.55: DZ2-Probe_7,5K_3.ab

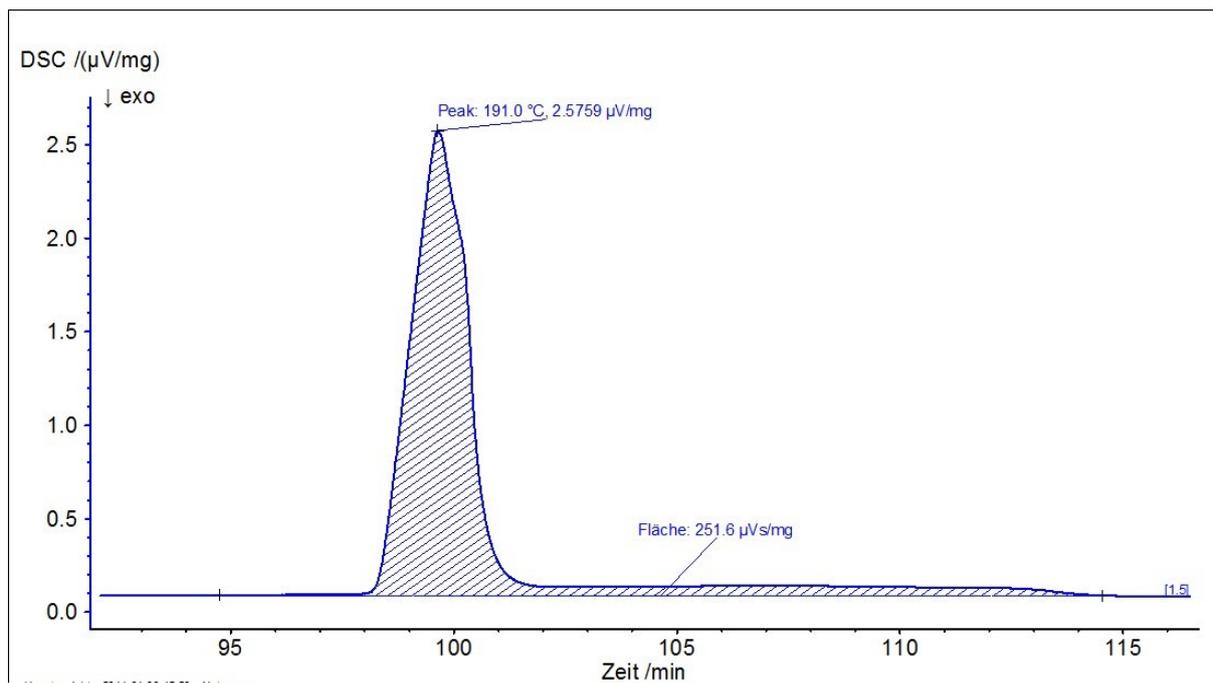


Abbildung 11.56: DZ3-Probe_7,5K_2.auf

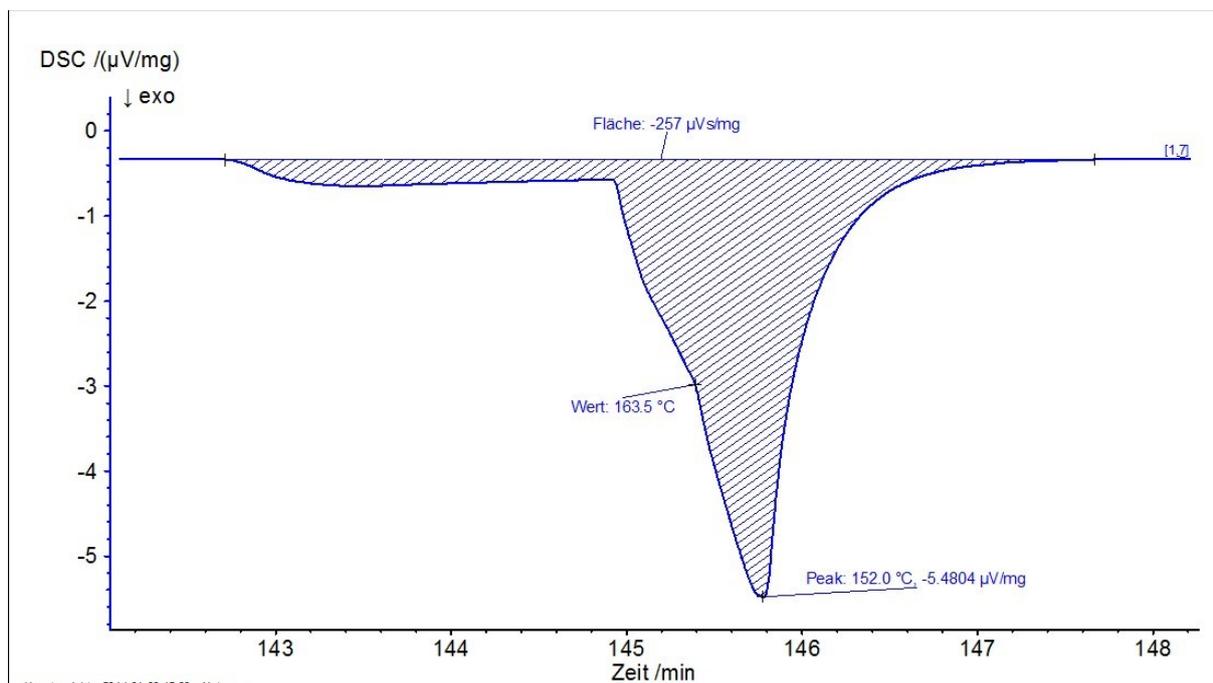


Abbildung 11.57: DZ3-Probe_7,5K_2.ab

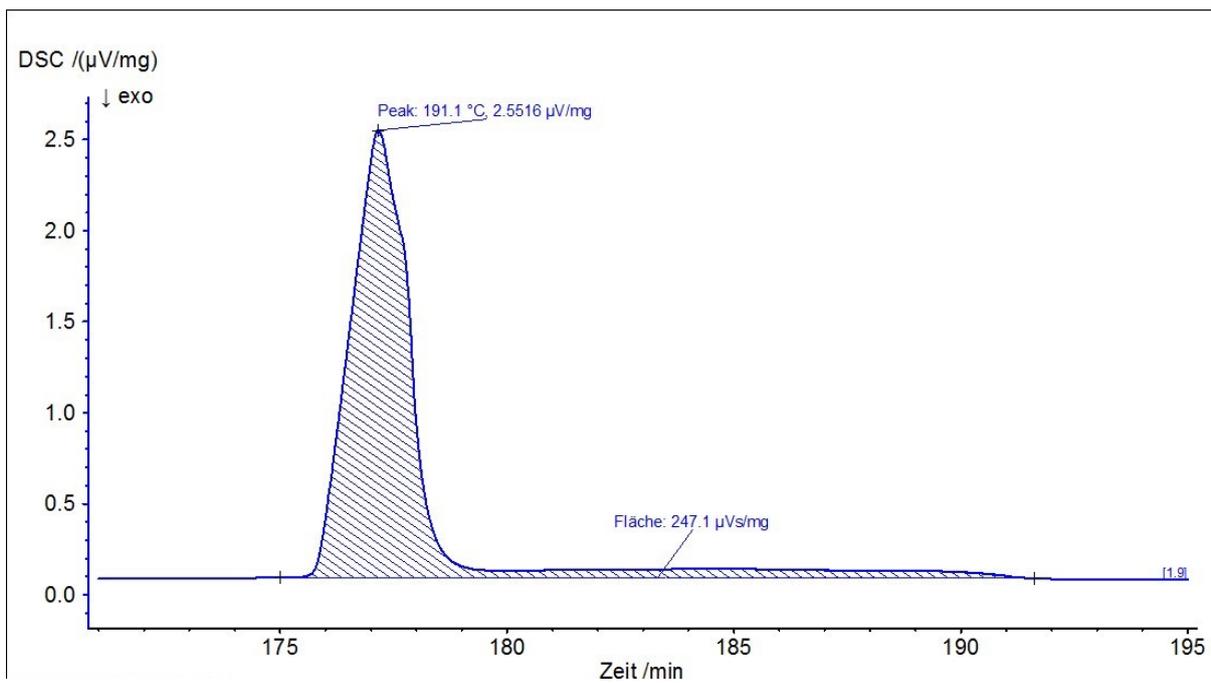


Abbildung 11.58: DZ3-Probe_7,5K_3.auf

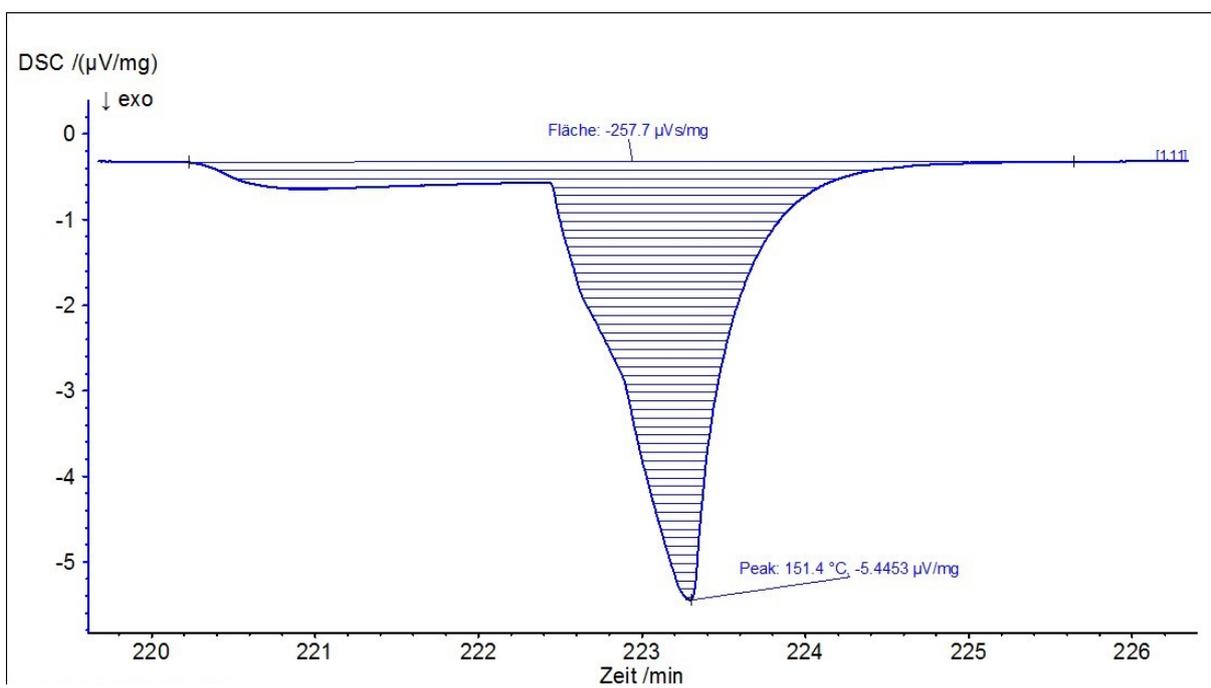


Abbildung 11.59: DZ3-Probe_7,5K_3.ab

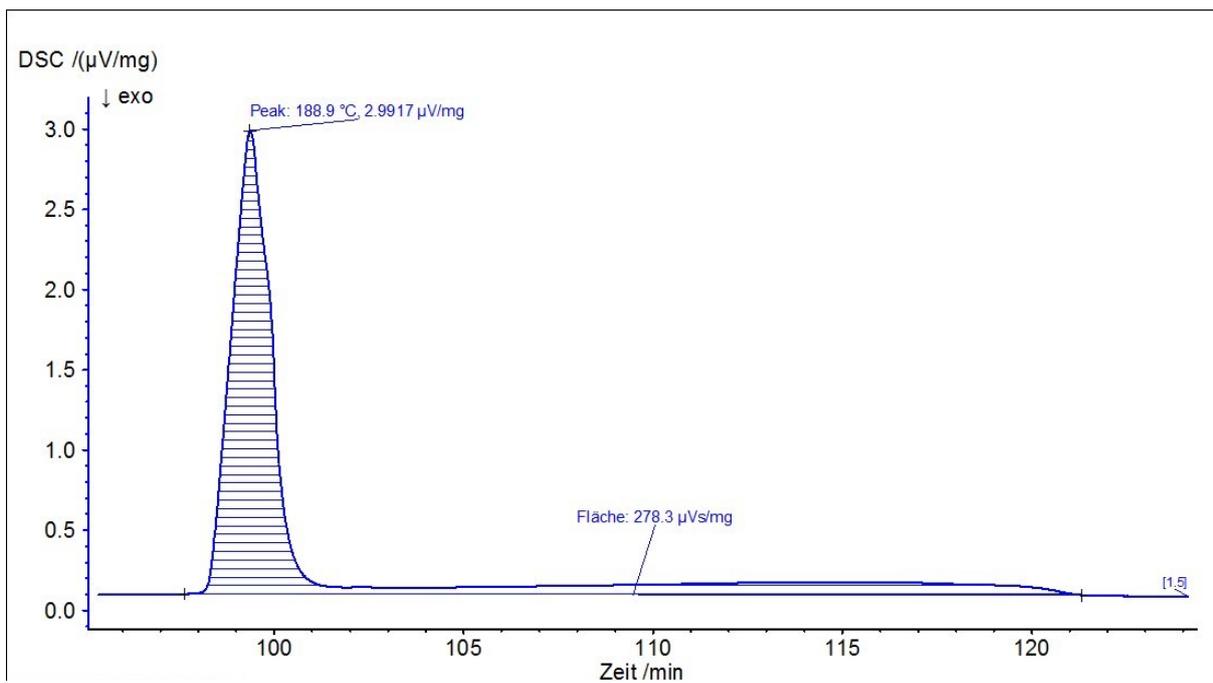


Abbildung 11.60: DZ4-Probe_7,5K_2.auf

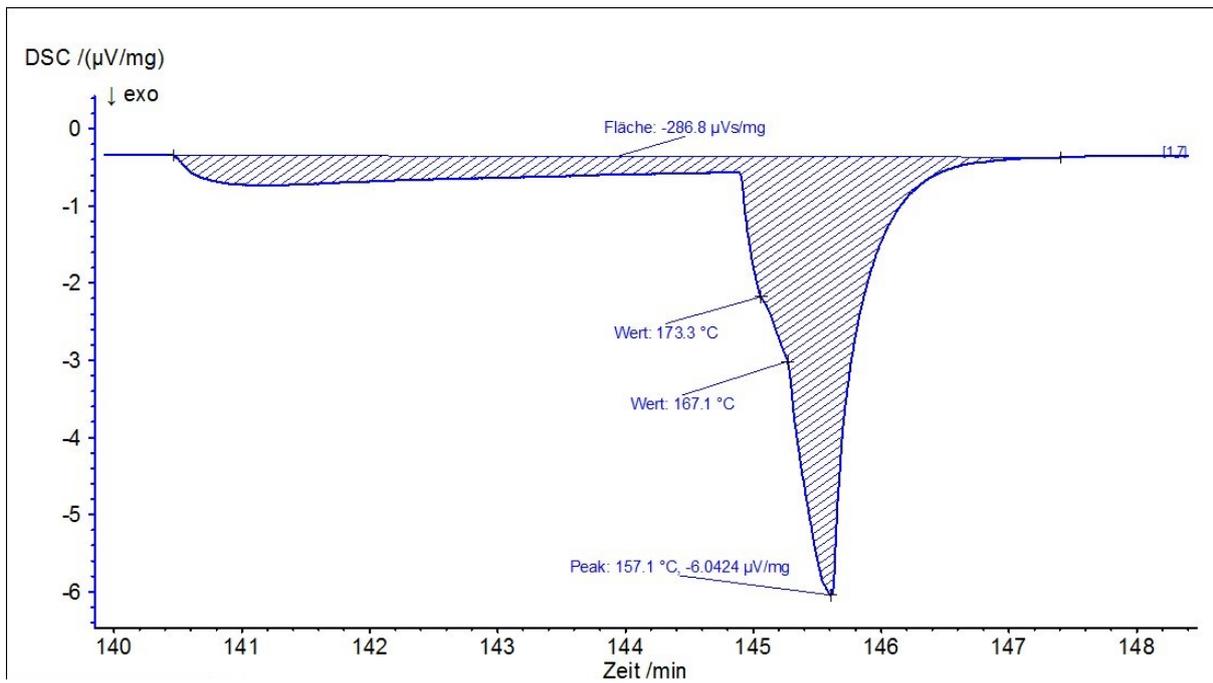


Abbildung 11.61: DZ4-Probe_7,5K_2.ab

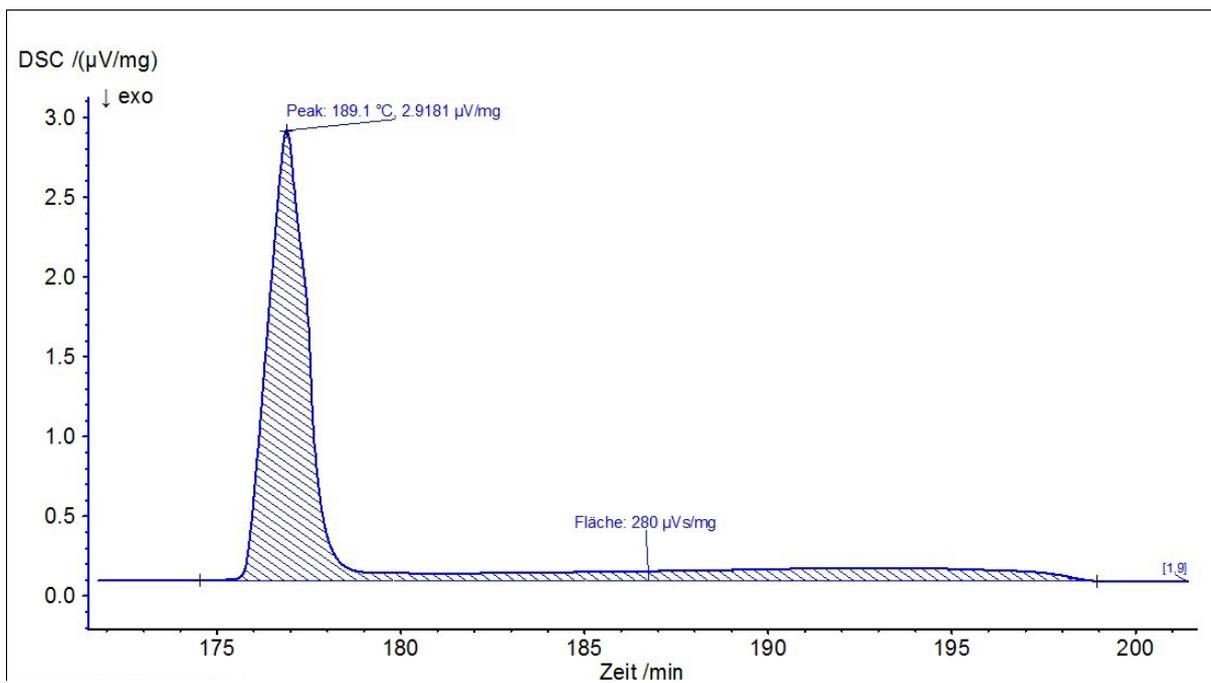


Abbildung 11.62: DZ4-Probe_7,5K_3.auf

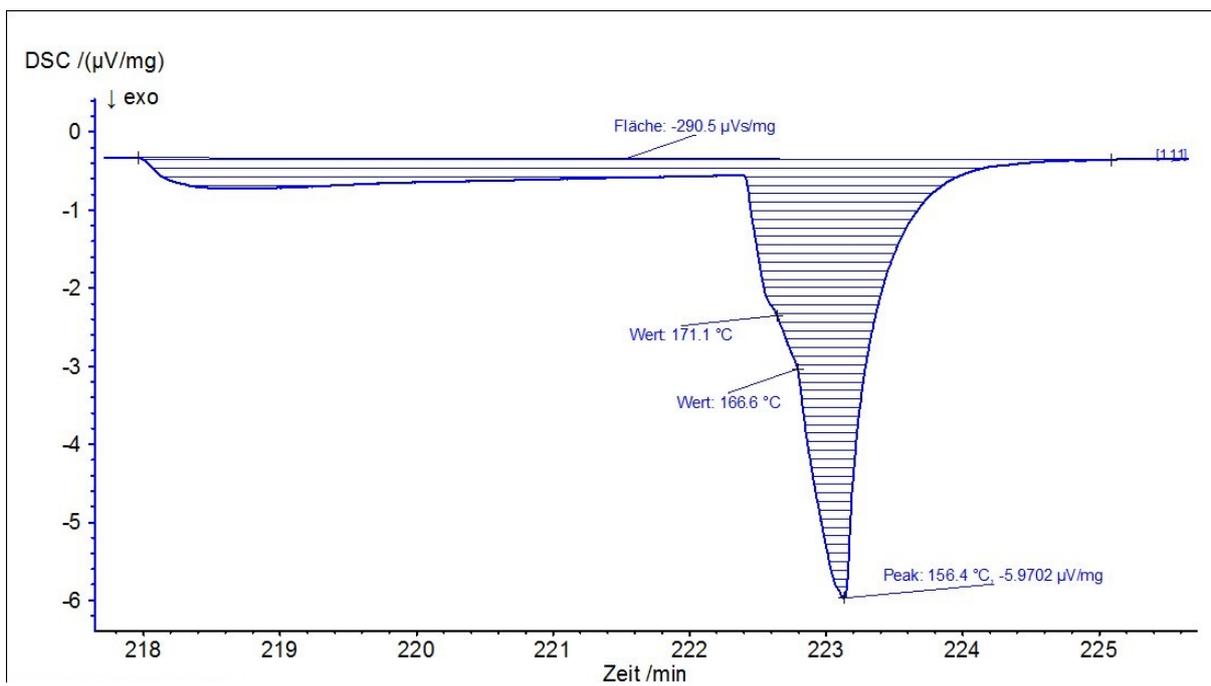


Abbildung 11.63: DZ4-Probe_7,5K_3.ab

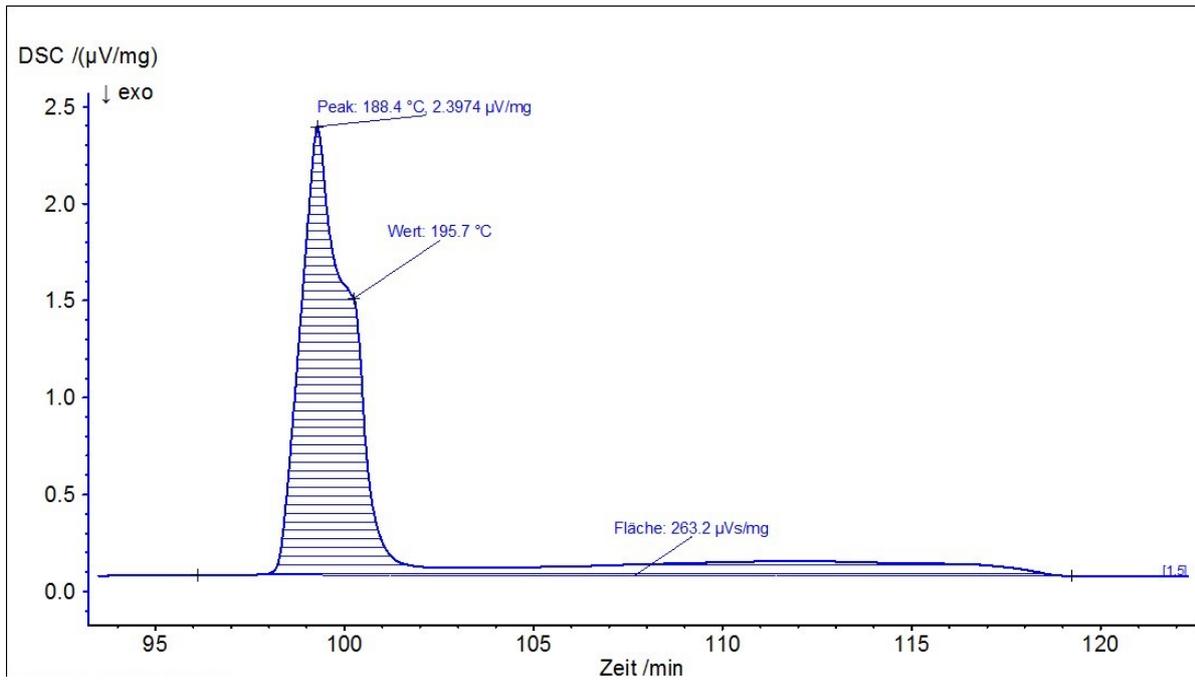


