

Funkenerosion an Zündkerzenelektroden

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades des
DOKTORS DER INGENIEURWISSENSCHAFTEN
der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät III
Chemie, Pharmazie, Bio- und Werkstoffwissenschaften
der Universität des Saarlandes

von

JOCHEN RAGER

Saarbrücken/Stuttgart
2006

Tag der Einreichung: 14.12.2005

Tag des Kolloquiums: 16.06.2006

Dekan: Prof. Dr. Kaspar Hegetschweiler

Berichterstatter: Prof. Dr. Frank Mücklich
Prof. Dr. Horst Vehoff
Prof. Dr. Gerhard Schneider

In Gedenken an meinen Opa Alfons.

*Die Neugier steht immer an erster Stelle
eines Problems, das gelöst werden will.
(Galileo Galilei)*

Vorwort

Die vorliegende Dissertation berichtet über wissenschaftliche Untersuchungen zur Funkenerosion von Zündkerzenelektroden, die im Zeitraum zwischen dem 05.05.2003 und dem 30.11.2005 in der Zentralen Forschung und Vorentwicklung der Robert Bosch GmbH in Gerlingen und am Institut für Funktionswerkstoffe der Universität des Saarlandes durchgeführt wurden.

Teile der Arbeit wurden vorab veröffentlicht bei:

- J. Rager, A. Flaig, G. Schneider, T. Kaiser, F. Soldera, F. Mücklich, *Oxidation Damage of Spark Plug Electrodes*, Advanced Engineering Materials **7** (2005) 633
- J. Rager, A. Nagel, M. Schwenger, A. Flaig, G. Schneider, F. Mücklich, *Platinum Ceramic Composites as New Electrode Materials: Fabrication, Sintering, Microstructure and Properties*, Advanced Engineering Materials **8** (2006) 81
- J. Rager, J. Böhm, A. Flaig, T. Kaiser, *Design and Materials for Long-Life Spark Plugs*, Proceedings of the SAE World Congress 2006, Detroit, New SI Engine and Component Design, Paper-No. 2006-01-0617
- J. Rager, K. Czerwinski, L.-U. Menken, A. Flaig, T. Kaiser, J. Böhm, *Verschleißbeständiger Elektrodenwerkstoff auf Platin-Basis mit oxidischen Dispersoiden*, eingereichtes Patent beim deutschen Patentamt München (2005) R311595

Diese Arbeit konnte nicht ohne die Unterstützung zahlreicher Personen entstehen, bei denen ich mich an dieser Stelle recht herzlich bedanken möchte.

Mein besonderer Dank gilt Herrn PROF. DR. FRANK MÜCKLICH für das mir entgegengebrachte Vertrauen, seine Betreuung und die Möglichkeit, Teile dieser Arbeit an seinem Institut durchführen zu können. Herrn PROF. DR. HORST VEHOFF danke ich für die freundliche Übernahme des weiteren Gutachtens zu meiner Arbeit.

Der Robert Bosch GmbH danke ich für die Finanzierung der Arbeit. Hierbei möchte ich im speziellen meinen Dank aussprechen an: Herrn DR. ALEXANDER FLAIG für seine Betreuung, Unterstützung und wertvollen Ratschläge, die mir ermöglichten den Überblick und die Ruhe zu bewahren, Herrn DR. THOMAS GRAU für seine stete Diskussionsbereitschaft, den Herren DR. ROLF SPEICHER, DIPL.-ING. KLAUS CZERWINSKI, DR. THOMAS KAISER, DR. JOCHEN BÖHM,

DR. KLAUS HRASTNIK und DIPL.-ING. MANFRED VOGEL für ihre konstruktiven Beiträge und Hilfestellungen, die maßgeblich zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben. Weiterhin danke ich Herrn DIPL.-ING. LARS-UWE MENKEN, der mir bei der Planung des Prüfstandes, sowie bei experimentellen Fragestellungen stets zur Seite stand. Für die Unterstützung beim Bau des Prüfstandes und anderer Apparaturen danke ich Herrn UWE PRANG, sowie seinem gesamten Werkstattteam. Mein weiterer Dank gilt Herrn DIPL.-ING. TORSTEN REINHARDT, Herrn DIPL.-ING. STEFAN HINDERBERGER, den Damen der Metallographie, allen voran Frau DIPL.-ING. IRMGARD MANN, und den Diplomanden und Praktikanten Herrn WENJING LIU, Frau LAURE THOMAS und Herrn CARSTEN GACHOT sowie allen Kollegen, die mich in irgendeiner Weise unterstützt haben.

Weiterhin möchte ich mich bei den Mitarbeitern des Instituts für Funktionswerkstoffe bedanken. Insbesondere bei den Herren DR. FLAVIO SOLDERA, DIPL.-ING. NICOLAS JEANVOINE, ARIEL FAUNDEZ und DR. CHRISTIAN HOLZAPFEL für die Diskussionen, Anregungen und Beiträge zu dieser Arbeit.

Abschließend auch Dank an Herrn DR. ALWIN NAGEL und Herrn DIPL.-ING. MARKUS SCHWENGER vom Steinbeis Transferzentrum in Aalen für die Unterstützung bei der Herstellung der Platinverbunde.

Stuttgart, im Juni 2006

Jochen Rager

Inhaltsverzeichnis

Kapitel 1	Einleitung	1
Kapitel 2	Theoretische Grundlagen	3
2.1.	PLASMAPHYSIKALISCHE GRUNDLAGEN DES ZÜNDFUNKENS.....	3
2.1.1.	Der Durchbruch.....	4
2.1.1.1.	Der Generationenmechanismus	5
2.1.1.2.	Das Streamermodell	6
2.1.1.3.	Das Paschen-Gesetz	8
2.1.2.	Der Übergang zur instationären Bogenentladung	9
2.1.3.	Nachentladungsphase.....	10
2.1.3.1.	Die Randschicht der Kathode.....	11
2.1.3.2.	Die Bogenentladung	12
2.1.3.3.	Die Glimmentladung.....	13
2.2.	ENERGIE DES ZÜNDFUNKENS	13
2.2.1.	Energiebilanz des Plasmas	13
2.2.2.	Energiebilanz an der Kathodenoberfläche.....	15
2.3.	FUNKENEROSION	17
2.3.1.	Das Particle-Ejection-Modell	17
2.3.2.	Erosion durch Verdampfung	18
2.3.3.	Erosion durch Sputtern.....	19
2.3.4.	Erosion durch Entfernen einer Oxidschicht	20
2.3.5.	Funkenerosion bei Zündkerzenelektroden	20
2.4.	DIE ZÜNDKERZE	21
2.5.	ELEKTRODENMATERIALIEN	23
2.5.1.	Nickellegierungen.....	23
2.5.2.	Edelmetalllegierungen	23
2.6.	OXIDATIONSEIGENSCHAFTEN DER ELEKTRODENMATERIALIEN	25
2.6.1.	Oxidation von Nickel	25
2.6.2.	Oxidation der Edelmetalle.....	25