Abbildung 11.64: DZ5-Probe_7,5K_2.auf

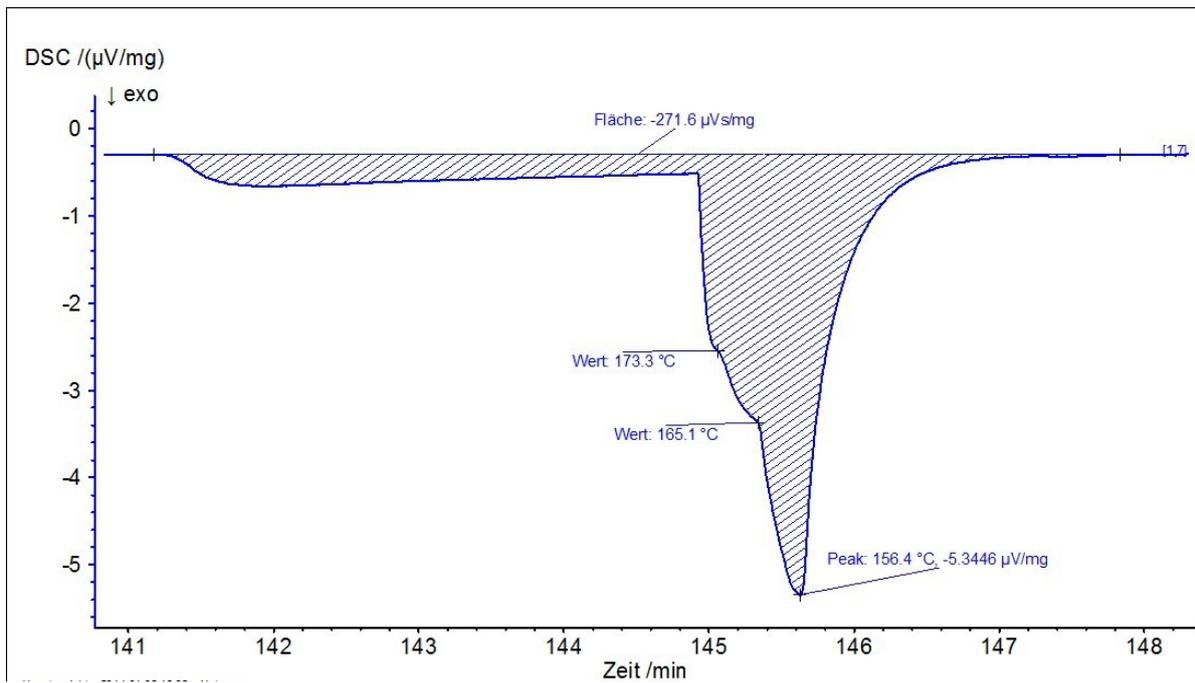


Abbildung 11.65: DZ5-Probe_7,5K_2.ab

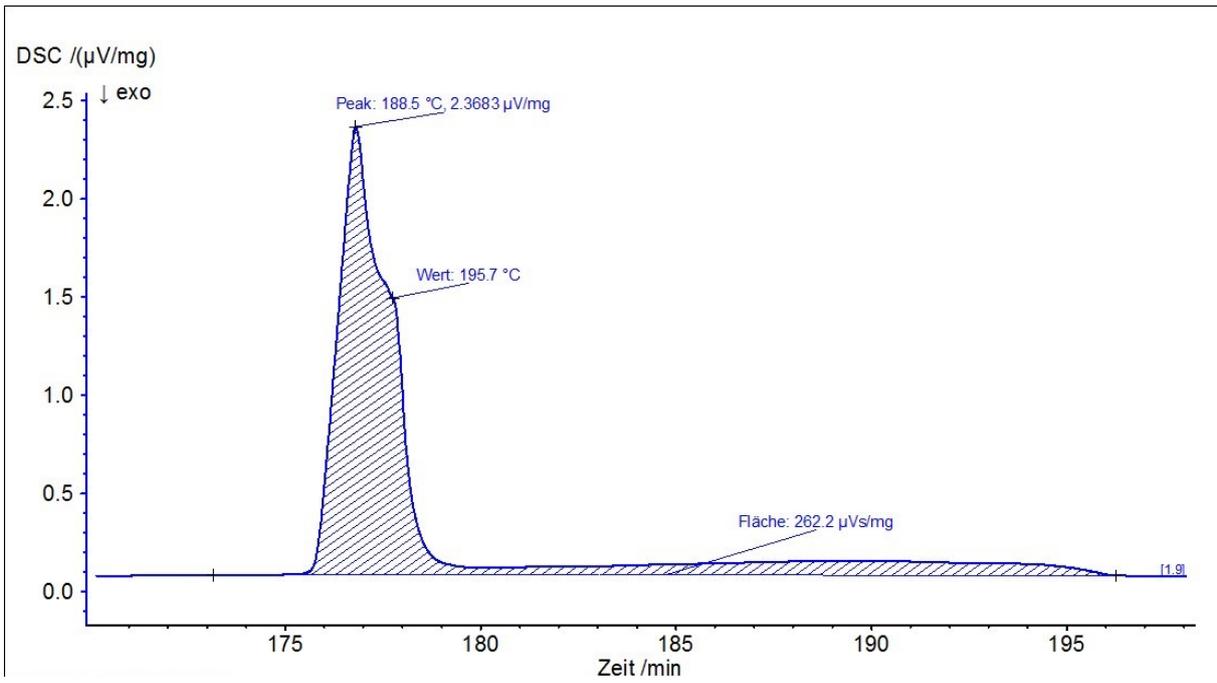


Abbildung 11.66: DZ5-Probe_7,5K_3.auf

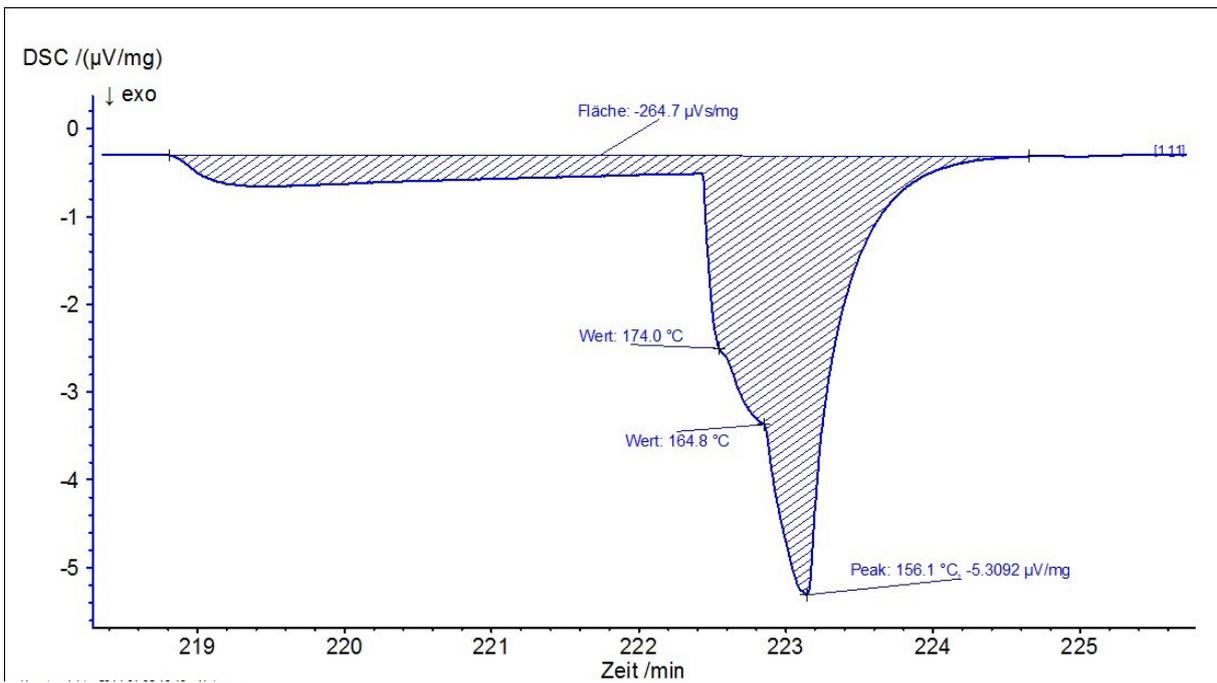


Abbildung 11.67: DZ5-Probe_7,5K_3.ab

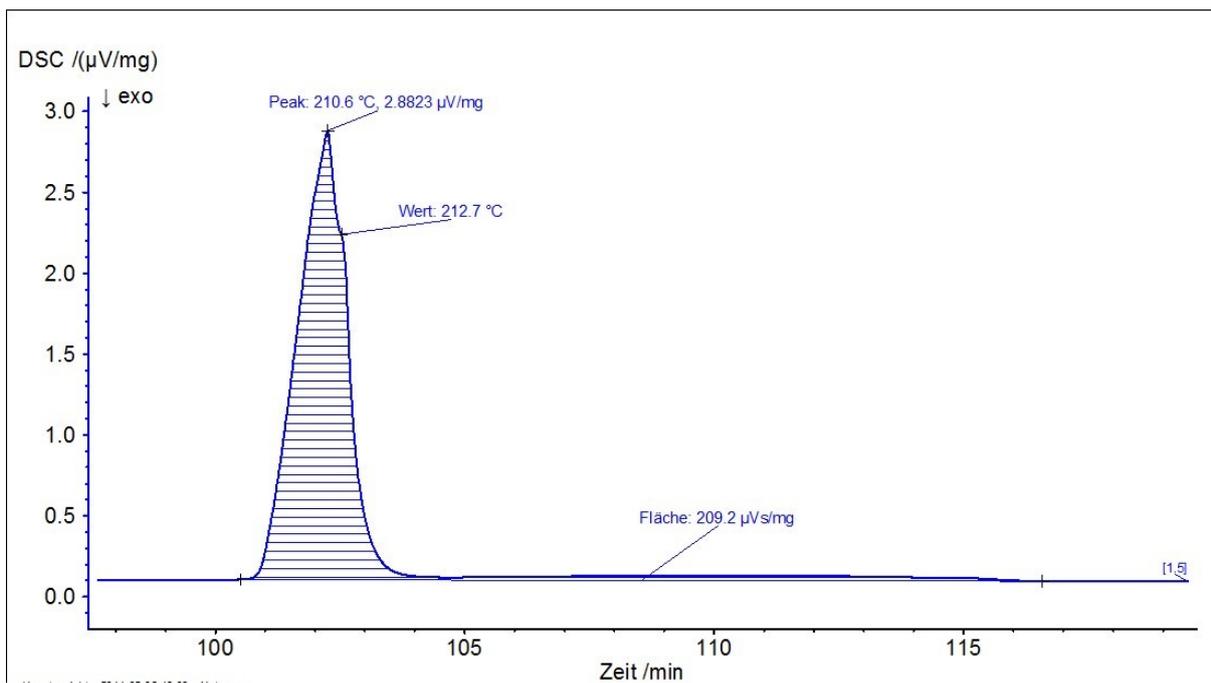


Abbildung 11.68: DB-Probe_7,5K_2.auf

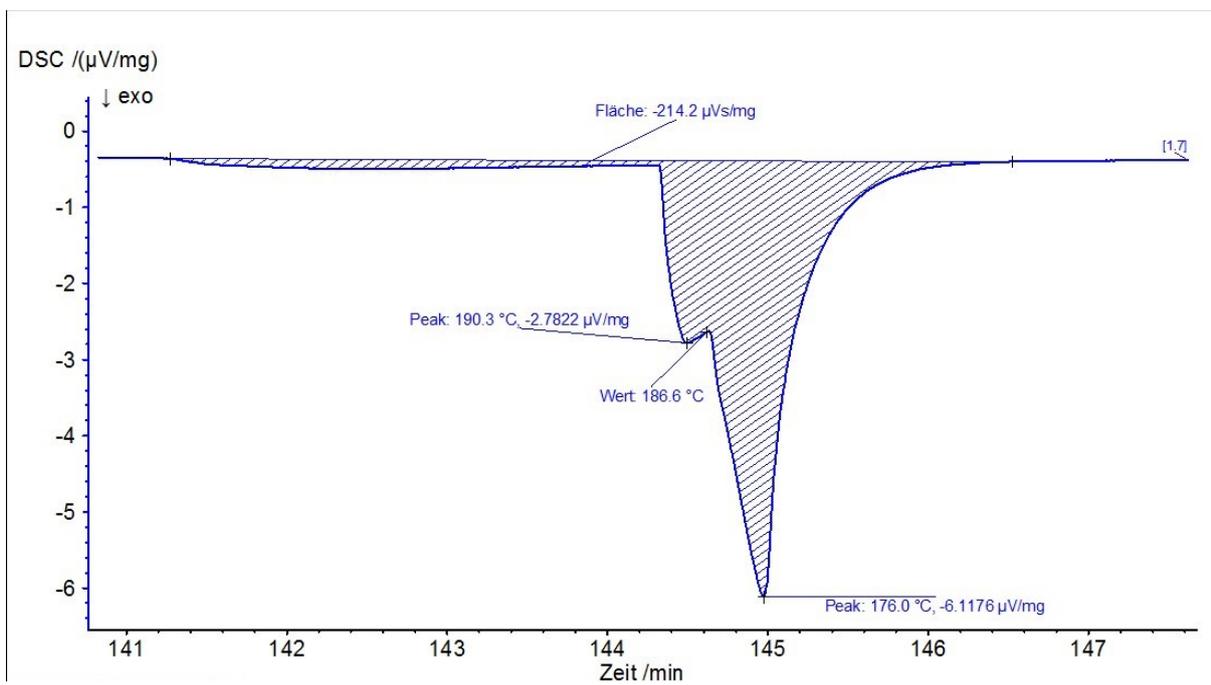


Abbildung 11.69: DB-Probe_7,5K_2.ab

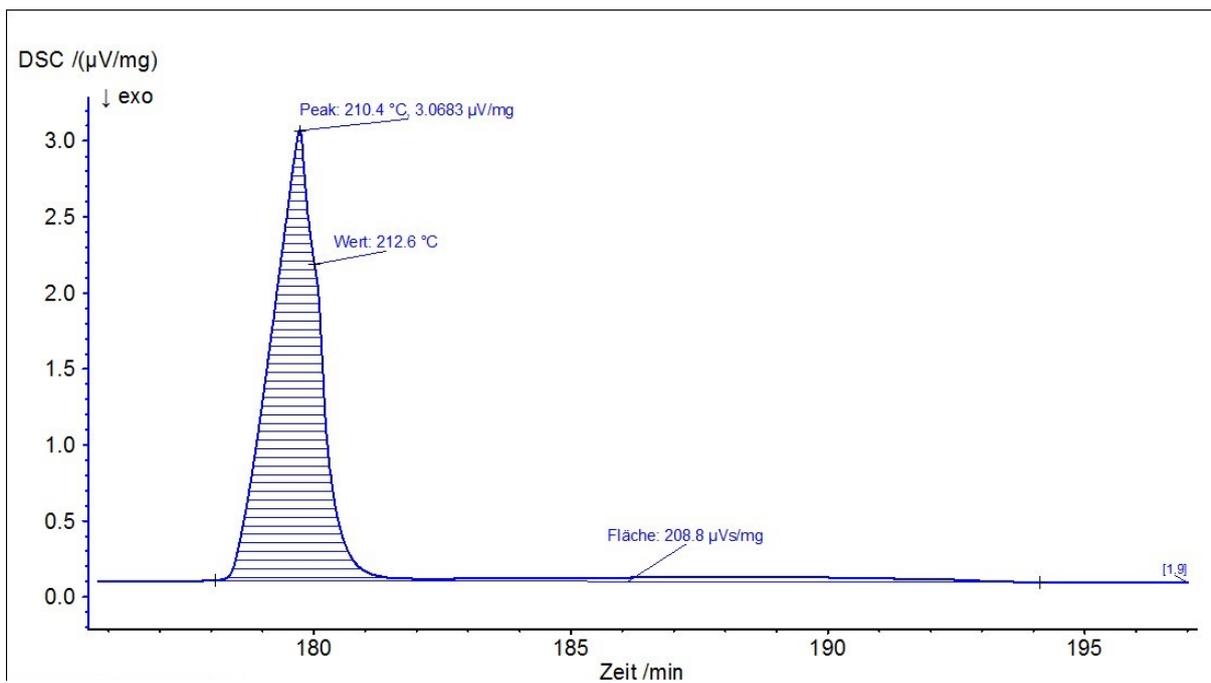


Abbildung 11.70: DB-Probe_7,5K_3.auf

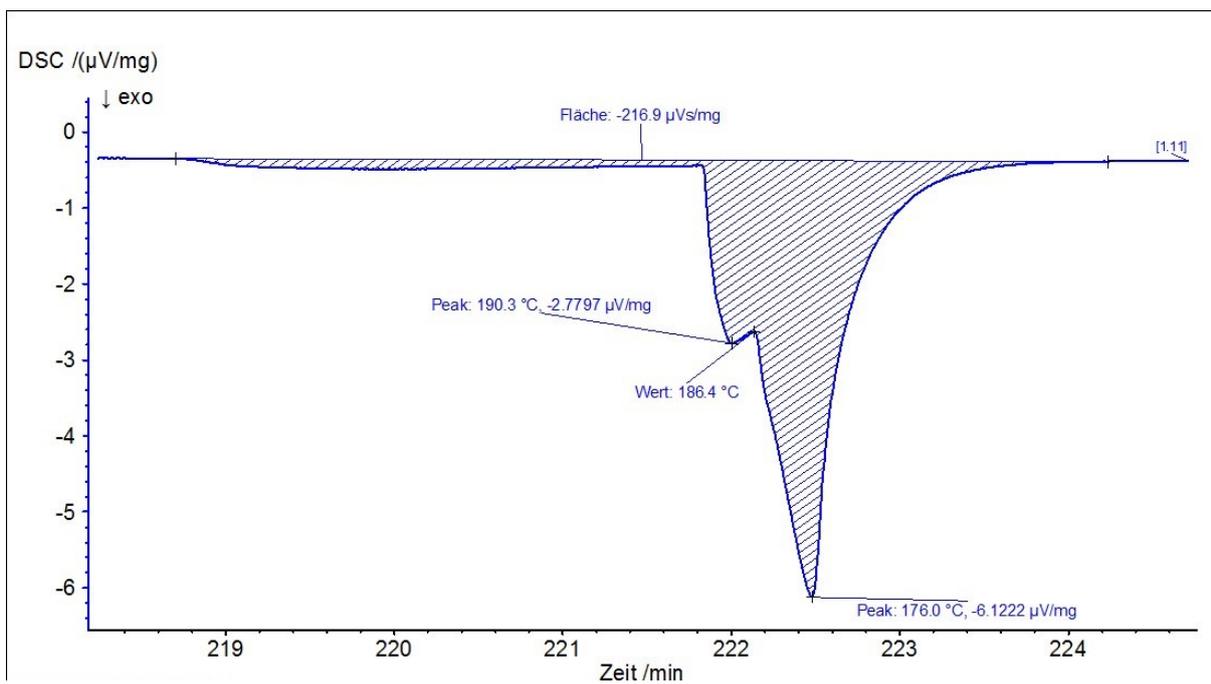


Abbildung 11.71: DB-Probe_7,5K_3.ab

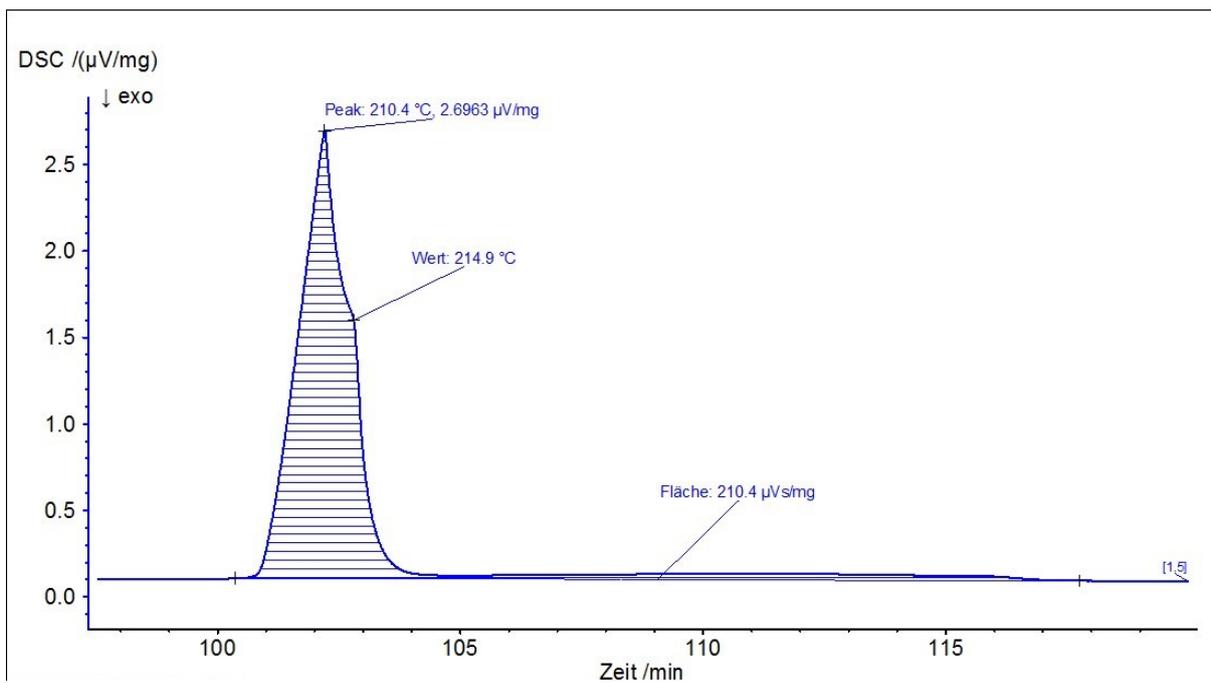


Abbildung 11.72: DB4-Probe_7,5K_2.auf