Kapitel 3 Verschleißprüfung.....31

3.1. ANSÄTZE IN DER LITERATUR	31
3.2. VERSCHLEIßERZEUGUNG.....	32
3.2.1. Prinzip der Funkenerzeugung.....	32
3.2.2. Das Zündsystem.....	33
3.2.3. Dauerlaufprüfstand.....	35
3.2.4. Einzelkammer.....	38
3.3. VERSCHLEIßMESSUNG.....	39
3.3.1. Weißlichtinterferometrie.....	39
3.3.2. Profilüberlagerungsmethode	40
3.4. STATISTISCHE BETRACHTUNG.....	41
3.4.1. Reproduzierbarkeit des Dauerlaufprüfstandes	41
3.4.2. Fehlerabschätzung Profilüberlagerungsmethode	42
3.4.3. Ermittlung der Messfähigkeit.....	44
3.4.4. Bewertung des Prüfverfahrens.....	44
3.5. WEITERE CHARAKTERISIERUNGSMETHODEN.....	44
3.5.1. Mikroskopie	44
3.5.2. Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS/ESCA)	45

Kapitel 4 Mechanismen der Funkenerosion47

4.1. EINFLUSS DER TEMPERATUR UND DER ATMOSPHERE	48
4.2. EINFLUSS DES ELEKTRODENABSTANDS	52
4.3. EINFLUSS DES ELEKTRODENDURCHMESSERS.....	54
4.4. EINFLUSS DES DRUCKS.....	55
4.5. EINFLUSS DES SAUERSTOFFPARTIALDRUCKS	59
4.6. EINZELBEFUNKUNG VON VOROXIDIERTEM NICKEL.....	60
4.7. KUGELBILDUNG AUF EDELMETALLELEKTRODEN	62
4.8. DISKUSSION – ABLEITUNG EINES NEUEN EROSIONSMODELLS.....	68
4.8.1. Diskussion der Erosionsmechanismen aus der Literatur	68
4.8.2. Modellansätze zur Beschreibung der Erosion.....	70
4.8.3. Berechnung des oxidativen Materialverlustes.....	71
4.8.3.1. Materialverlust durch Oxidation auf der Elektrodenoberfläche.....	72
4.8.3.2. Materialverlust durch Oxidation im Funkenfußpunkt.....	74
4.8.4. Erosion durch Oxidation: Ein neues Erosionsmodell.....	78
4.8.5. Fazit.....	82
4.9. DISKUSSION – EROSION VON NICKEL.....	84
4.9.1. Einfluss der Zündspannung.....	84
4.9.2. Einfluss des Durchmessers.....	86
4.9.3. Einfluss des Atmosphärendrucks.....	87
4.9.4. Einfluss des Sauerstoffpartialdrucks	88

4.10. DISKUSSION – EROSION VON PLATIN.....	89
4.10.1. Einfluss der Zündspannung.....	89
4.10.2. Modellierung des Rückprallmechanismus.....	91
4.10.3. Einfluss des Durchmessers.....	94
4.10.4. Einfluss des Drucks.....	95
4.10.5. Einfluss des Sauerstoffpartialdrucks	99
4.11. DISKUSSION – KUGELBILDUNG.....	101
4.12. ZUSAMMENFASSUNG.....	103

Kapitel 5 Erosion von Platin-Verbundwerkstoffen107

5.1. ANSÄTZE IN DER LITERATUR.....	107
5.2. PROBENHERSTELLUNG- UND CHARAKTERISIERUNG.....	108
5.2.1. Auswahl der Oxide	108
5.2.2. Pulveraufbereitung.....	109
5.2.3. Sinterverhalten und Gefügecharakterisierung	109
5.3. VERSCHLEIBCHARAKTERISIERUNG	112
5.3.1. Dauerlaufuntersuchungen.....	112
5.3.2. Einzelbefunkung - Charakterisierung der Krater.....	116
5.3.3. Emissionsspektroskopie.....	121
5.3.4. Analyse der Elektrodenoberfläche mit XPS	122
5.4. DISKUSSION – ABLEITUNG EINES EROSIONSMODELLS.....	123
5.4.1. Ausschluss verschiedener Ansätze	124
5.4.2. Kraterdurchmesser.....	124
5.4.3. Emissionsspektroskopie.....	127
5.4.4. Benetzungsverhalten.....	128
5.4.5. Die Rolle der Bildungsenthalpie	131
5.4.6. Spaltung der Metall-Sauerstoff-Bindung.....	132
5.4.7. Verschleißverhalten von Pt/ZrO ₂	133
5.4.8. Erosionsbeständigkeit von Pt/MgO.....	135
5.4.9. Zusammenfassung	135

Kapitel 6 Zusammenfassung.....137

Anhang140

A. DATENSAMMLUNG.....	140
B. BERECHNUNG DES VERSCHLEIBVOLUMENS VON NICKEL.....	141
C. TEMPERATURVERLAUF IN EINER KUGEL	141

Literatur143

Kurzfassung

Die Lebensdauer einer Zündkerze wird durch die Aufweitung des Elektrodenabstands als Folge des Materialabtrags an den Elektroden begrenzt. Das Wissen über die Mechanismen der Erosion an Elektrodenmaterialien ist für die Entwicklung erosionsbeständiger Werkstoffe von großem Interesse. Es ist äußerst wichtig, jene Parameter zu kennen, welche das Erosionsverhalten eines Materials maßgeblich bestimmen.

In dieser Arbeit wird eine zuverlässige und reproduzierbare Prüfmethode vorgestellt, die es erlaubt, Verschleiß unter definierten Bedingungen zu erzeugen und zu charakterisieren und die es ermöglicht, Einflussparameter gezielt zu verändern.

In Dauerlaufexperimenten wurde das Erosionsverhalten von reinem Nickel und Platin in Abhängigkeit der Elektrodentemperatur, des Gases, des Elektrodenabstandes und -durchmessers, sowie des Umgebungs- und Sauerstoffpartialdrucks untersucht. Es wurde gezeigt, dass Erosion unter Stickstoff für alle Materialien zu vernachlässigen ist. Damit werden alle Mechanismen in der Literatur zur Erklärung des Materialabtrags von Zündkerzenelektroden widerlegt. Auf der Grundlage dieser Beobachtung und der Variation der erwähnten Parameter wurde ein neues Verschleißmodell abgeleitet. Dieses basiert auf der Oxidation des Elektrodenmaterials und beschreibt die Erosion an Nickel und Platin unabhängig voneinander. Bei Nickel wird der Elektrodenverschleiß durch die Entfernung einer Oxidschicht durch den Funken verursacht. Im Falle von Platin ereignet sich der Materialabtrag aufgrund der plasmaunterstützten Bildung und anschließenden Verdampfung flüchtiger Oxide im Funkenfußpunkt.