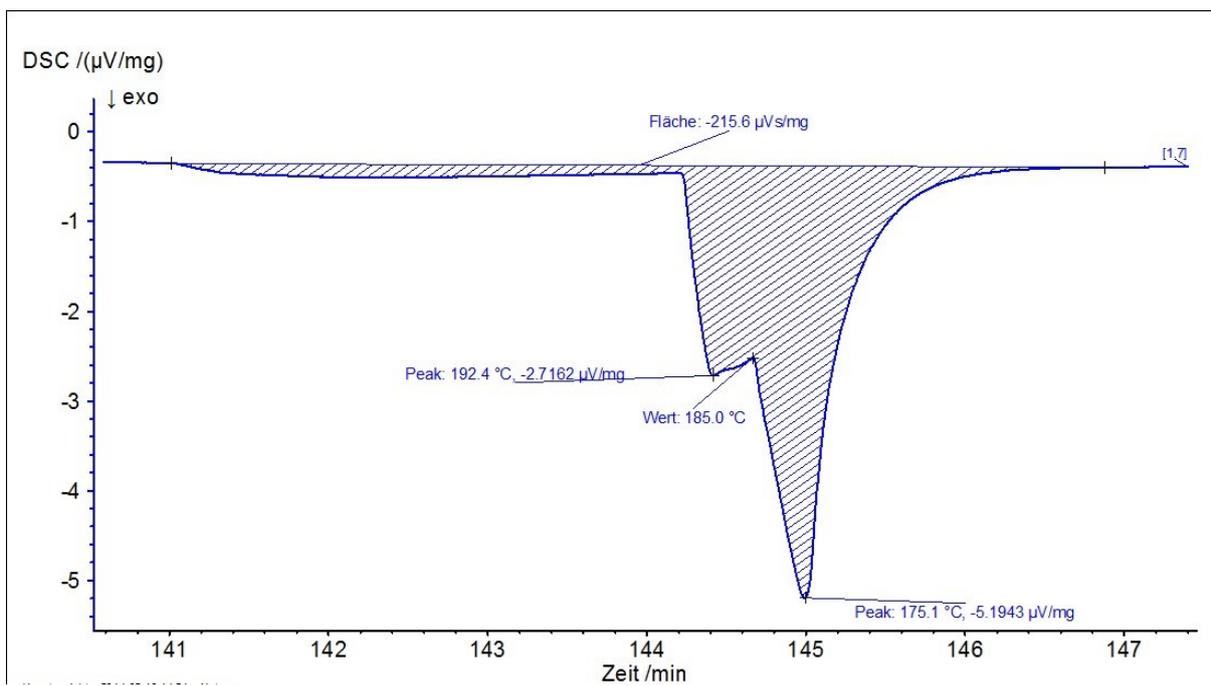


Abbildung 11.73: DB4-Probe_7,5K_2.ab

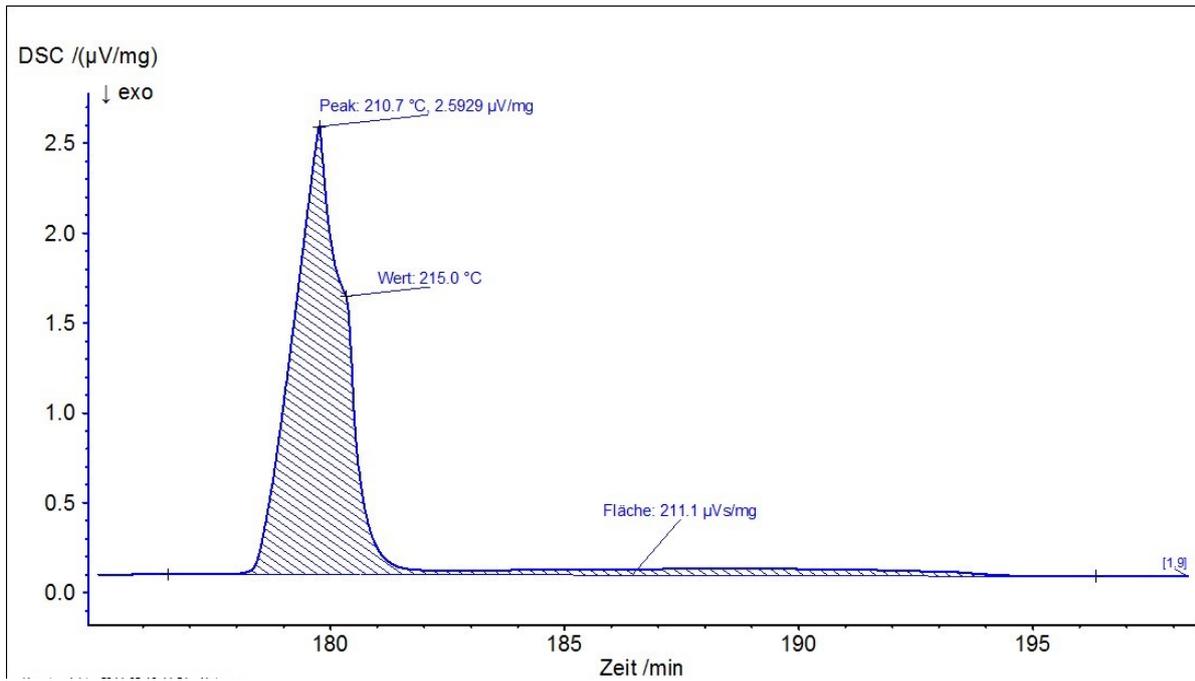


Abbildung 11.74: DB4-Probe_7,5K_3.auf

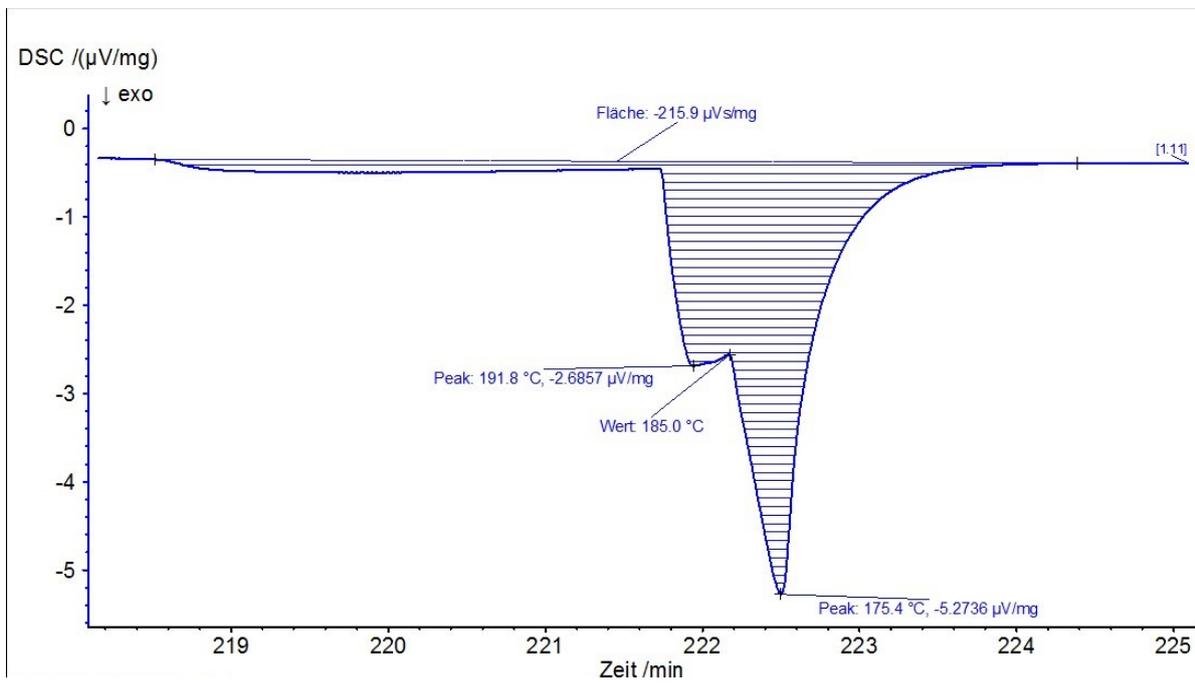


Abbildung 11.75: DB4-Probe_7,5K_3.ab

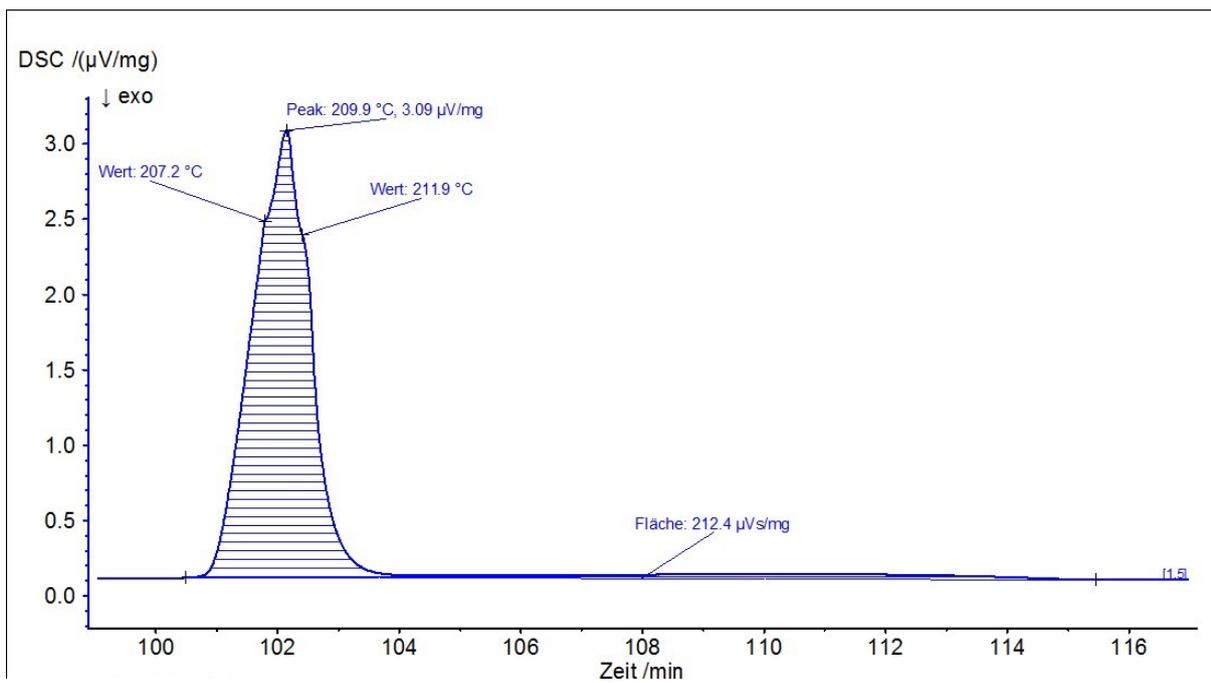


Abbildung 11.76: X1-Probe_7,5K_2.auf

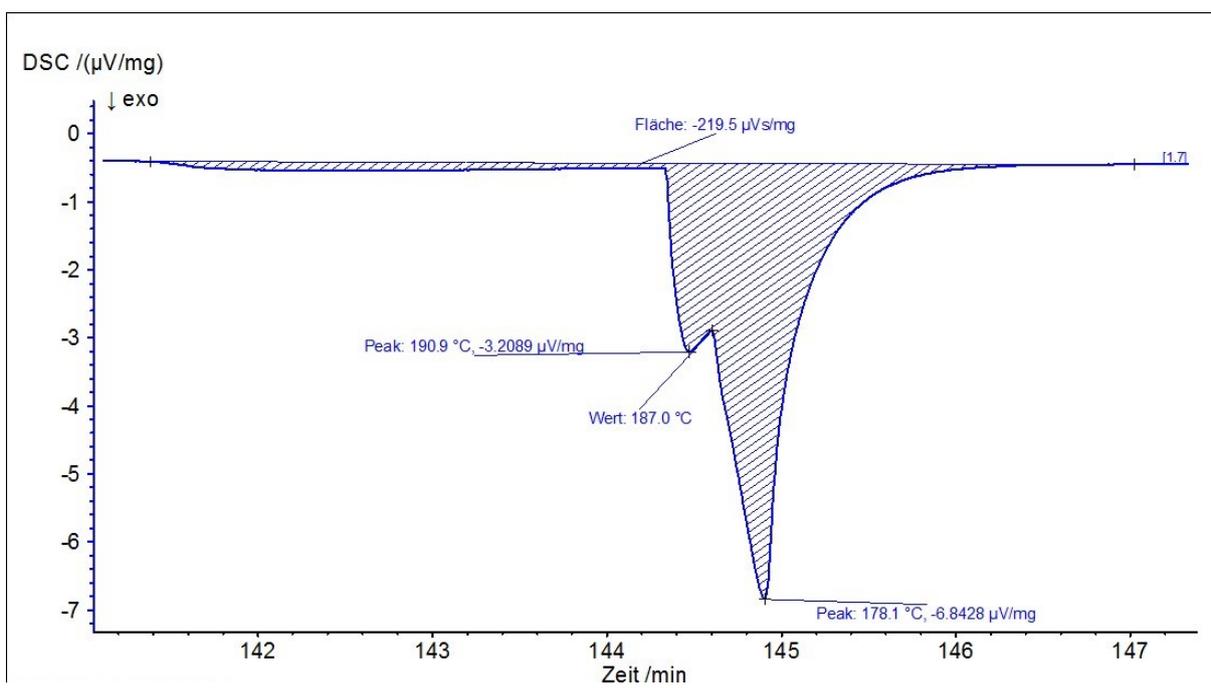


Abbildung 11.77: X1-Probe_7,5K_2.ab

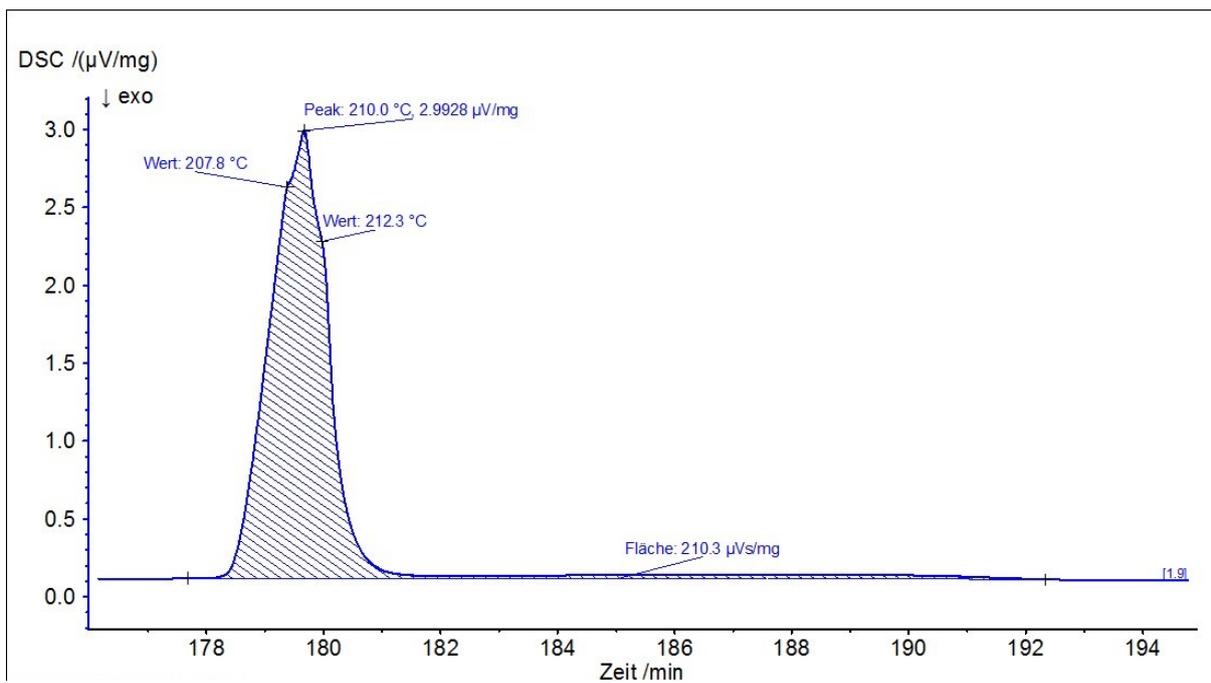


Abbildung 11.78: X1-Probe_7,5K_3.auf

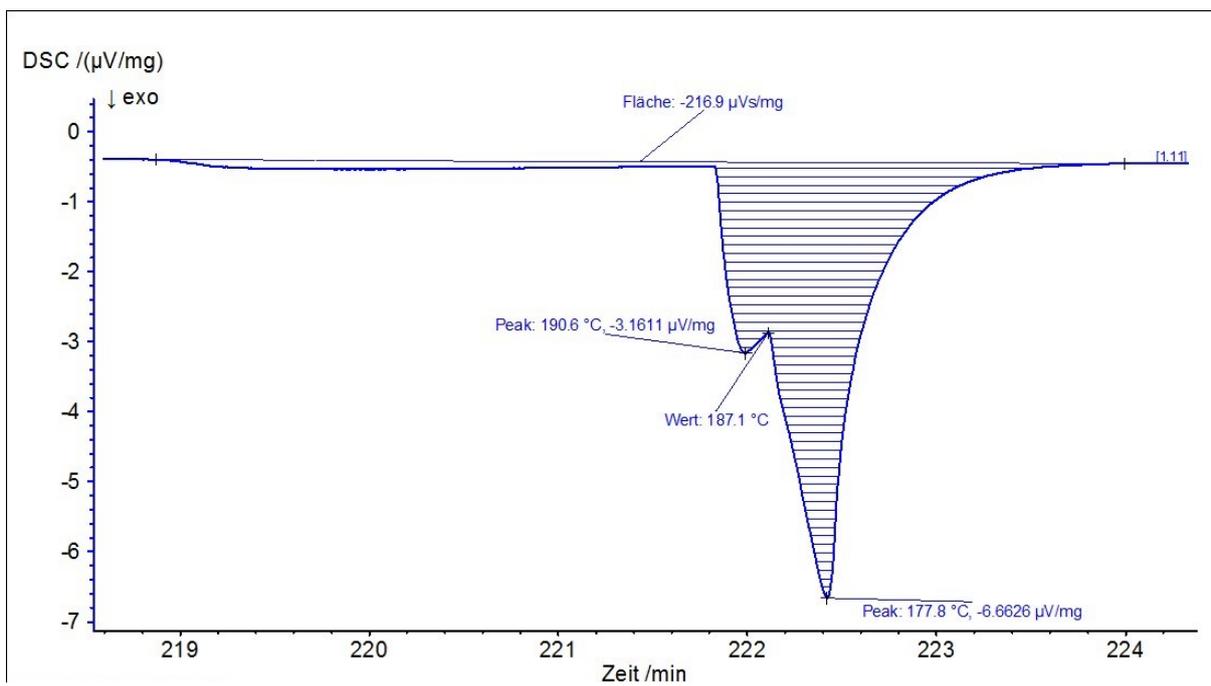


Abbildung 11.79: X1-Probe_7,5K_3.ab

Die Abbildungen 11.80-11.111 zeigen jeweils die zweite bzw. dritte Auf- und Abkühlkurve bei einer Aufheizrate von 10 K/min der Sn-Mg-Zn- und Sn-Mg-Bi-Legierung.