Davon ausgehend wurde ein neuer Verbundwerkstoff entwickelt, dessen Verschleißbeständigkeit über der des reinen Platins liegt. Um die Oxidationsbeständigkeit des Verbundes zu erhöhen, wurden oxidationsresistente Metalloxidteilchen in eine Platinmatrix eingebracht. Die Oxidationsbeständigkeit des Verbundes wird jedoch durch eine unerwünschte Nebenreaktion herabgesetzt, der Abspaltung von Sauerstoff von den Metalloxiden, welche die Oxidation des Matrixmetalls sehr effektiv unterstützt. Durch Verwendung stabiler Metalloxide, gekennzeichnet durch eine hohe negative freie Bildungsenthalpie, kann diese Reaktion jedoch unterdrückt werden.

Abstract

Durability of spark plugs is mainly determined by spark gap widening, caused by electrode wear. Knowledge about the erosion mechanisms of spark plug materials is of fundamental interest for the development of materials with a high resistance against electrode erosion. It is therefore crucial to identify those parameters which significantly influence the erosion behaviour of a material.

In this work, a reliable and reproducible testing method is presented which produces and characterizes electrode wear under well-defined conditions and which is capable of altering parameters specifically.

Endurance tests were carried out to study the dependence of the wear behaviour of pure nickel and platinum on the electrode temperature, gas, electrode gap, electrode diameter, atmospheric pressure, and partial pressure of oxygen. It was shown that erosion under nitrogen is negligible, irrespective of the material. This disproves all common mechanism discussed in the literature explaining material loss of spark plug electrodes. Based on this observation and the variation of the mentioned parameters a new erosion model was deduced. This relies on an oxidation of the electrode material and describes the erosion of nickel and platinum separately. For nickel, electrode wear is caused by the removal of an oxide layer by the spark. In the case of platinum, material loss occurs due to the plasma-assisted formation and subsequent evaporation of volatile oxides in the cathode spot.

On the basis of this mechanism a new composite material was developed whose erosion resistance is superior to pure platinum. Oxidation resistant metal oxide particles were added to a platinum matrix, thus leading to a higher erosion resistance of the composite. However, this can be decreased by a side reaction, the separation of oxygen from the metal oxides, which effectively assists the oxidation of the matrix. This reaction can be suppressed by using highly stable oxides, characterized by a large negative Gibbs free energy of formation.

Symbol- und Abkürzungsverzeichnis

Symbole

a, b, c	Material- und Systemparameter	E_g	Bandlückenenergie
A	Fläche	E_{ion}	Energie eines Ions
A_E, A_S	Elektroden-/Kraterfläche	E_K	Energieeintrag in Kathode
A_K	Kugeloberfläche	E_p	primärseitige Spulenenergie
A_G	Kontaktfläche zwischen Kugel und Elektrode	E_s	Sublimationsenergie
A_1, A_2	Konstanten	E_{th}	Schwellenergie
c_b	Löcherkonzentration	f	Funkenfrequenz
C	Kapazität	F	Kraft
C_p, C_2	Kapazität vor/nach dem Abbrandwiderstand	F_R	Rückstoßkraft
C_L, C_S	Kapazität der Leitung/Spule	g	Verteilungsfunktion
C_p, c_p	molare/spezifische Wärmekapazität	G	Wahrscheinlichkeitssumme
d	Elektrodenabstand	$\Delta G_B, \Delta G_R$	freie Standardbildungs- bzw. Standardreaktionsenthalpie
d_G	Dicke des Kontaktbereichs Kugel - Elektrode	h	PLANCKSche Konstante
d_{Ox}	Dicke der Oxidschicht	h_v	Verschleißhöhe
D	Elektrorendurchmesser	i, l	Anpassungsparameter
e	Elementarladung	I	elektrischer Strom
E	elektrisches Feld	I_B, I_{iB}, I_G	Strom der stationären/ instationären Bogen-/ Glimmentladung
E_ϕ, E_R	äußeres Feld/ Raumladungsfeld	I_ϕ, I_i	Elektronen-/Ionenstrom
E_I	Energie einfallendes Atom	I_p, I_s	Strom im Primär-/ Sekundärstromkreis
E_a	Aktivierungsenergie	j	Stromdichte
E_D, E_B, E_G	elektrische Energie der Durchbruch-/Bogen-/ Glimmentladung	j_e	Elektronenstromdichte
		k	BOLTZMANN-Konstante
		k_p	parabolische Oxidationskonstante
		$k_{p,0}$	Vorfaktor

k_T	Geschwindigkeitskonstante	S_0	Vorfaktor lineare Oxidation
L	Induktivität	S_n	nuklearer Bremsquerschnitt
L_C	Induktivität der Spule	t	Zeit
L_b, L_m	latente Verdampfungs-/ Schmelzwärme	t_B	Dauer der Bogenphase
l_F, \bar{l}_F	Flugweite/mittlere Flugweite	t_F	Funkendauer
m	Masse	t_L	Ladezeit
m_e, m_i	Masse eines Elektrons/Ions	Δt	Zeit zwischen zwei Funken
M	molare Masse	T	Temperatur
M_1, M_2	molare Masse einfallender/ gesputterter Atome	T_b, T_m	Siede-/Schmelztemperatur
n_e	Elektronendichte	$T_{o,m}$	Temperaturbereich des Schmelzvorgangs
N	Gesamtanzahl an Molekülen	T_{diss}	Dissoziationstemperatur
N_a, N_{na}	Anzahl adsorbierter/nicht adsorbierter Moleküle	T_E, T_S	Temperatur Elektrode/ Funkenfußpunkt
N_c	Anzahl an Kollisionen	T_K	Temperatur Kugel
N_{ion}	Anzahl der Ionen	u	statistische Größe
N_{krit}	kritische Zahl an Elektronen	U	Spannung
N_F	Anzahl an Funken	U_B, U_{iB}, U_G	Brennspannung der stationären/instationären Bogen-/Glimmentladung
p	Druck	U_{Bat}	Batteriespannung
$p_{O_2}, p(O_2)$	Partialdruck des Sauerstoffs	U_s	Spannung im Sekundärkreis
P_e	Wahrscheinlichkeit, dass keine Adsorption stattfindet	U_K	Kathodenfallspannung
q	Ladung eines Ions	$U_{\tilde{x}}$	Durchbruchspannung
\dot{q}	Wärmeeintrag (Leistung)	v, v_0	Verdampfungsrate in Inertgas/im Vakuum
\dot{q}_{ext}	Wärmeeintrag (Leistung) des Funkens	V	Verschleißvolumen
$\dot{q}_{LV}, \dot{q}_{SL}$	Wärmeeintrag (Leistung) der Phasenumwandlung flüssig- gasförmig bzw. fest-flüssig	V_c, V_i	Verschleißvolumen der kapazitiven/induktiven Entladung
Q	Ladung	V_c^0	Bruttoverschleißvolumen der indukt. Entladung bei 1 bar
r	radiale Ortskoordinate	V_i^0	Verschleißvolumen der kapazit. Entladung bei 1 bar
r_E	Radius Elektrode	$V_K, V_T, V_{\tilde{x}}$	Kugelvolumen/Torus- volumen/Zylindervolumen
r_S	Radius Funkenfußpunkt	V'_c	Steigung der Verschleiß- Zündspannungskurve
$r_{E,min}$	Radius der Elektrode mit minimalem Messfehler	$\bar{V}_T, \bar{V}_{T,max}$	mittleres/maximales Torusvolumen
r_K	Radius Kugel	W_a	Adhäsionsarbeit
R	allgemeine Gaskonstante	x, y	Variablen
R	Widerstand	Δx	Messungenauigkeit
R_A	Abbrandwiderstand	Y	Sputterausbeute
R_{KS}, R_L	Widerstand Kerzenstecker/ Leitung	\tilde{x}	Raumkoordinate
R_p	Widerstand Primärkreis		
s	Konstante		
S	Oxidationsrate		

Φ	STEFAN-BOLTZMANN-Konstante	λ	mittlere freie Weglänge
α, α_E	Ionisierungskoeffizient/ effektiver Ionisierungskoeffizient	ξ	Absorptionskoeffizient
β	Adsorptionswahrscheinlichkeit	ρ	Dichte
γ	Rückwirkungskoeffizient	σ	Oberflächenspannung
δ	reziproke Flugweite	τ	Zeitkonstante
ε	Emissionskoeffizient	φ	Austrittsarbeit
ε_0	elektrische Feldkonstante	κ	Wärmeleitfähigkeit
ζ	Konstante	ψ	Wärmeübergangskoeffizient
η	Wirkungsgrad	ω	Rotationswinkel (Profilüberlagerung)
η_B	Wirkungsgrad der Bogenentladung	x_B	Anteil der Bogenentladung
		x_{ox}	Anteil oxidierender Ionen

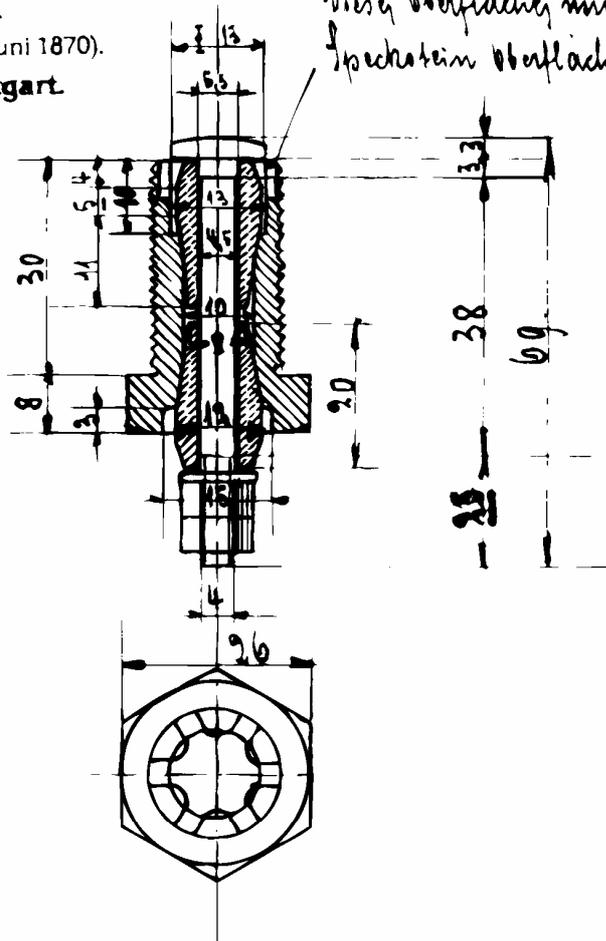
Abkürzungen

BET	Methode zur Messung der spezifischen Oberfläche nach Brunauer, Emmett und Teller	LB	Leitungsband
CCD	Charge-coupled device	LKW	Lastkraftwagen
EBS	Rückstreuungselektronenbeugung	MFC	Mass Flow Controller
EDX	Energy-dispersive X-ray Analysis	MMC	Metal Matrix Composite
EM	Edelmetalle	MSA	Measurement Systems Analysis
ESCA	Elektronische Spektroskopie zur chemischen Analyse	NIST	National Institute for Standards and Technology
FIB	Focused Ion Beam	REM	Rasterelektronenmikroskop
FS	Funkenstrecke	TTL	Transistor-Transistor-Logik
GRR	Wiederhol- und Vergleichspräzision	VB	Valenzband
GSK	Glühstiftkerze	WLI	Weißlichtinterferometer
IGBT	Insulated Gate Bipolar Transistor	XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy
ISO	International Organization for Standardization		
LC	Liquid Crystal		

Diese Zeichnung darf weder copirt,
 noch dritten Personen mitgeteilt, noch
 anderweitig benutzt werden.
 (§ 43 des Gesetzes vom 11. Juni 1870).

Robert Bosch, Stuttgart.

*Diese Oberfläche muss mit der
 Speckstein Oberfläche eben sein.*



**Robert Bosch
 Stuttgart.**

Z.No. 359

Besteller t: F

Zeichnung t: 359

Zündkerze für 18 mm Gew.

Maßstab = 1:1

Stuttgart 5. Okt. 02
Langes

Bild 1.1: Zeichnung einer Zündkerze aus dem Jahr 1902.

Kapitel 1

Einleitung

Seit der Erfindung der Zündkerze durch Robert Bosch im Jahre 1902 (Bild 1.1) hat sich an ihrem Prinzip wenig geändert. Seither hat sie jedoch eine kontinuierliche Entwicklung durchlaufen. Betrug das Wechselintervall in den ersten Jahren kaum mehr als 1.000 km [1], so ermöglichen heutzutage Nickelbasis-Superlegierungen eine Laufleistung von 60.000 km, Edelmetalle sogar mehr als 100.000 km. Dies ist vor allem auf eine stetige Verbesserung der Verschleißbeständigkeit der Elektrodenmaterialien zurückzuführen.

Im Motorbetrieb verschleifen die Elektroden der Zündkerze infolge Erosion durch den Funkenstrom und Korrosion durch die heißen Gase im Brennraum [1]. Die Erosion wird durch die Wechselwirkung des Funkenplasmas mit der Elektrodenoberfläche hervorgerufen. In diesem Zusammenhang spricht man von Funkenerosion.

Die Kenntnis und das Verständnis der dabei ablaufenden Prozesse sind für die Entwicklung erosionsbeständiger Werkstoffe für Zündkerzenelektroden von großer Wichtigkeit. Die in der Literatur postulierten Erosionsmechanismen werden im Hinblick ihrer Bedeutung für den Elektrodenverschleiß sehr unterschiedlich bewertet. Es ist daher fundamental, diejenigen Materialparameter zu kennen, die die Erosion maßgeblich beeinflussen.

Ziel dieser Arbeit ist daher, über die Bewertung der bestehenden Erosionsmechanismen, die wichtigsten Materialeigenschaften zu identifizieren. Hierzu ist der Aufbau einer reproduzierbaren Labor-Prüftechnik unerlässlich, die es erlaubt, Einflussparameter gezielt zu verändern. Dadurch können zusätzliche Informationen über den Mechanismus gewonnen werden, die über anwendungsnahe Tests, z.B. Motordauerläufe, nicht zugänglich wären (z.B. Veränderung des Umgebungsdrucks, Temperatur, Atmosphäre).