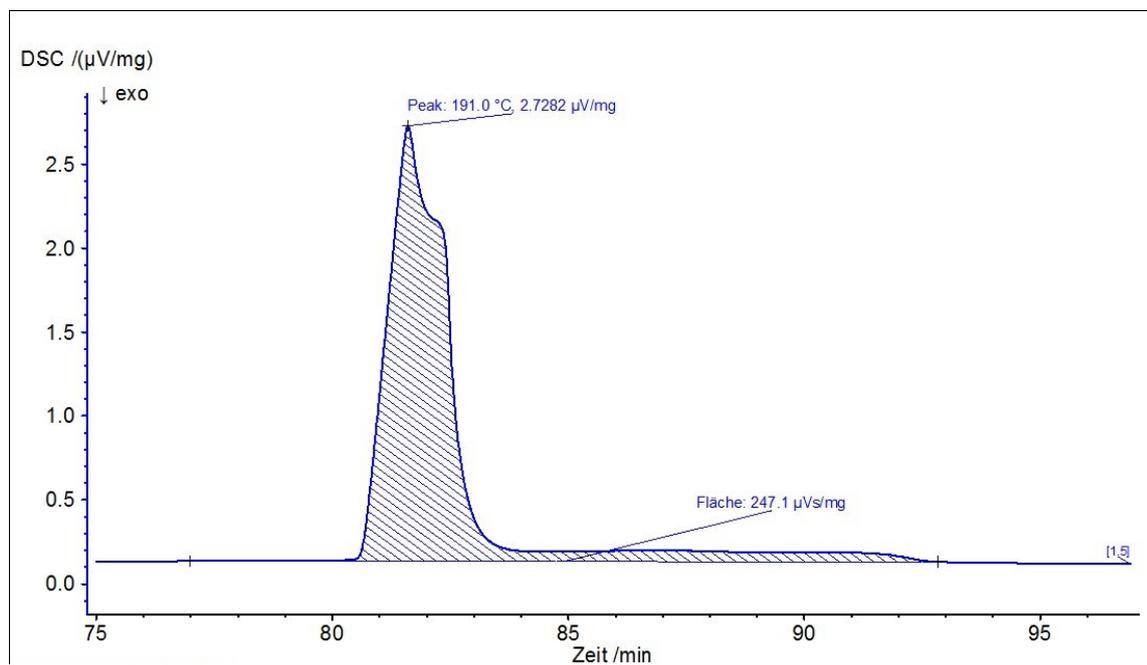


Abbildung 11.80: DZ1-Probe_10K_2.auf

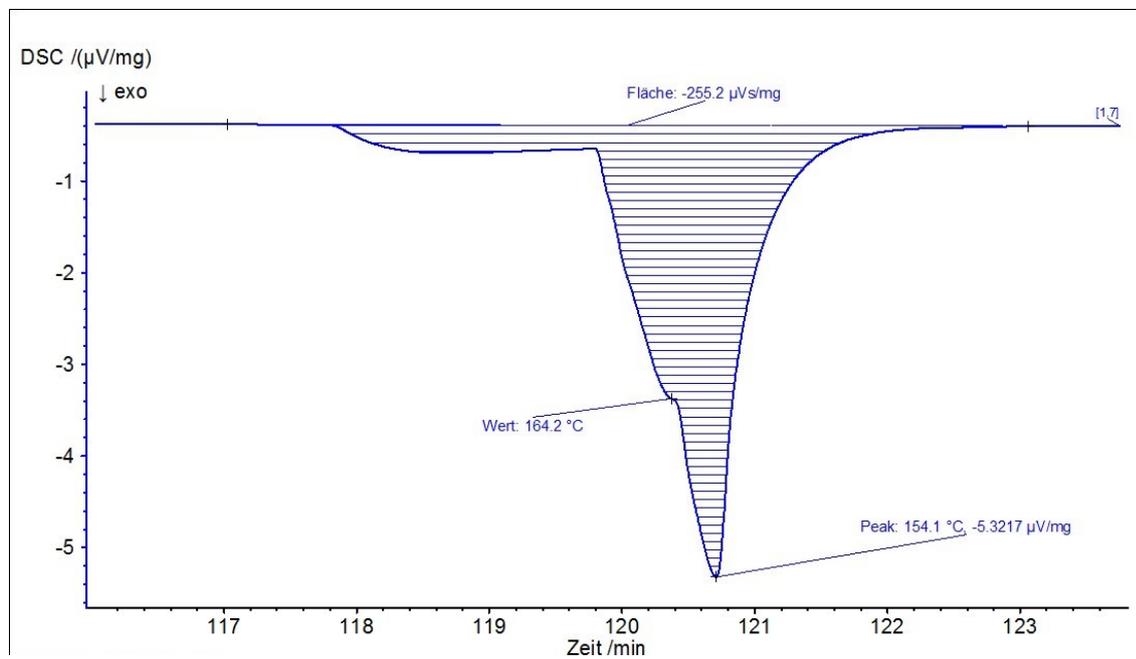


Abbildung 11.81: DZ1-Probe_10K_2.ab

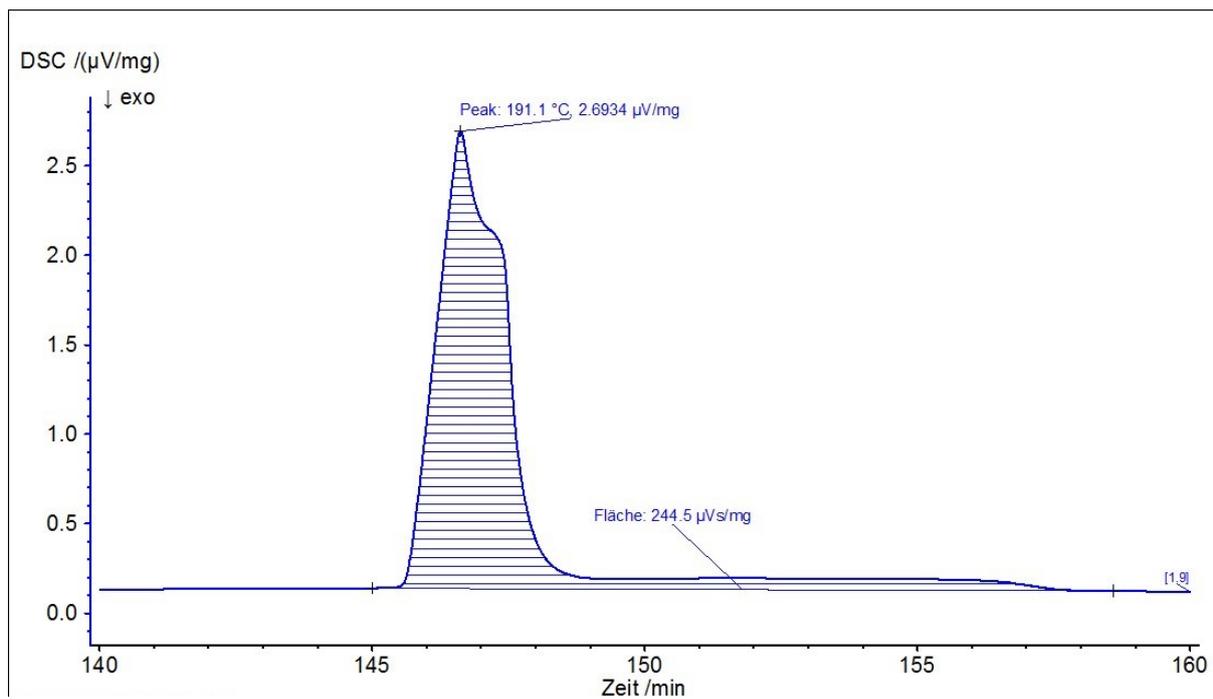


Abbildung 11.82: DZ1-Probe_10K_3.auf

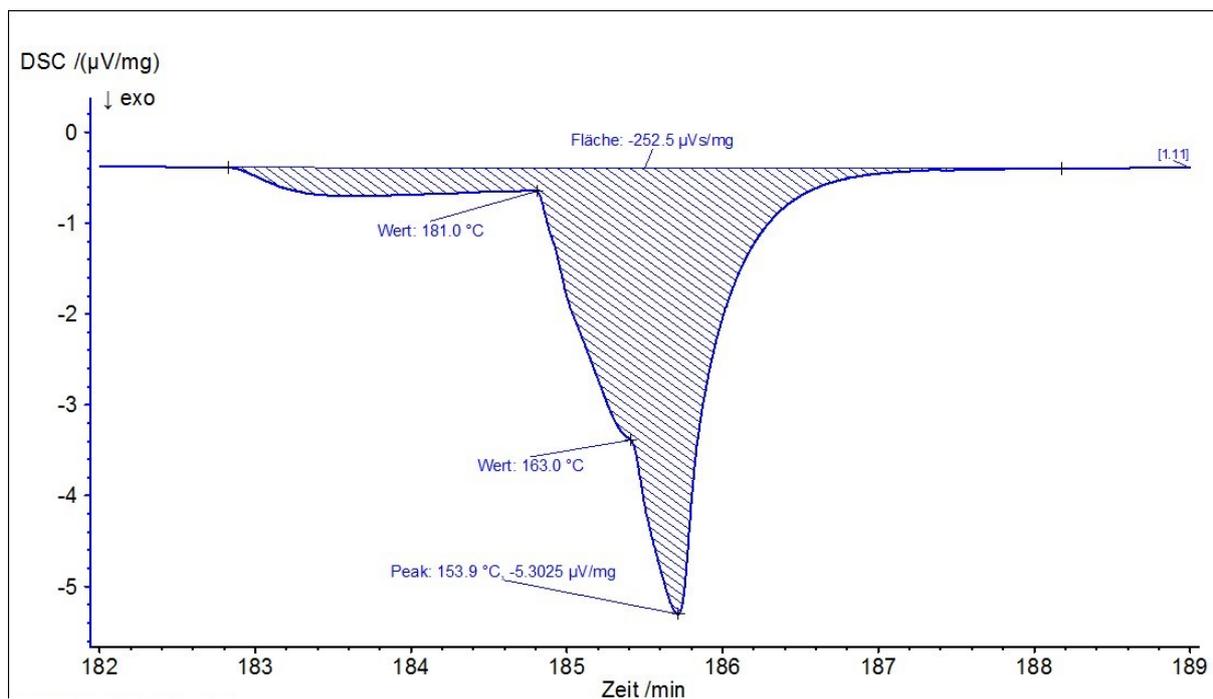


Abbildung 11.83: DZ1-Probe_10K_3.ab

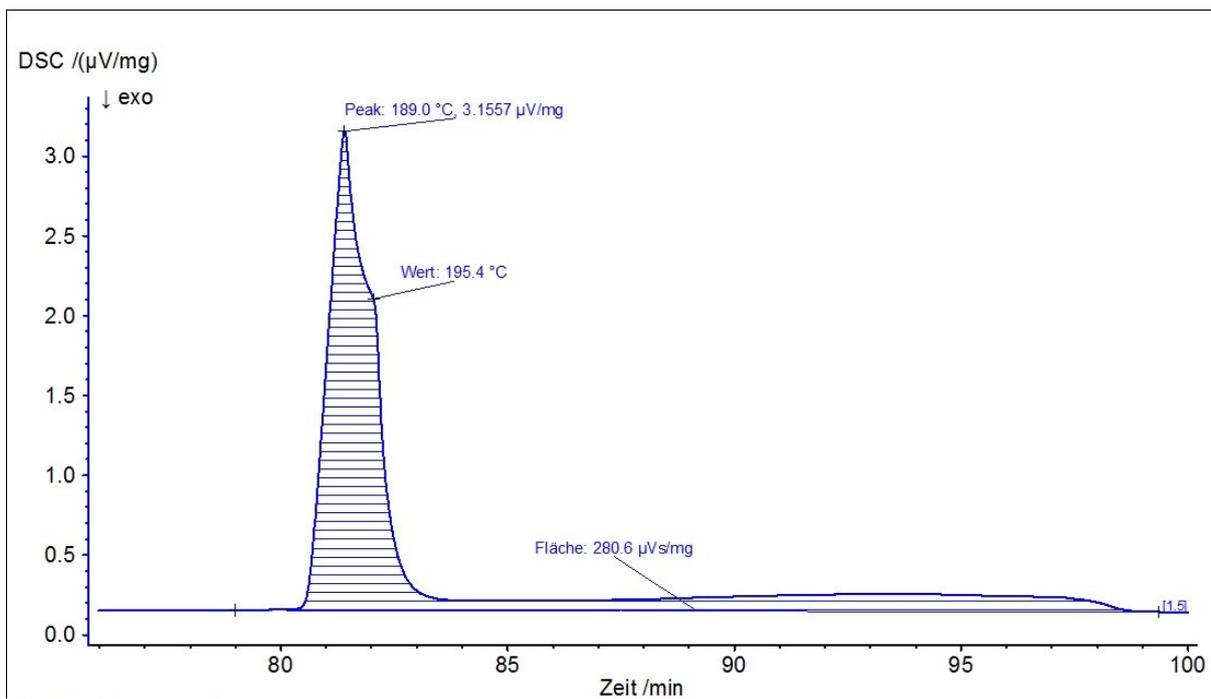


Abbildung 11.84: DZ2-Probe_10K_2.auf

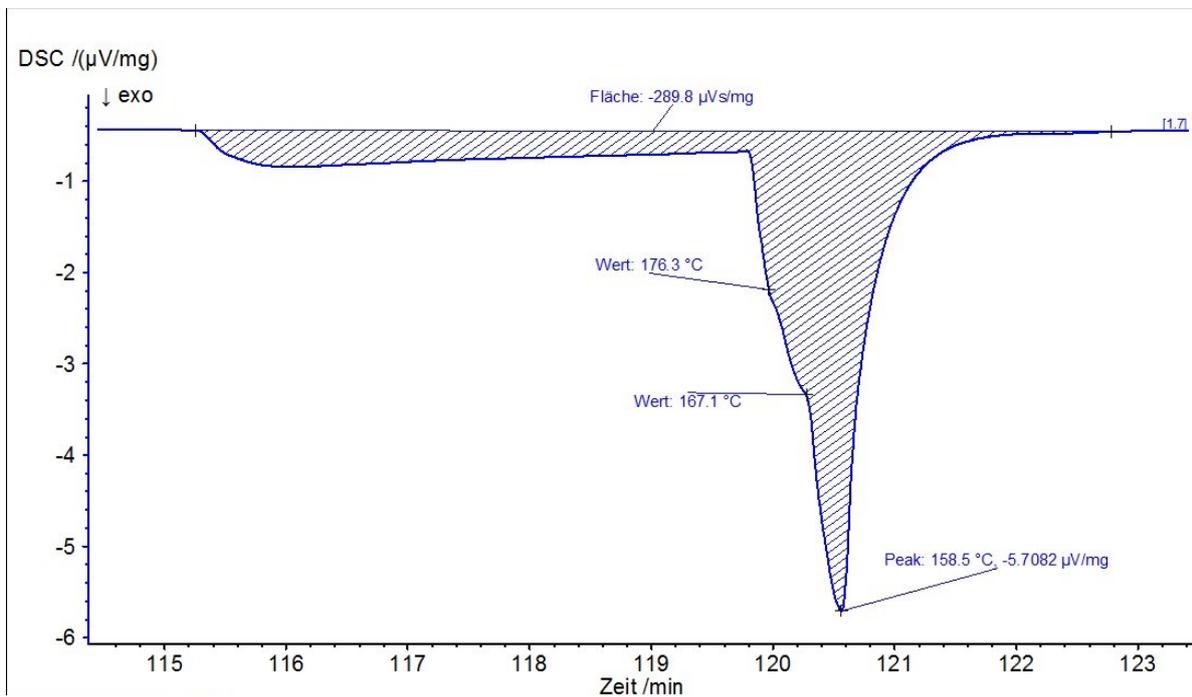


Abbildung 11.85: DZ2-Probe_10K_2.ab

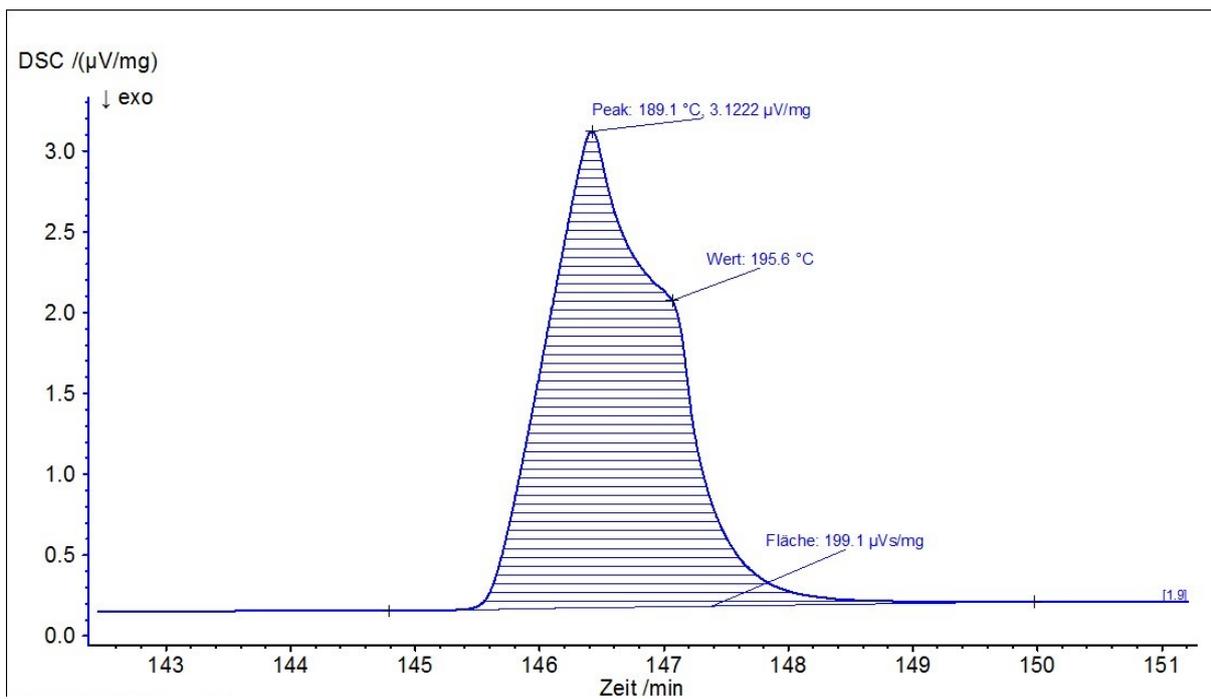


Abbildung 11.86: DZ2-Probe_10K_3.auf

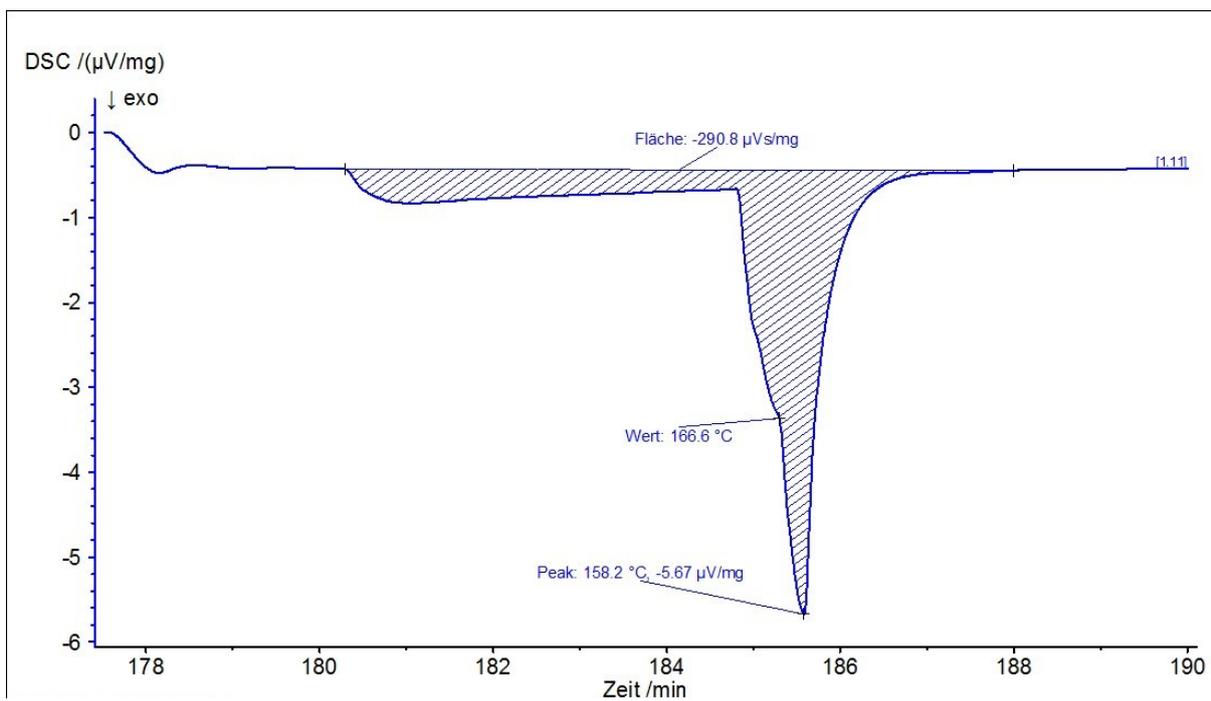


Abbildung 11.87: DZ2-Probe_10K_3.ab

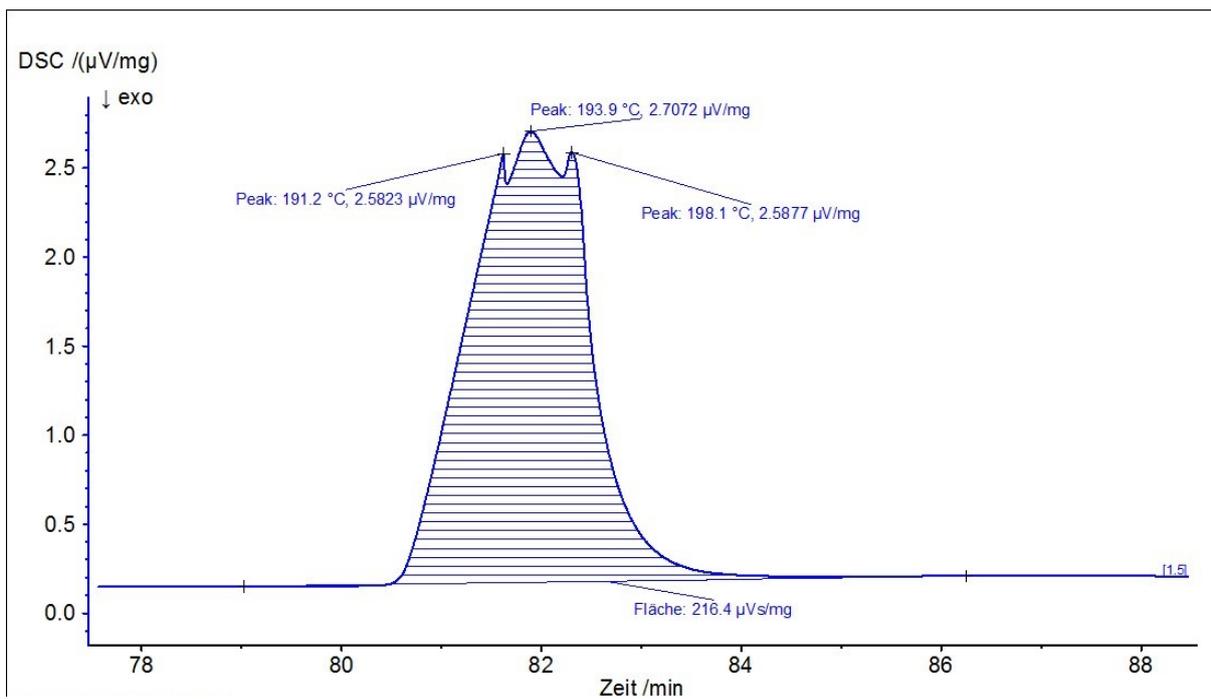


Abbildung 11.88: DZ3-Probe_10K_2.auf

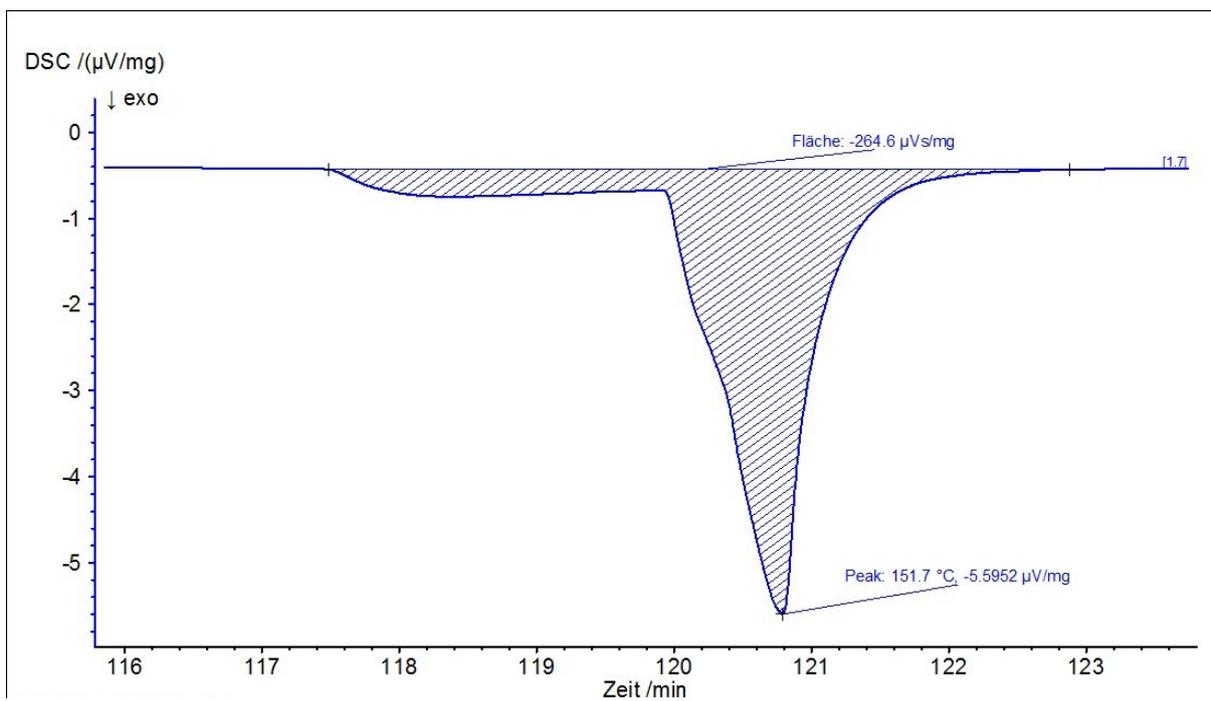


Abbildung 11.89: DZ3-Probe_10K_2.ab