Unter Einbeziehung dieser Erkenntnisse soll ein neuer Elektrodenwerkstoff entwickelt werden. Ziel ist, die Verschleißbeständigkeit von Platin, welches zurzeit das Optimum der Werkstoffentwicklung darstellt, zu übertreffen, um noch längere Wechselintervalle zu ermöglichen.

In *Kapitel 2* werden die zum Verständnis notwendigen physikalischen Grundlagen der Funkenentladung, die Wechselwirkung mit der Elektrodenoberfläche und die wichtigsten Modelle zur Beschreibung der Funkenerosion besprochen.

Kapitel 3 stellt die Methodik der Verschleißprüfung dar. Diese lässt sich in die beiden Bereiche Verschleißerzeugung und Verschleißmessung gliedern. Hierbei werden das Prinzip der Funkenerzeugung und der Aufbau der verwendeten Prüfstände beschrieben, sowie die Methoden zur Quantifizierung des Erosionsvolumens vorgestellt. Über eine statistische Betrachtung wird die Genauigkeit und Reproduzierbarkeit des gesamten Prüfablaufs bewertet. Abschließend werden weitere verwendete Charakterisierungsmethoden in Kürze beschrieben.

In *Kapitel 4* wird die Erosion von Nickel und Platin in Abhängigkeit unterschiedlicher Einflussparameter (Gasatmosphäre, Temperatur, Elektrodenabstand, Elektrodendurchmesser, Atmosphärendruck, Sauerstoffgehalt der Atmosphäre) untersucht. Zunächst werden die aus der Literatur bekannten Erosionsmodelle hinsichtlich ihrer Fähigkeit, die unter verschiedenen Gasatmosphären gemessenen Verschleißvolumina zu erklären, bewertet. Dabei wird ein neues Erosionsmodell abgeleitet, welches durch die Variation der oben genannten Parameter evaluiert und verfeinert wird.

Kapitel 5 widmet sich der Entwicklung eines neuen Verbundwerkstoffes auf Platinbasis. Hierbei werden zunächst die pulvermetallurgische Herstellungsrouten und deren Charakterisierung an vier Systemen beschrieben. In einem zweiten Teil wird die Verschleißbeständigkeit mit Hilfe diverser Methoden charakterisiert. Zuletzt werden die Ergebnisse auf eine theoretische Basis gestellt, indem ein auf diese Werkstoffklasse erweitertes Erosionsmodell abgeleitet wird.

Kapitel 6 fasst die wesentlichen Ergebnisse im Hinblick auf die Zielsetzung schließlich zusammen.

Kapitel 2

Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel werden die wichtigsten theoretischen Grundlagen dargestellt, die für das Verständnis des Zündfunken und der Funkenerosion benötigt werden. Hierbei wird auf die plasmaphysikalischen Grundlagen des Funkens und dessen Wechselwirkung mit der Elektrodenoberfläche eingegangen. Weiterhin werden die wichtigsten Literaturmodelle zur Beschreibung der Funkenerosion, sowie der Aufbau der Zündkerze und die verwendeten Elektrodenmaterialien beschrieben. Abschließend werden Mechanismen der Oxidation von Nickel und der Edelmetalle erläutert.

2.1. Plasmaphysikalische Grundlagen des Zündfunken

Während der Funkenentladung finden unterschiedlichste physikalische Prozesse statt, die alle dafür Sorge tragen, dass eine ausreichende Zahl an Ladungsträgern zur Aufrechterhaltung des Funkens bereitgestellt wird. Diese Prozesse sind von den Eigenschaften des Zündsystems und den Bedingungen im Elektrodenzwischenraum abhängig und bestimmen die Phasen des Zündfunken [2-6] (Bild 2.1).

Der Zündfunke wird durch eine sehr kurze erste Phase – den *Durchbruch* – eingeleitet. In dieser Zeit entsteht durch Elektronenmultiplikation ein leitfähiges Plasma im Elektrodenzwischenraum. Die zwischen den Elektroden angelegte Spannung U (mehrere kV) bricht auf kleine Werte ($<100V$) zusammen. In dieser Phase werden die kapazitiven und induktiven Komponenten der Zündkerze teilweise entladen. Es schließt sich eine zweite Phase – die *instationäre Bogenentladung* – an, die etwa eine Mikrosekunde andauert. Während dieser Zeit werden die in der Zündkerze gespeicherte Restenergie und die Kapazitäten der Hochspannungskabel und der Zündspule entladen. Die dritte und letzte Phase ist die *Nachentladungsphase*. Diese dauert einige Millisekunden an und wird von der in der Zündspule gespeicherten Energie gespeist. In der Nachentladungsphase tritt immer eine *Glimmentladung* auf. Bei hohen Drücken und hohen Funkenströmen ($\sim 100\text{ mA}$), wie sie zu Beginn der Nachentladungsphase vorherrschen, kann jedoch der

Glimmentladung eine stationäre *Bogenentladung* vorangehen. Sobald die Bedingungen für eine Entladung nicht mehr gegeben sind, bricht der Funke ab und die Spannung schwingt gedämpft aus.

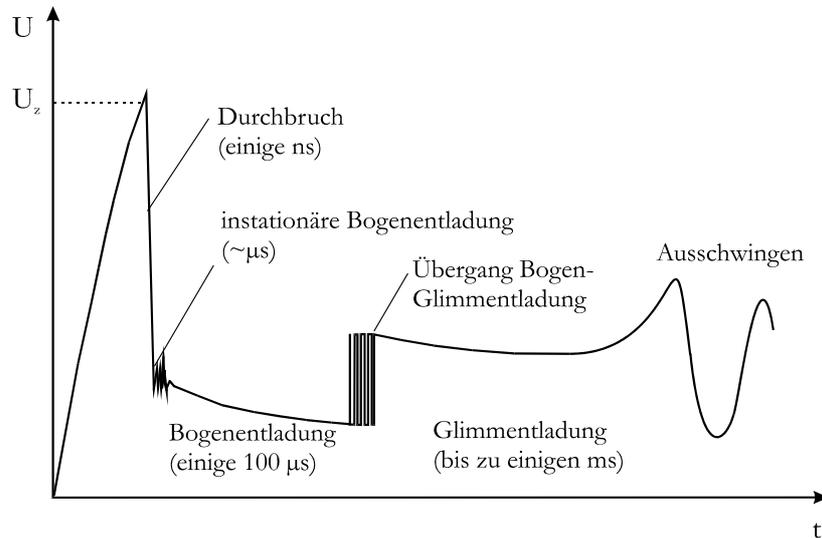


Bild 2.1 Schematische Darstellung des Spannungsverlaufs eines Zündfunken. Nach dem Durchbruch der Entladungsstrecke schließt sich zuerst eine instationäre Bogenentladung an. Dieser folgt die Nachentladungsphase, die aus einer Bogen- und einer Glimmentladung besteht.