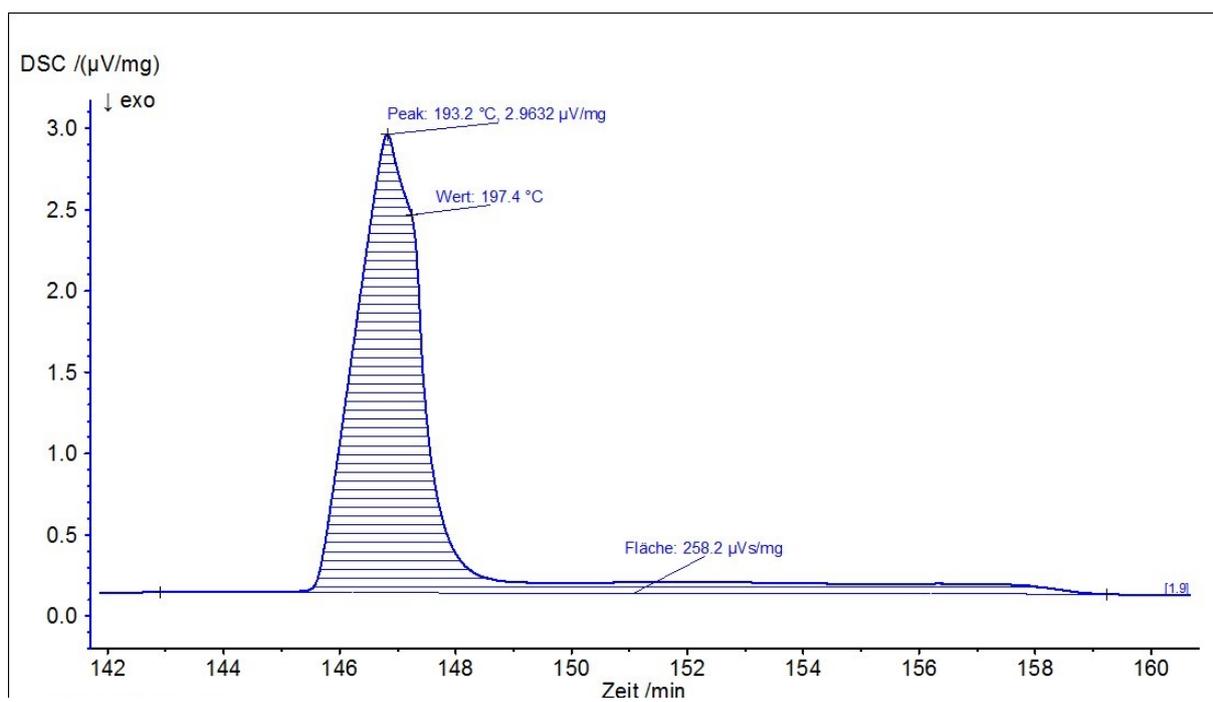


Abbildung 11.90: DZ3-Probe_10K_3.auf

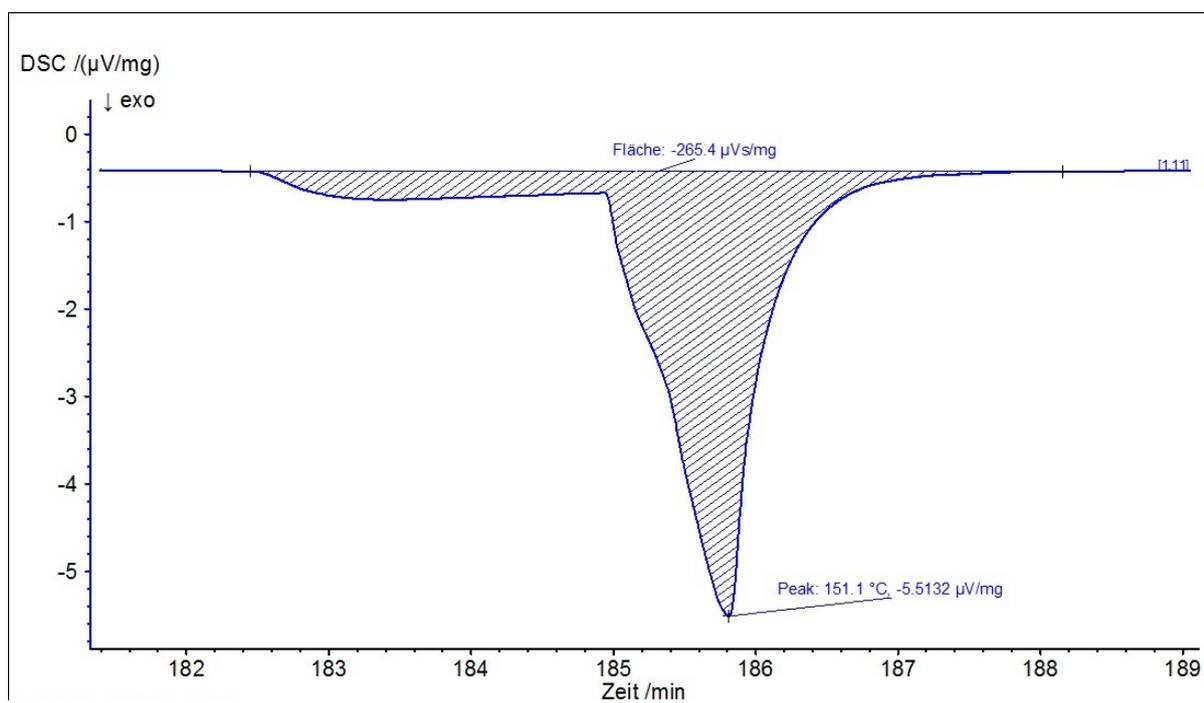


Abbildung 11.91: DZ3-Probe_10K_3.ab

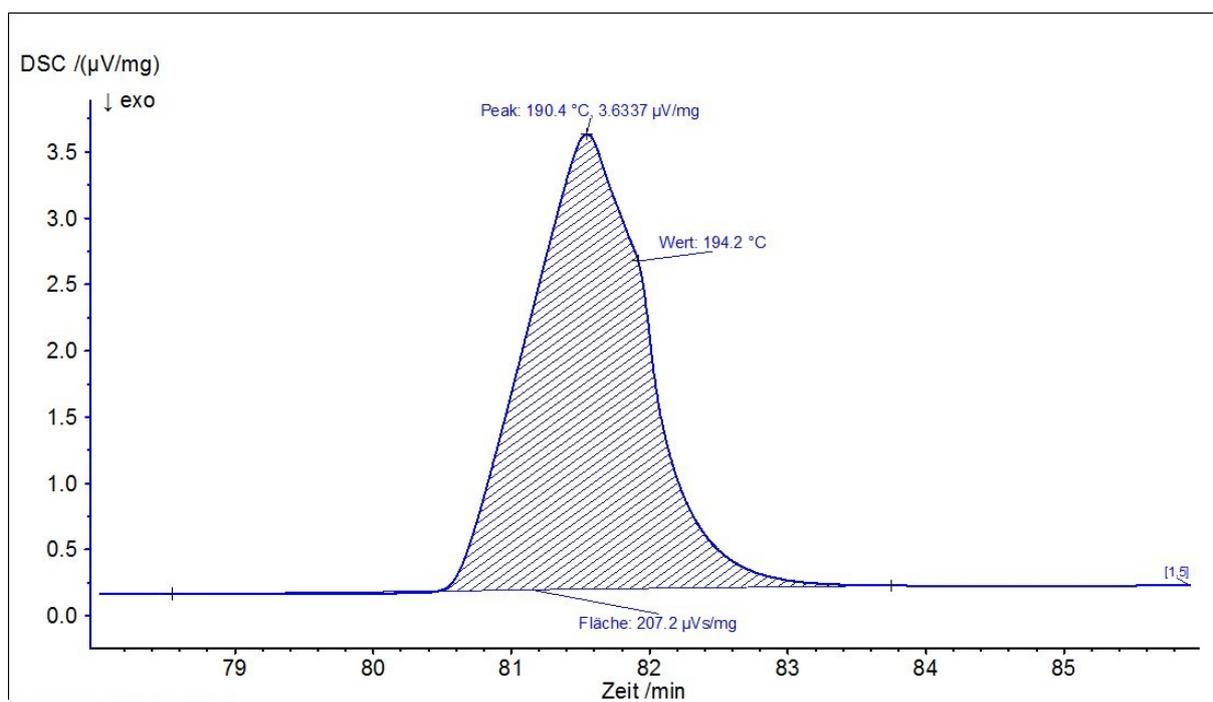


Abbildung 11.92: DZ4-Probe_10K_2.auf

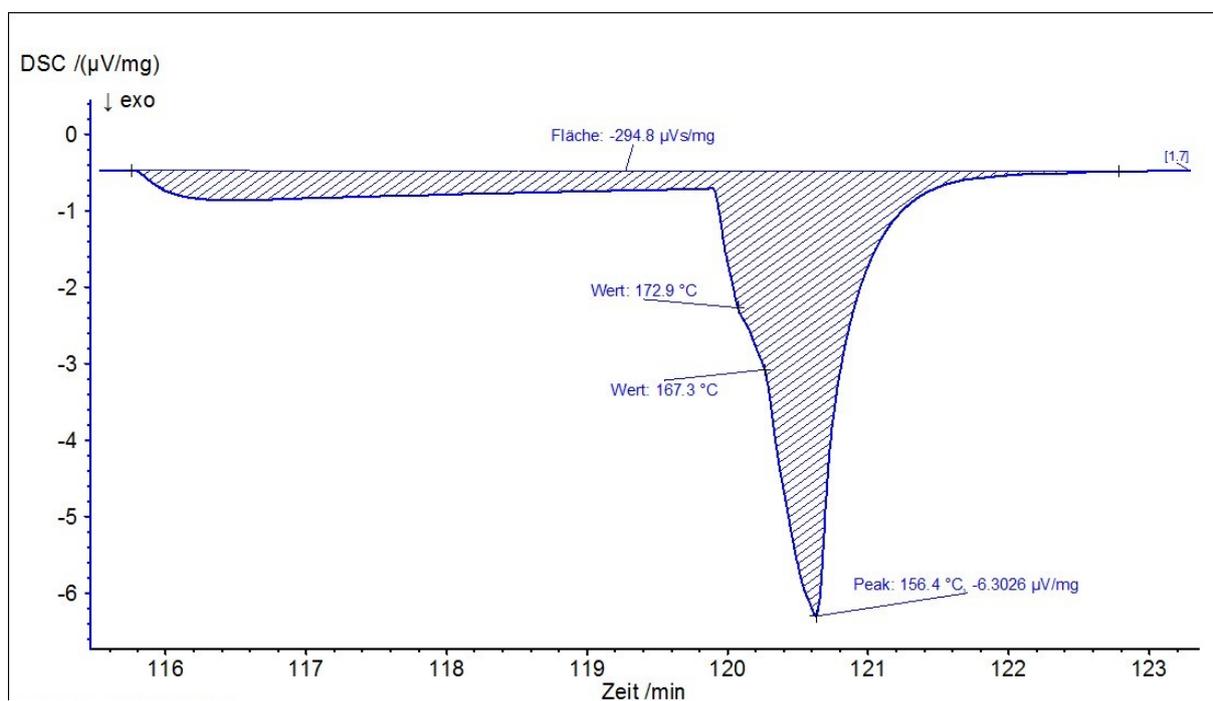


Abbildung 11.93: DZ4-Probe_10K_2.ab

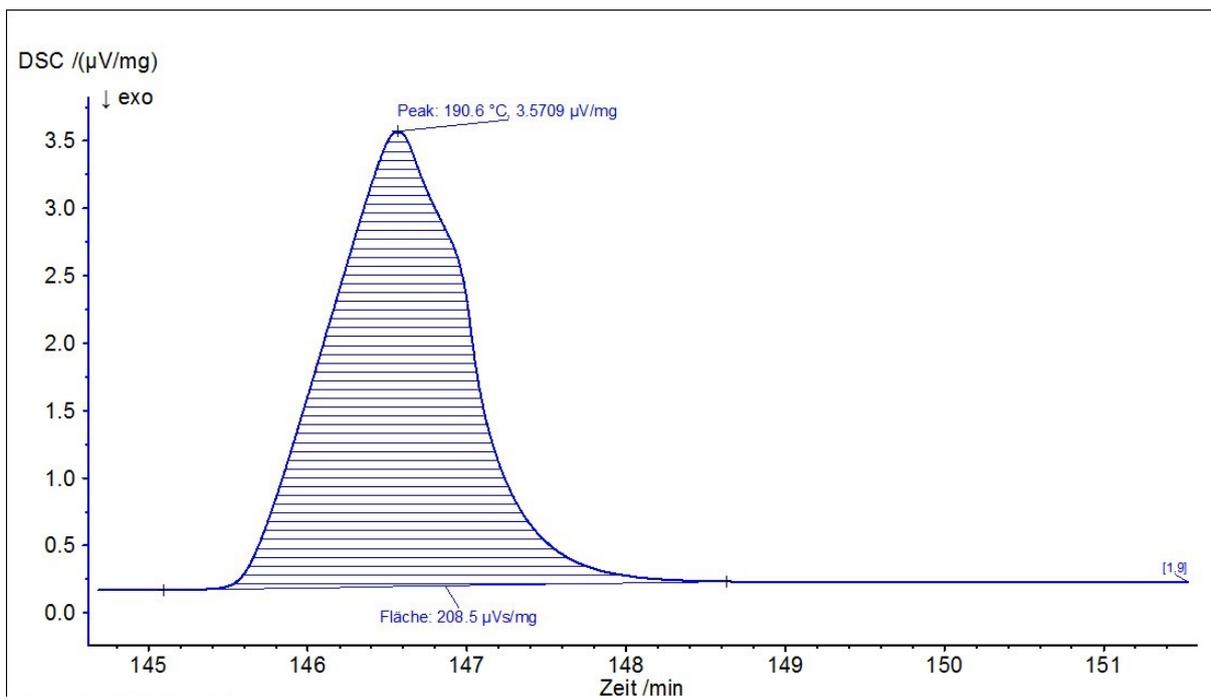


Abbildung 11.94: DZ4-Probe_10K_3.auf

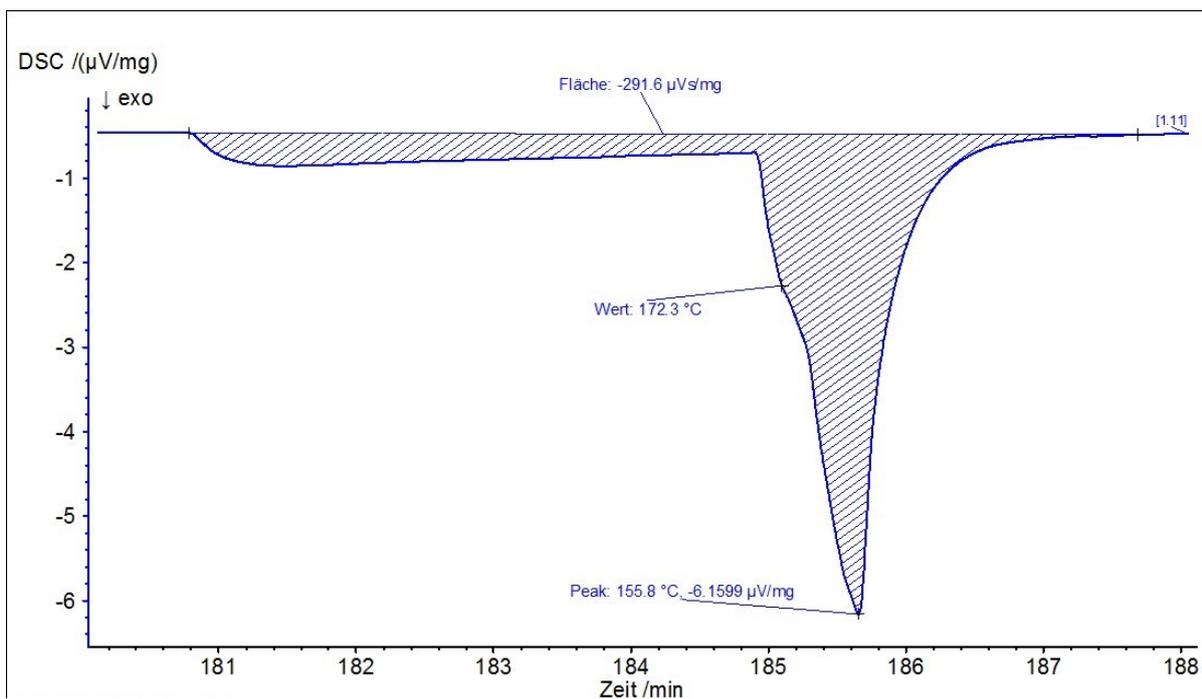


Abbildung 11.95: DZ4-Probe_10K_3.ab

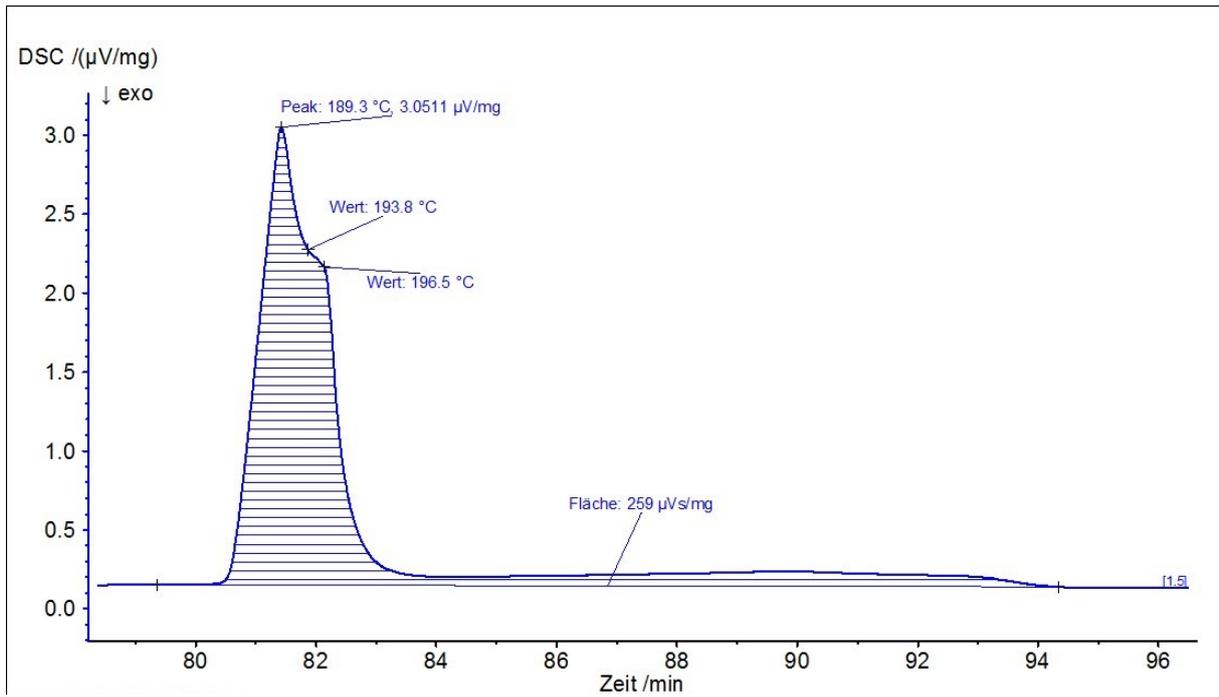


Abbildung 11.96: DZ5-Probe_10K_2.auf

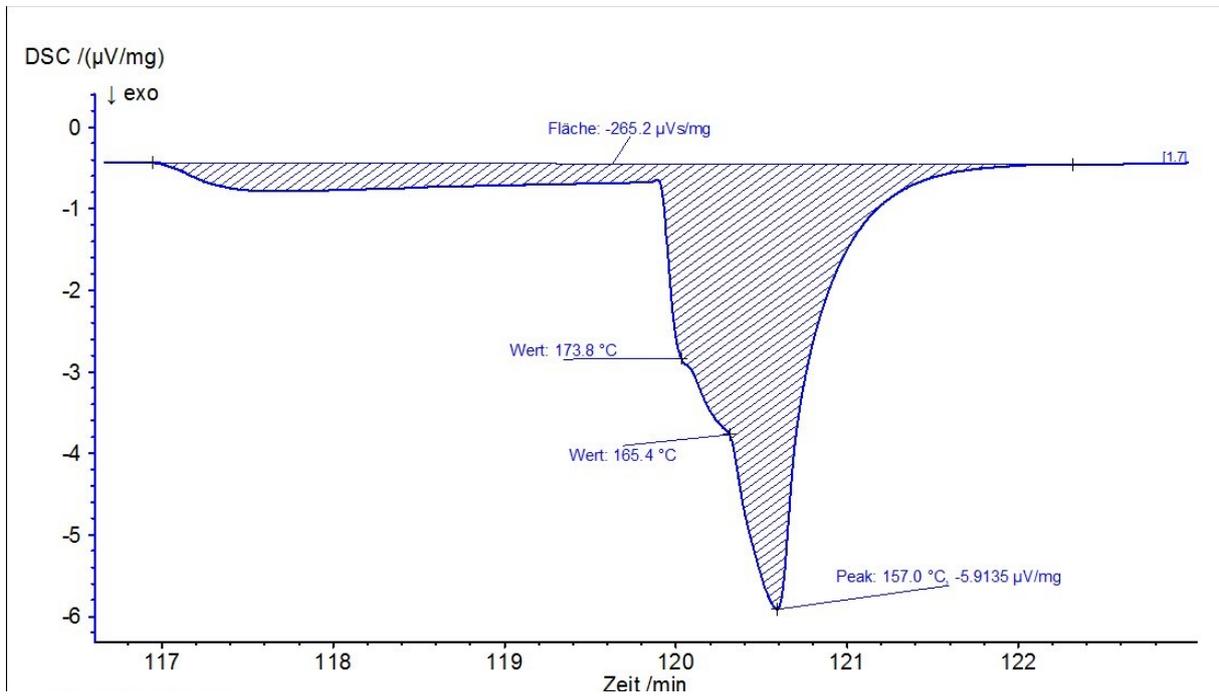


Abbildung 11.97: DZ5-Probe_10K_2.ab

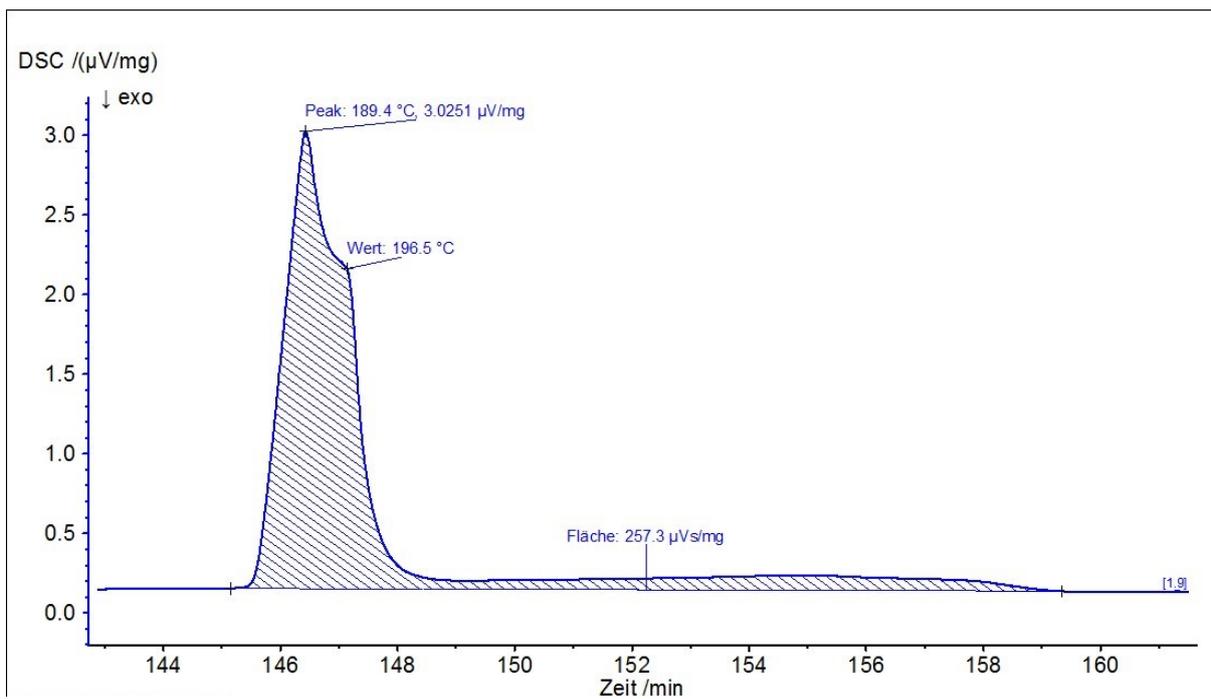


Abbildung 11.98: DZ5-Probe_10K_3.auf

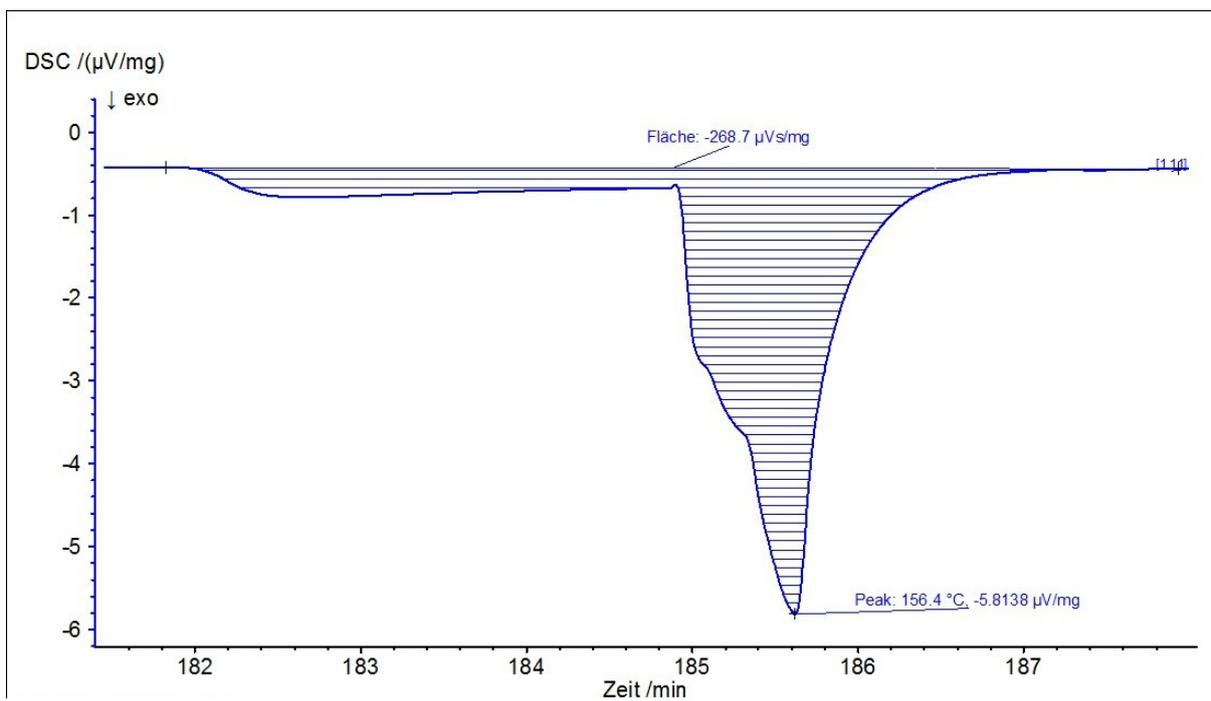


Abbildung 11.99: DZ5-Probe_10K_3.ab

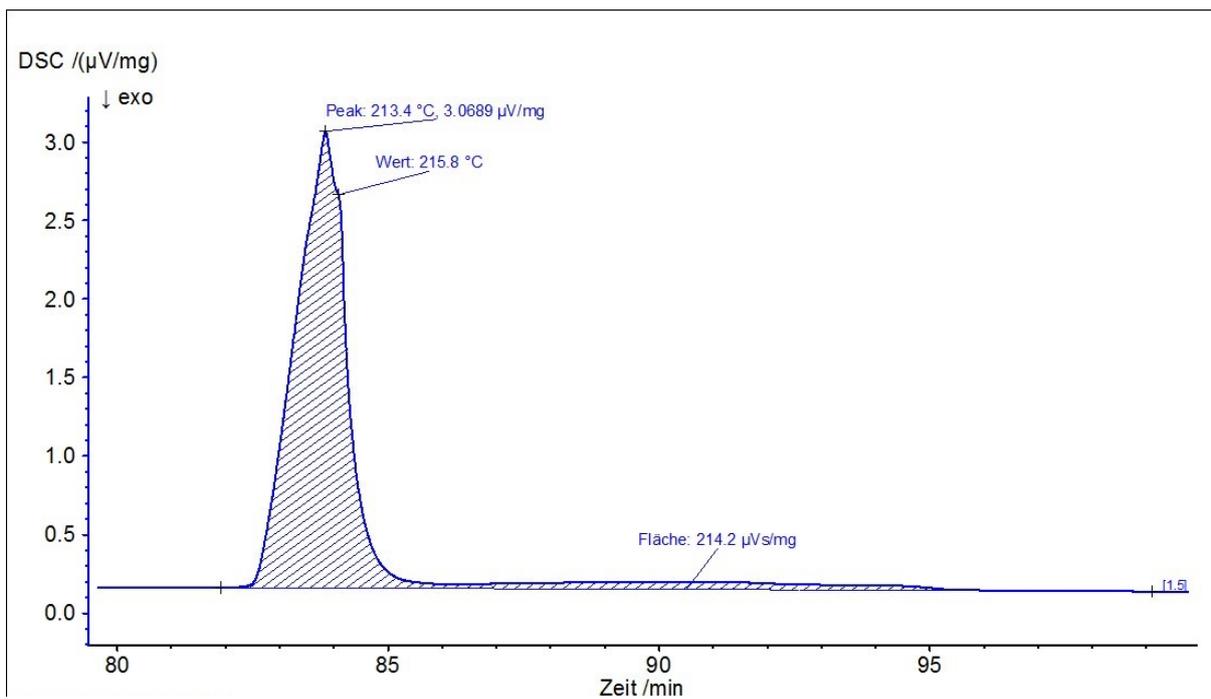


Abbildung 11.100: DB-Probe_10K_2.auf

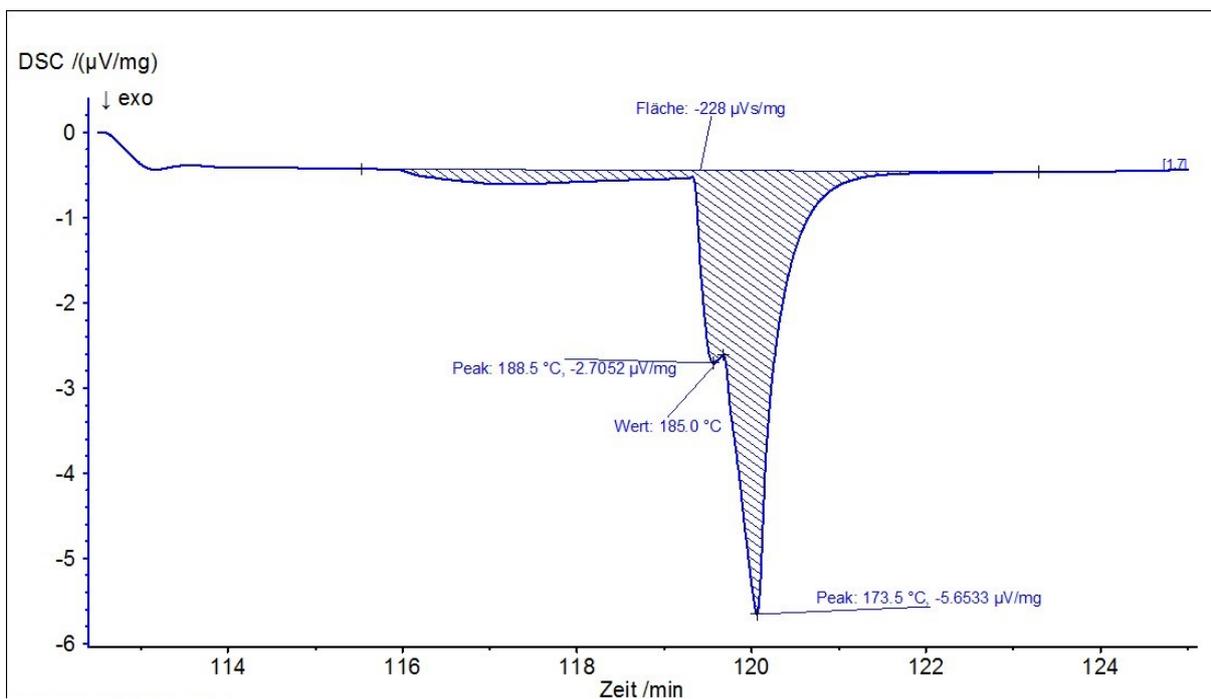


Abbildung 11.101: DB-Probe_10K_2.ab

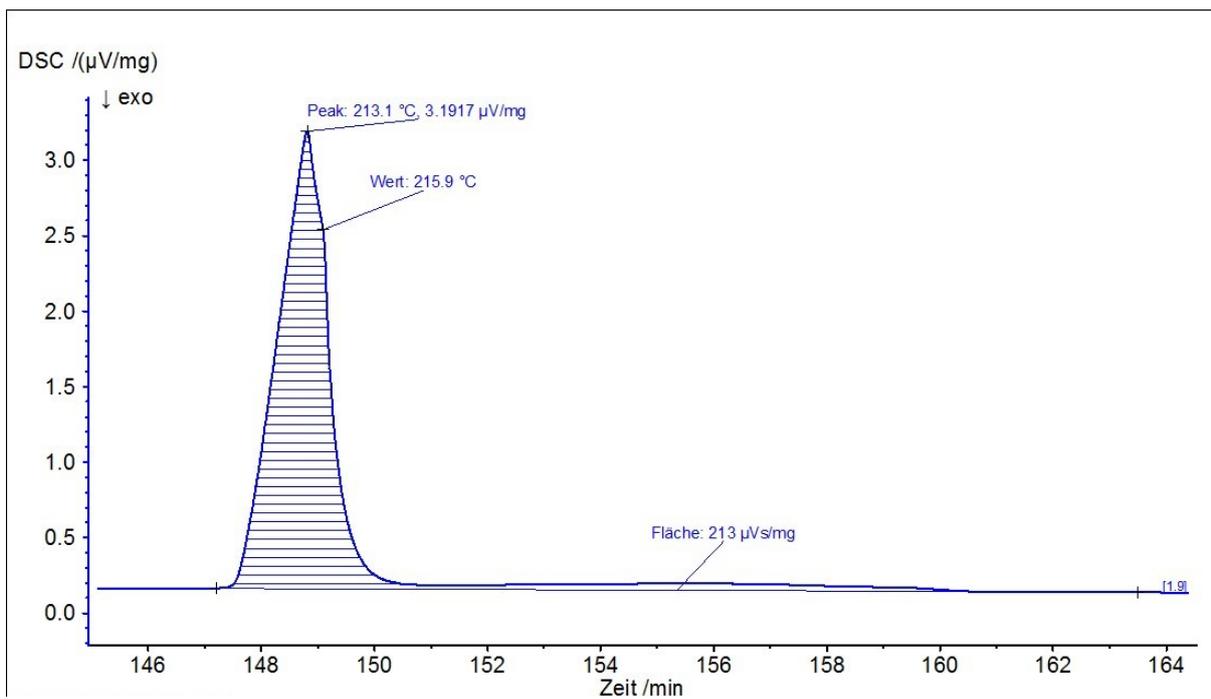


Abbildung 11.102: DB-Probe_10K_3.auf

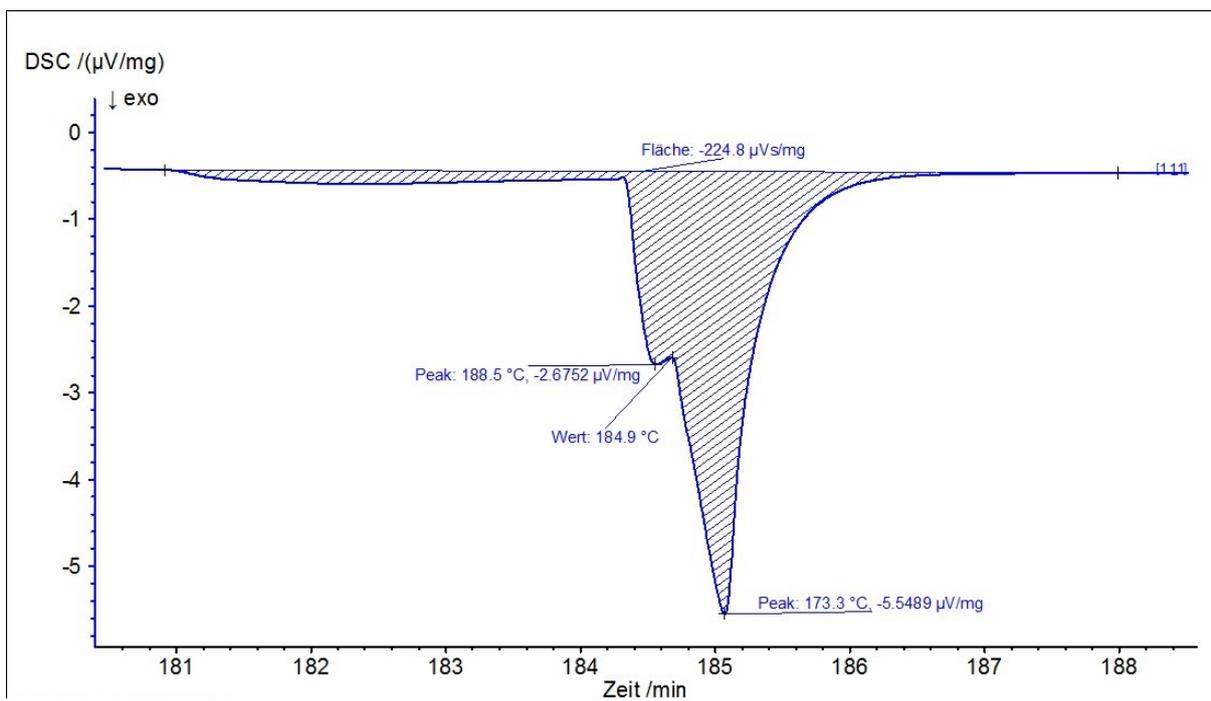


Abbildung 11.103: DB-Probe_10K_3.ab

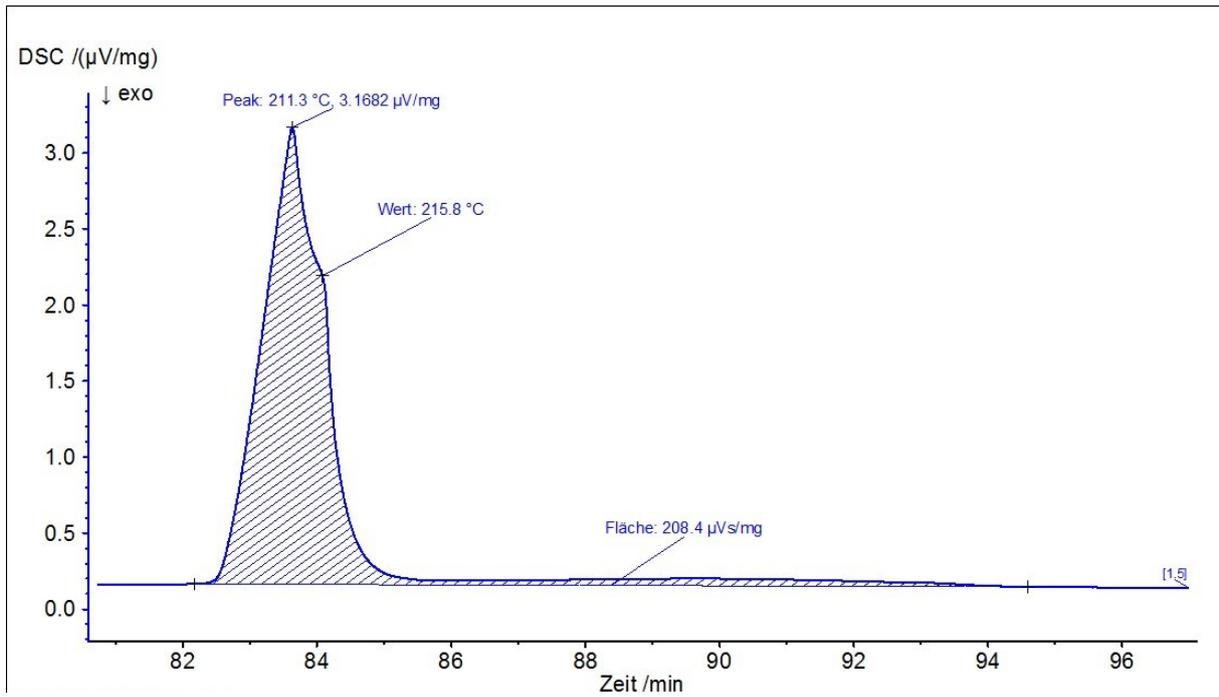


Abbildung 11.104: DB4-Probe_10K_2.auf

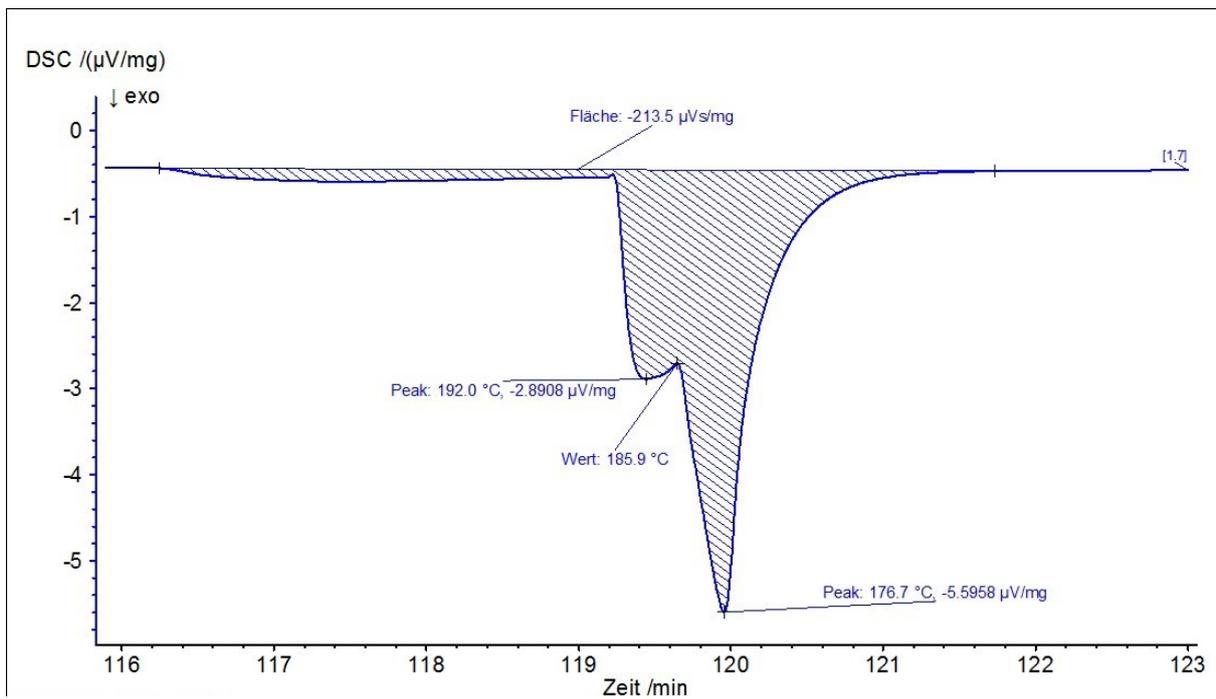


Abbildung 11.105: DB4-Probe_10K_2.ab

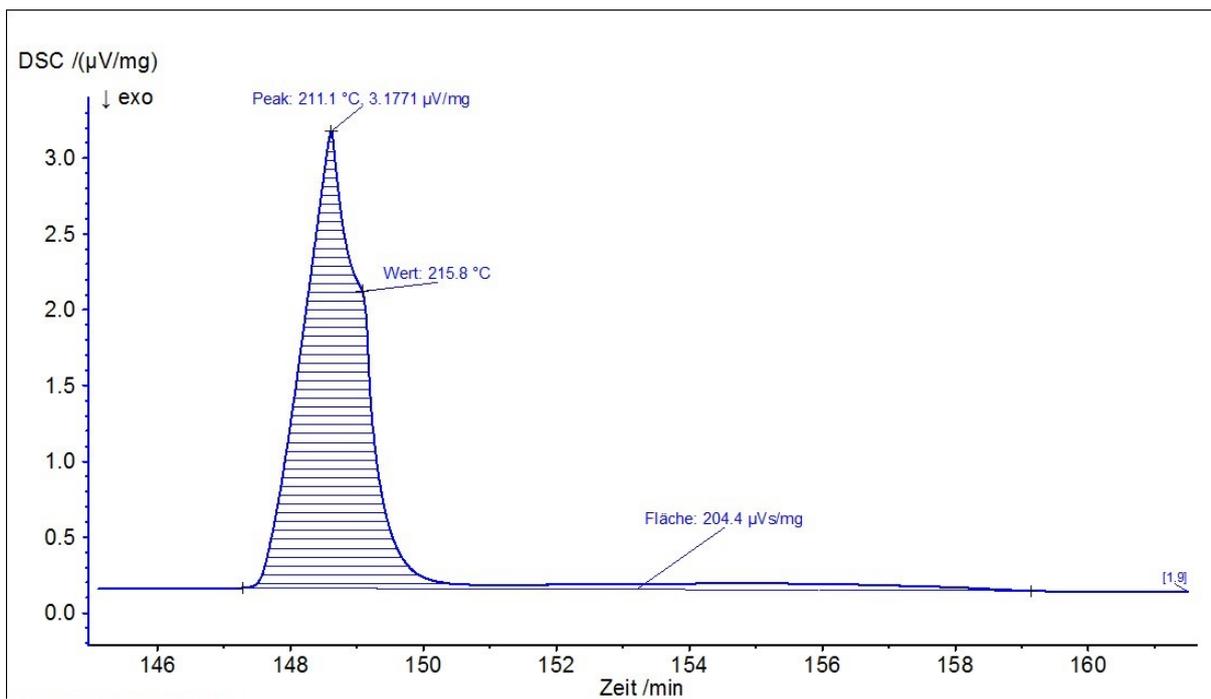


Abbildung 11.106: DB4-Probe_10K_3.auf

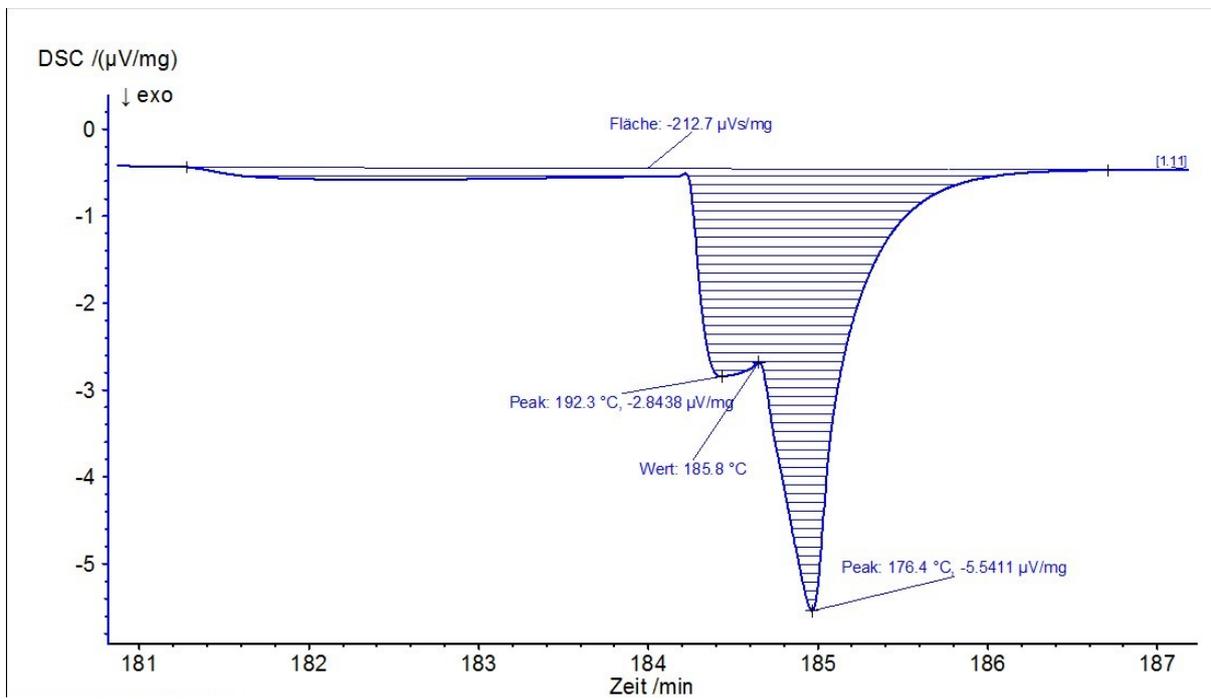


Abbildung 11.107: DB4-Probe_10K_3.ab

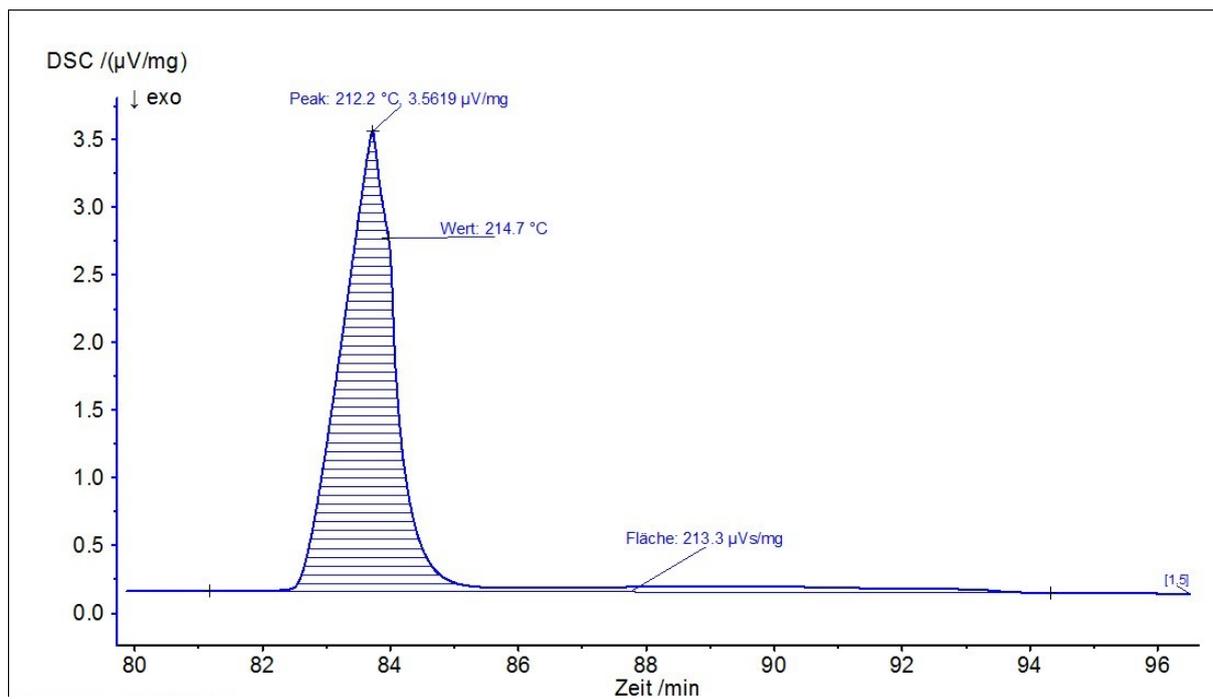


Abbildung 11.108: X1-Probe_10K_2.auf

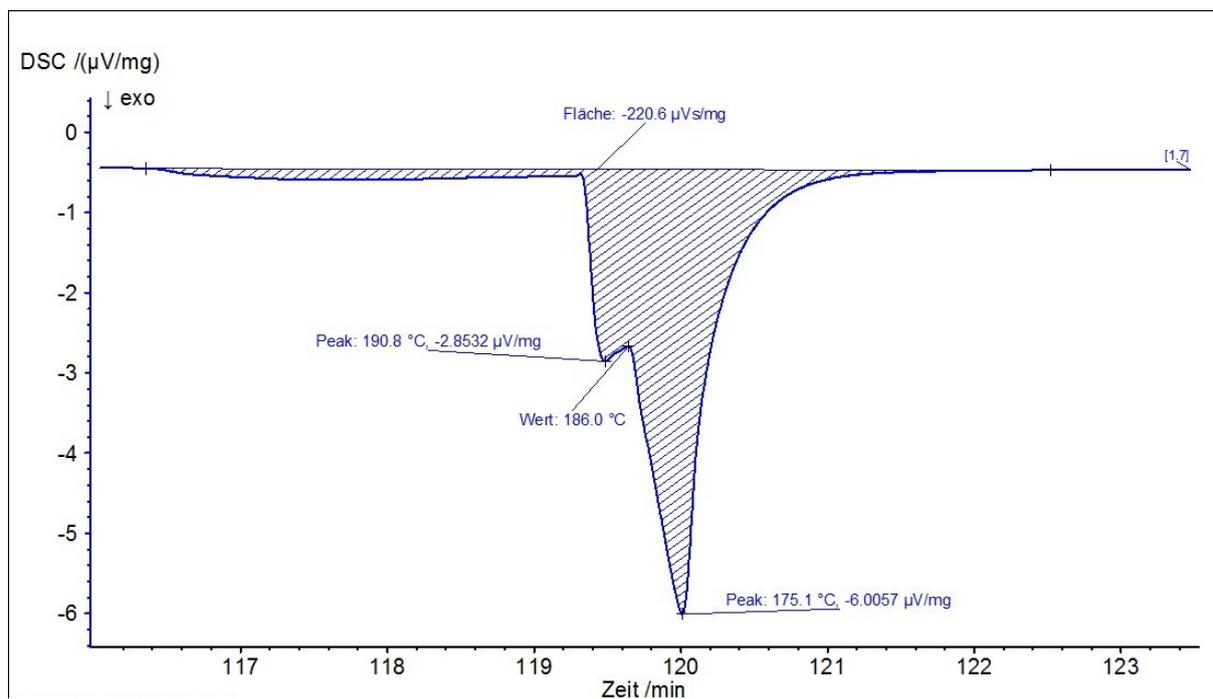


Abbildung 11.109: X1-Probe_10K_2.ab

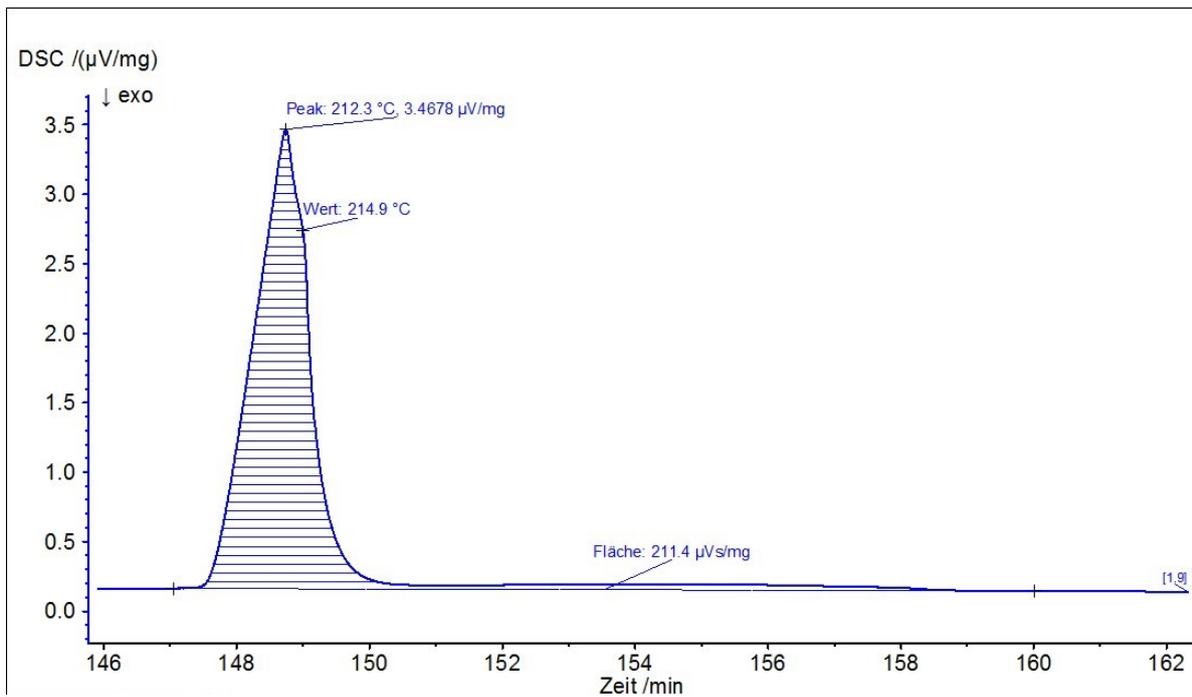