In den folgenden Abschnitten wird genauer auf die physikalischen Grundlagen der einzelnen Funkenphasen eingegangen.

2.1.1. Der Durchbruch

Das Gasvolumen zwischen zwei Elektroden stellt einen nahezu perfekten Isolator dar. Legt man nun eine Spannung an, so beginnen freie Elektronen unter dem Einfluss des elektrischen Feldes zu driften. MALY et al. [7] zeigten, dass durch ionisierende Höhenstrahlung Elektronen aus ihren Bindungen gelöst werden. Andere Mechanismen wie Feldemission, etc. konnten ausgeschlossen werden. Ist die im elektrischen Feld aufgenommene kinetische Energie der Elektronen größer als die Ionisierungsenergie der Gasmoleküle, so können über ionisierende Stöße weitere Elektronen erzeugt werden. Aufgrund des Impulserhaltungssatzes verliert das leichte Elektron bei Stößen mit schweren Gasmolekülen kaum Energie, so dass diese akkumuliert werden kann. Die entstandenen Elektronen nehmen im elektrischen Feld wiederum Energie auf und ionisieren durch Stöße neue Atome. Folglich wächst die Zahl der Ladungsträger lawinenartig an. Da alle entstandenen Elektronen an der Anode abgegriffen werden, würde der Prozess ohne zusätzliche Ionisationsvorgänge zum Erliegen kommen. Es müssen genügend neue Startelektronen nahe der Kathode für Folgelawinen erzeugt werden. Positive Ionen können beim Auftreffen auf die Kathode durch Stoßionisation neue Elektronen freisetzen. Weiterhin entstehen bei Rekombinationsvorgängen Photonen, die ebenfalls Elektronen auslösen können. Hierzu haben sich zwei Modellvorstellungen entwickelt: der Generationenmechanismus nach TOWNSEND [8, 9] (siehe

Abschnitt 2.1.1.1) und das Streamermodell von LOEB, MEEK und RAETHER [10-12] (siehe Abschnitt 2.1.1.2).

Solange durch Ionisationsvorgänge weniger neue Startelektronen entstehen als zur Aufrechterhaltung benötigt werden, spricht man von der *Vordurchbruchphase*. Wird die Spannung weiter erhöht und werden ausreichend Sekundärelektronen erzeugt, so bildet sich ein dünner ($\varnothing < 50 \mu\text{m}$) hochleitender Kanal aus, in dem Ströme über 100 A fließen können [2]. Die Elektronendichte erreicht Werte von $n_e \sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Die Temperatur im Plasma beträgt bis zu 60.000 K, wodurch der Innendruck des Plasmakanals auf mehrere 100 bar ansteigt. Daraus resultiert eine Schockwelle mit Geschwindigkeiten von bis zu 4.000 m/s, die mit einer Ausdehnung des Plasmas verbunden ist. Trotz der hohen Temperaturen wird die zugeführte elektrische Energie nur zu einem kleinen Teil als thermische Energie ins Plasma eingebracht. Diese ist zunächst vorwiegend in potentieller Form gespeichert (Ionisation, Dissoziation, Anregung) und wird im Laufe der Zeit in Wärme umgewandelt, wodurch die Abkühlung des Plasmas verlangsamt wird. Die Kathode bleibt während des Durchbruchs kalt, da die Prozesse sehr schnell ablaufen und keine Wärme über Wärmeleitung vom Plasma auf die Kathode übertragen werden kann [4]. Der Durchbruch ist beendet, wenn die Spannung auf 10% der Durchbruchspannung U_x gefallen ist.

2.1.1.1. Der Generationenmechanismus

TOWNSEND [8, 9] formulierte ein mathematisches Modell, welches die Vorgänge bei der Entstehung einer Elektronenlawine beschreibt. Daraus leitet sich ein Kriterium für die Bildung einer selbständigen Entladung ab:

$$\gamma \cdot (e^{\alpha d} - 1) \geq 1 \quad (2.1)$$

wobei d der Elektrodenabstand und α die Ionisierungszahl ist, welche angibt wie viele Elektronen von einem Elektron pro Längeneinheit neu erzeugt werden. Der Rückwirkungskoeffizient γ gibt die Zahl der Elektronen an, die pro Rückwirkungsereignis erzeugt werden. Dabei werden eine Reihe unterschiedlicher Effekte berücksichtigt, wie z.B. die Elektronenauslösung durch positive Ionen und neutrale Atome sowie die Auslösung durch den Photoeffekt an der Oberfläche und im Volumen [13]. Am wirkungsvollsten erweist sich die Erzeugung von Elektronen durch Stöße positiver Ionen mit der Kathodenoberfläche.

Ein Startelektron muss demnach über den Prozess der Elektronenmultiplikation und Rückwirkung mindestens ein neues Startelektron erzeugen (Bild 2.2). Somit erzeugt jede Lawine mindestens eine Folgelawine, wodurch ein leitfähiger Kanal entsteht. Kurz gesagt, jedes Startelektron muss für seinen eigenen Ersatz sorgen. Werden weniger Elektronen erzeugt, kommt der Prozess zum Erliegen, es findet kein Funkendurchbruch statt.

Die Geschwindigkeit der Lawine ist vom elektrischen Feld, dem Gas und dessen Druck p abhängig und beträgt im Allgemeinen etwa 10^7 cm/s [12]. Bei kleinen Werten von $p \cdot d$ ($< 200 \text{ Torr} \cdot \text{cm}$) entspricht die Bildungszeit einer

Elektronenlawine der Laufzeit eines Ions im Elektrodenzwischenraum. Weiterhin wurde beobachtet, dass unter diesen Bedingungen die Zündspannung vom Kathodenmaterial abhängt. Diese Beobachtungen stimmen gut mit dem theoretischen Modell nach TOWNSEND [9] überein.

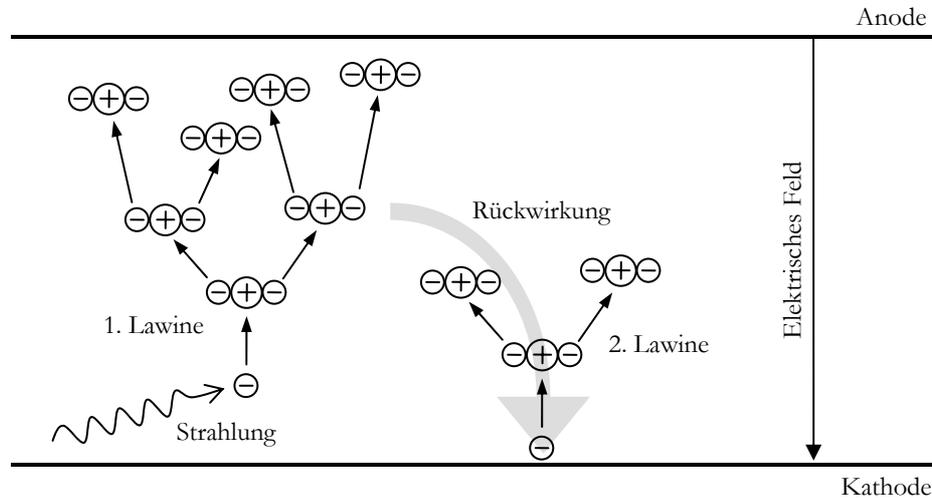


Bild 2.2: Darstellung des Generationenmechanismus nach TOWNSEND. Durch Ionisation von Gasmolekülen über Stöße mit Elektronen, die im elektrischen Feld die notwendige Energie aufnehmen, werden Elektronenlawinen gebildet. Über die Rückwirkung (Ionisation von Atomen aus der Kathodenoberfläche durch Stöße mit Ionen) werden neue Startelektronen für nachfolgende Lawinen erzeugt. Zur selbständigen Gasentladung muss jede Lawine mindestens eine Folgelawine erzeugen.