Abbildung 11.110: X1-Probe_10K_3.auf

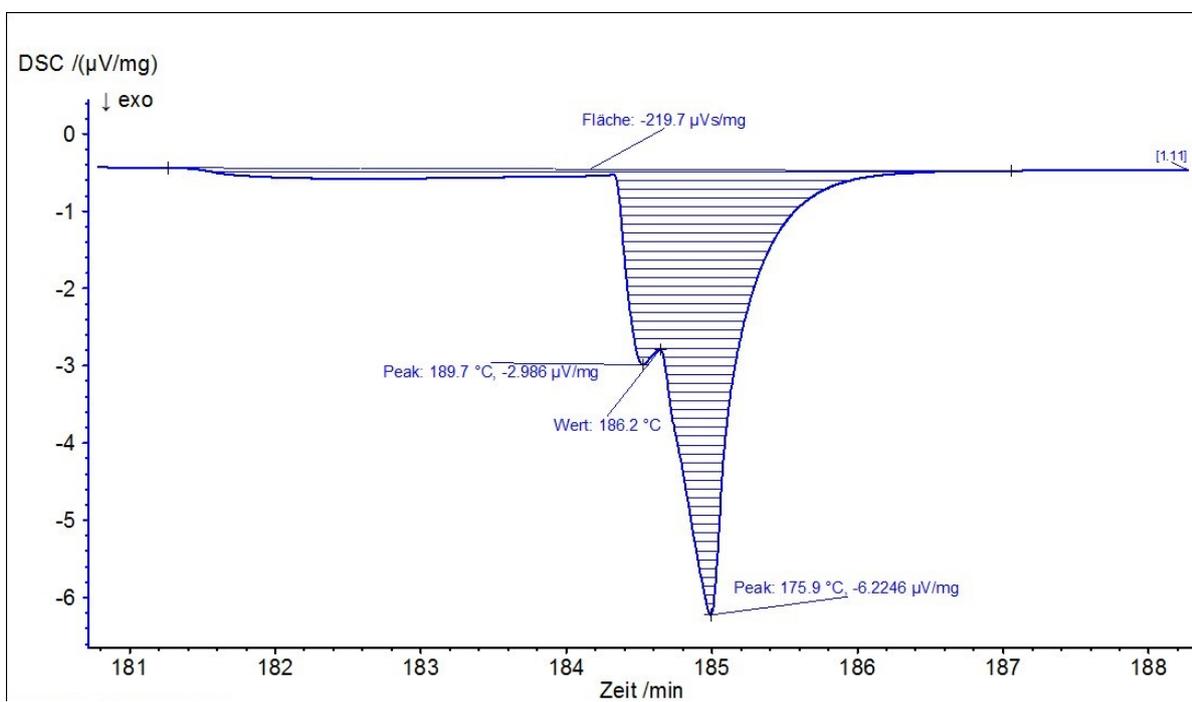


Abbildung 11.111: X1-Probe_10K_3.ab

11.3 Massenverluste der Proben

Die folgenden Tabellen 11.1 und 11.2 listen den Gewichtsverlust der Proben bei den jeweiligen Aufheizraten auf.

Tabelle 11.1: Massenverlust der Proben DZ-Proben

Probennummer	Δm [mg] bei 10K/min	Δm [mg] bei 7,5K/min	Δm [mg] bei 5K/min
DZ1	0,01	0,0	-0,01
DZ2	0,02	0,01	0,02
DZ3	1,9	0,01	0,03
DZ4	0,02	0,02	0,06
DZ5	-0,01	0,0	0,02

Bei der Probe mit der Bezeichnung DZ3 ist nach dem Versuch mit der Aufheizrate von 10 K/min ein kleiner Teil der Probe abgebrochen, dadurch ist dieser große Massenverlust erklärbar.

Tabelle 11.2: Massenverlust der Proben DB-Proben

Probennummer	Δm [mg] bei 10K/min	Δm [mg] bei 7,5K/min	Δm [mg] bei 5K/min
X1	0,0	0,09	0,02
DB	0,02	0,0	0,0