2.1.1.2. Das Streamermodell

Bei größeren Werten von $p \cdot d$ treten Phänomene auf, die mit dem TOWNSEND-Modell nicht mehr beschrieben werden können: Die Zündspannung ist unabhängig vom Kathodenwerkstoff, d.h. mögliche Rückwirkungsereignisse sollten nicht an der Kathode stattfinden. Die Kanalaufbauzeit sinkt stark ab, so dass sie mit dem Aufbau einer Lawine nach dem Generationenmechanismus nicht erklärt werden kann.

LOEB, MEEK und RAETHER [10-12] entwickelten ein Modell, welches von einer einzelnen Elektronenlawine ausgeht und das Wachstum eines dünnen ionisierten Kanals (Streamer) zwischen den Elektroden beschreibt. Wächst die Elektronenlawine vor ihrer Ankunft an der Anode auf etwa 10^6 bis 10^8 Elektronen an, ergibt sich eine Verzerrung des elektrischen Feldes in der Umgebung der Lawine (Bild 2.3). Das Raumladungsfeld der Lawine nimmt dabei Werte an, die in der Größenordnung des äußeren Feldes liegen. Die Entstehung eines solchen Feldes basiert auf der Tatsache, dass sich in einem elektrischen Feld Elektronen wesentlich schneller als positive Ionen bewegen. Aus diesem Grund bleiben die Ionen im Lawinenschwanz zurück. Die Elektronen bilden einen kugelförmigen Lawinenkopf, dessen Durchmesser mit dem durchlaufenen Weg aufgrund von Diffusionsvorgängen anwächst. Das Feld vor dem Lawinenkopf wird verstärkt (Addition der Felder E_0 und E_R), während das Feld im Lawinenkopf geschwächt wird. Durch die Verstärkung des elektrischen Feldes erhöht sich die

Zahl der Stoßionisationsprozesse und somit die Zahl der Rekombinationsvorgänge, die mit der Aussendung von Photonen verbunden sind. Durch Photoionisation werden dann neue Startelektronen gebildet, die Ausgangspunkt für Sekundärlawinen sind, die in die Spur der ersten Lawine hineingezogen werden.

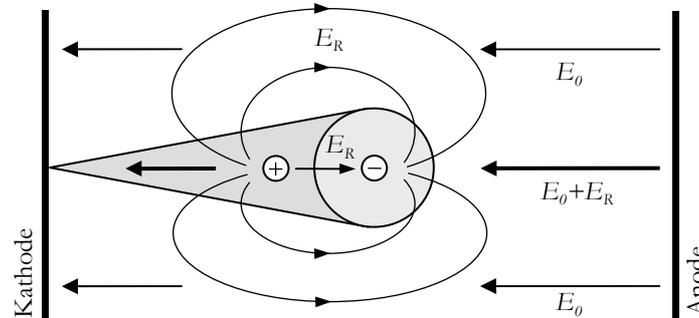


Bild 2.3: Elektrische Felder im Elektrodenzwischenraum bei Anwesenheit einer Elektronenlawine, die dazu führen, dass das elektrische Feld an der Front des Lawinenkopfes verstärkt wird. Kriterium für die Bildung eines Streamers ist, dass das Raumladungsfeld der Lawine E_R etwa mit dem äußeren Feld E_0 übereinstimmt.

Bei kleinen Elektrodenabständen und geringen Überspannungen¹ läuft die Lawine bis an die Anode und geht dort in einen Streamer über. Dabei entsteht ein kathodengerichteter Kanal. Bei größeren Abständen bzw. höheren Überspannungen wird die kritische Ladungsträgerkonzentration viel früher erreicht. Der Streamer entsteht bereits vor Erreichen der Anode und wächst dadurch in beide Richtungen, jedoch bevorzugt in Richtung der Kathode [14].

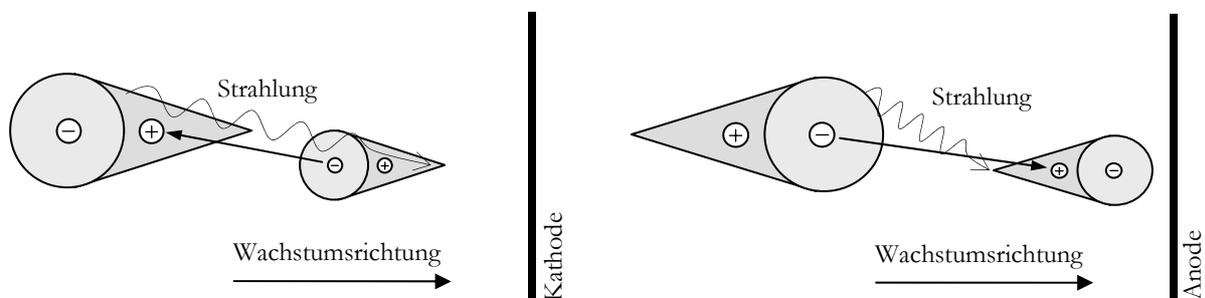


Bild 2.4: Mechanismus des Streamerwachstums: Kathodengerichteter (links) und anodengerichteter (rechts) Streamer.

Beim kathodengerichteten Streamer entstehen die Sekundärlawinen vor dem positiv geladenen, kathodengerichteten Ende des Streamers. Diese Ladung zieht die Elektronen der Sekundärlawine an, die dadurch in den Streamer fließen und ihn anwachsen lassen (Bild 2.4 links). Beim anodengerichteten Streamer entstehen die Sekundärlawinen vor dem negativ geladenen Streamerkopf. Die Elektronen im Streamerkopf werden durch das hohe elektrische Feld zwischen Kopf und vorausseilender Sekundärlawine beschleunigt, treffen auf die Sekundärlawine und bilden zusammen das Plasma (Bild 2.4 rechts). Die Elektronen der Sekundärlawine

¹ Überspannungen können entstehen, wenn die Zündspannung während des Durchbruchs schnell erhöht wird, wie es bei der Entladung von Zündspulen der Fall ist.

erfahren ebenfalls eine sehr starke Kraft im verstärkten elektrischen Feld zwischen Streamerkopf und Anode.