DB4	0,01	0,03	0,0

11.4 Schliffbilder der metallographischen Untersuchungen

Die Abbildungen 11.112-11.115 zeigen weitere Schliffbilder unterschiedlichster Proben und verschiedensten Vergrößerungen. Bei den Bildern handelt es sich sowohl um die Sn-Mg-Zn- als auch über die Sn-Mg-Bi-Legierung.

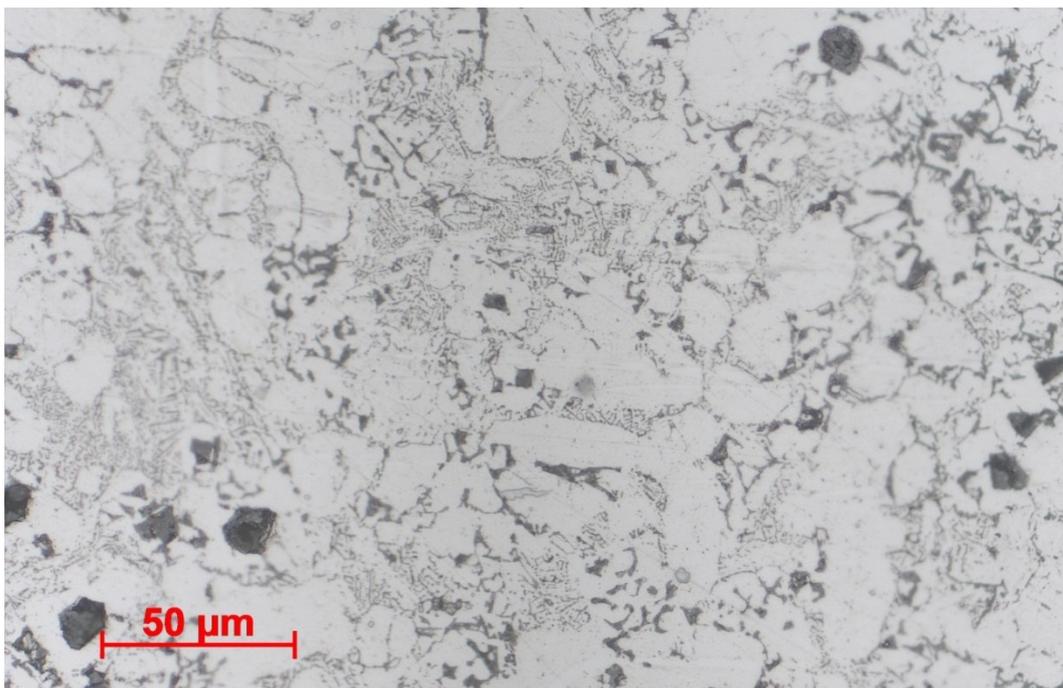


Abbildung 11.112: DZ1-Probe vor dem DSC-Versuch (10K/min) bei einer 50-fachen Vergrößerung

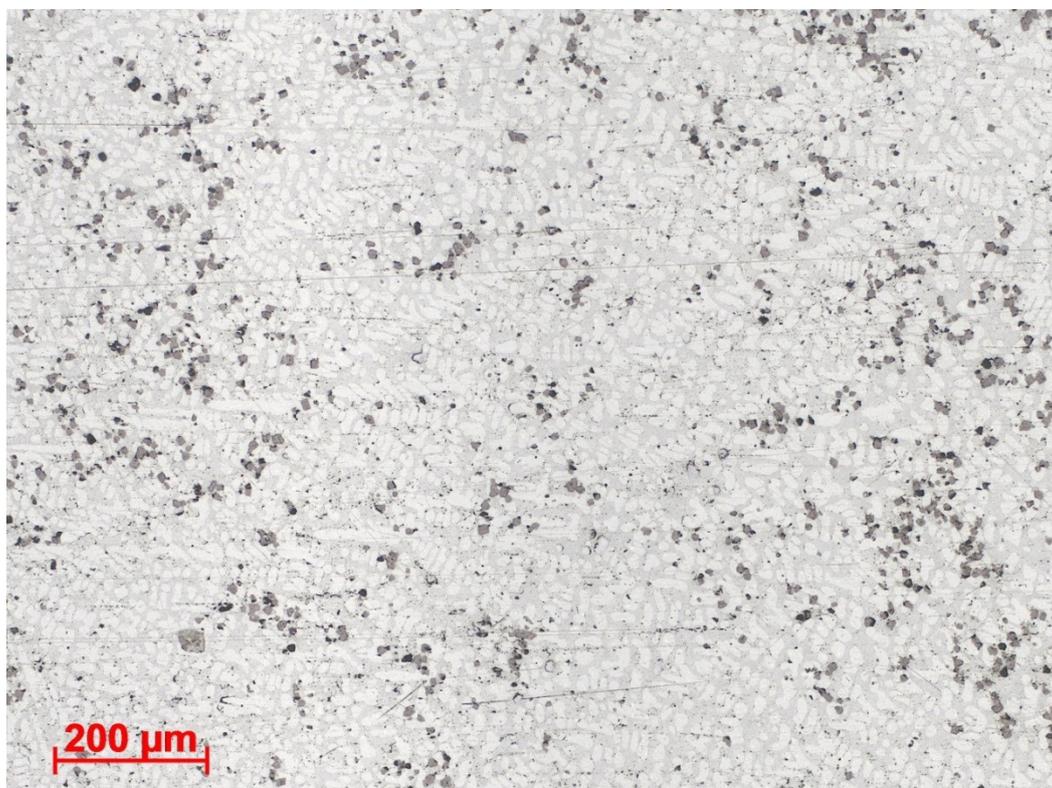


Abbildung 11.113: DB-Probe vor dem DSC-Versuch (10K/min) bei einer 10-fachen Vergrößerung

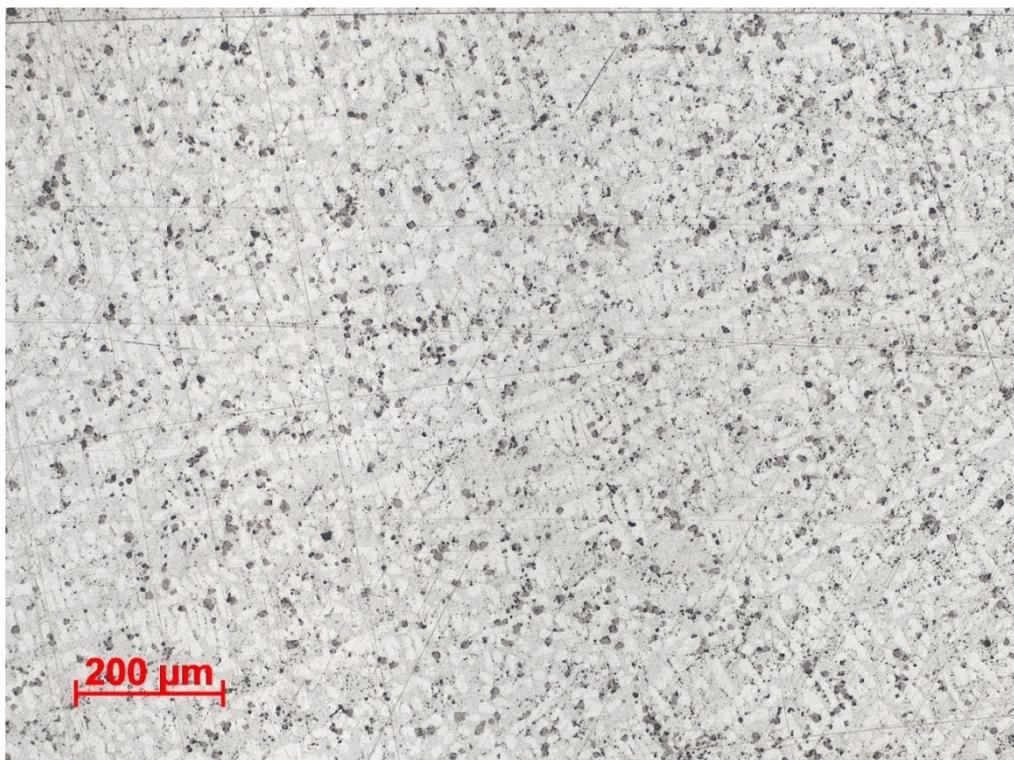


Abbildung 11.114: DB4-Probe vor dem DSC-Versuch (10K/min) bei einer 10-fachen Vergrößerung

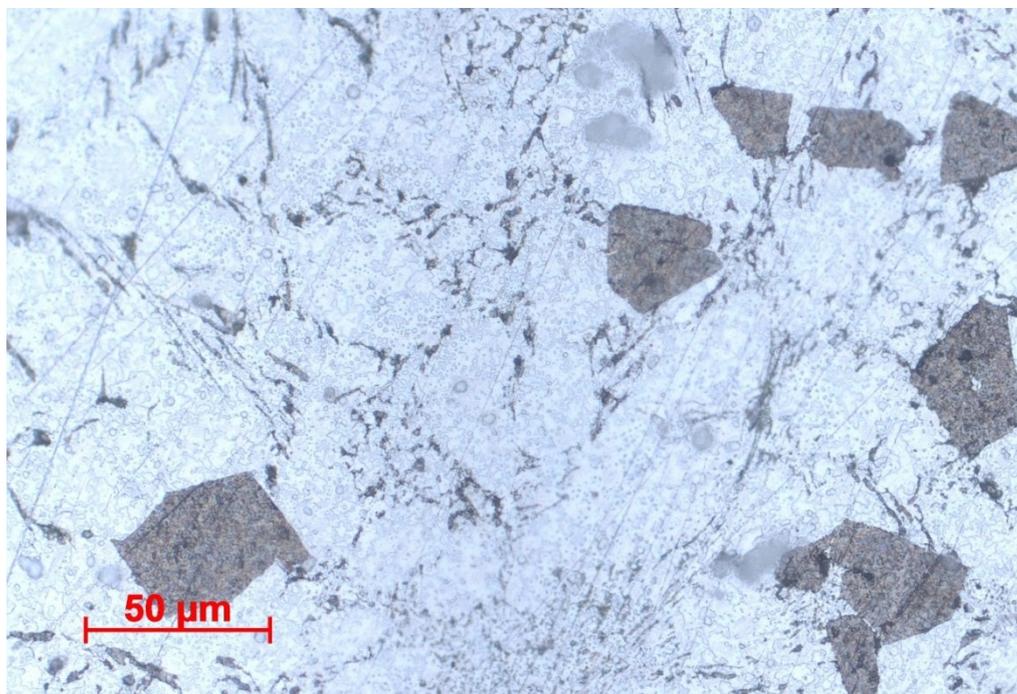


Abbildung 11.115: X1-Probe vor dem DSC-Versuch (10K/min) bei einer 50-fachen Vergrößerung