Die Wachstumsgeschwindigkeit eines Streamers ist umso größer, je länger er ist und je größer das elektrische Feld ist. Dadurch wird der Streamer im Laufe der Zeit schneller. Gemessene Geschwindigkeiten von Streamern liegen im Bereich von 10^8 cm/s [14]. Der Kanalaufbau ist somit etwa um den Faktor 10 schneller als beim Generationenmechanismus. In Analogie zur Zündbedingung nach Townsend ergibt sich für den Streamermechanismus [15]:

$$\exp\left[\int_0^d \alpha_E dx\right] \geq N_{krit} \quad (2.2)$$

wobei N_{krit} die kritische Zahl an Elektronen und α_E der effektive Ionisierungskoeffizient darstellt.

Der Übergang vom Generationen- zum Kanalmechanismus ist fließend und findet in einem Bereich von $p \cdot d$ zwischen 200 und 5.000 Torr·cm statt [14]. Darüber bilden sich Streamer, während unterhalb der Lawinenaufbau nach dem Generationenmechanismus verläuft. Die Angabe dieser Werte setzt jedoch voraus, dass die Spannung statisch anliegt, bzw. sehr langsam gesteigert wird. Bei schnell ansteigenden Spannungen, wie im Fall der Entladung einer Zündspule, kommt es zu großen Überspannungen. Dabei nimmt der Ionisierungskoeffizient stark zu und der Übergang zum Kanalmechanismus erfolgt bei viel kleineren $p \cdot d$ -Werten. In der Praxis kann meist von einem Streamermechanismus ausgegangen werden [15].

2.1.1.3. Das Paschen-Gesetz

PASCHEN [16] leitete eine Beziehung her, die die Durchbruchspannung U_x als Funktion des Produktes aus Druck p und Elektrodenabstand d auf der Grundlage des Generationenmechanismus beschreibt.

Die Ionisierung eines Atoms findet statt, wenn die Elektronen durch Beschleunigung im elektrischen Feld innerhalb der mittleren freien Weglänge λ die für die Ionisierung erforderliche Energie aufnehmen können. Die pro durchlaufener Wegstrecke aufgenommene Energie wird durch das elektrische Feld, bzw. bei vorgegebener Spannung durch den Elektrodenabstand d bestimmt. Bei konstanter Temperatur ist die mittlere freie Weglänge λ umgekehrt proportional zum Druck, so dass folgender Zusammenhang angegeben werden kann:

$$U_x = \text{const} \cdot p \cdot d \quad (2.3)$$

Kann die Temperatur nicht als konstant angenommen werden, sollte der Druck durch die Gasdichte ersetzt werden.

Bei sehr kleinen Werten von $p \cdot d$ steigt die Durchbruchspannung wieder an, da die Zahl der zur Verfügung stehenden Gasmoleküle abnimmt. Folglich gibt es ein Minimum im charakteristischen Verlauf der PASCHEN Funktion (Bild 2.5):

$$U_z = \frac{A_1 \cdot pd}{\ln \frac{A_2 \cdot pd}{\ln(1 + 1/\gamma)}} \quad (2.4)$$

wobei A_1 und A_2 Konstanten sind. Das Minimum der Kurve liegt für Luft, Stickstoff und Sauerstoff im Bereich zwischen 7,3 und 9,3 bar·µm [17, 18]. Der Zündspannungsverlauf von Zündkerzen kann demnach durch die lineare Form des PASCHEN-Gesetzes nach Gleichung (2.3) beschrieben werden.

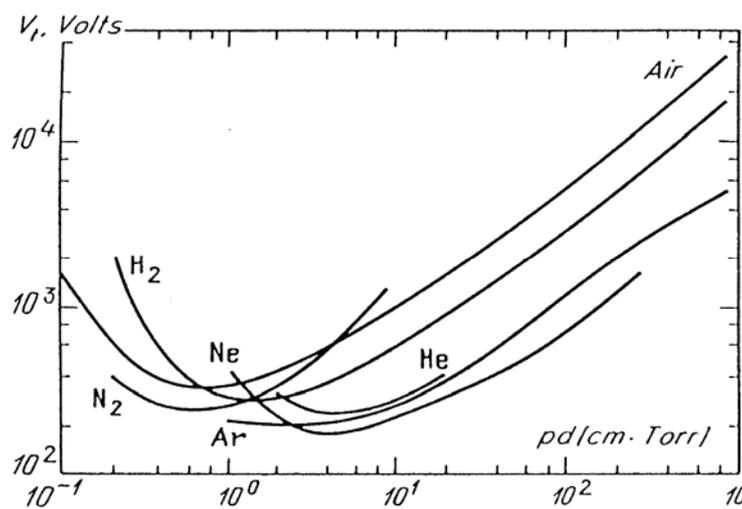


Bild 2.5 Zündspannung gegen $p \cdot d$ (PASCHEN-Kurven) für verschiedene Gase [14].

2.1.2. Der Übergang zur instationären Bogenentladung

Die Phase des Spannungszusammenbruchs im Anschluss an den Durchbruch ist sehr bedeutsam, da hier der Übergang von einem isolierenden zu einem leitenden Medium erfolgt. Der Verlauf des Spannungszusammenbruchs hängt von einer Reihe von Parametern, wie der Feldhomogenität, der Beschaffenheit der Elektrodenoberfläche, der Höhe des Drucks und der Art des Gases ab. Ausgehend vom dünnen hochleitenden Kanal der Durchbruchphase bildet sich eine instationäre Bogenentladung aus [5]. Der Übergang zur Bogenentladung ist charakterisiert durch einen Wechsel im Kathodenmechanismus von der Photoemission zur Feld- oder Thermoemission [19].

Zu Beginn der instationären Bogenphase fließen Ströme über 100 A [2]. Um die hohen Stromwerte teilweise zu begrenzen, wird in der Regel ein Abbrandwiderstand in die Zündkerze eingebaut.

Spannungszusammenbruch bei geringen Überspannungen

Bei geringen Überspannungen, aber auch bei geringen Drücken, bricht die Spannung oft nicht direkt auf das sonst übliche Niveau der Bogenspannung zusammen. Vielmehr treten im Verlauf des Spannungsabfalls eine oder mehrere Stufen auf [20].

Im Laufe des Durchbruchs erhöht sich die Elektronendichte sehr stark. Folglich nimmt der Entladungsstrom zu, was mit der Abnahme der Spannung an der Funkenstrecke einhergeht. Hier tritt nun im Allgemeinen ein Plateau im Spannungsverlauf auf, dessen Länge mit zunehmendem Druck und abnehmender Feldhomogenität abnimmt. Während dieser Zeit bildet sich eine diffuse Entladung aus, wie sie für eine stationäre Glimmentladung typisch ist.

Vor dem endgültigen Zusammenbruch der Spannung tritt eine zweite, fadenförmige Glimmentladung auf. Die diffuse Glimmentladung wird dabei, beginnend an der Anode, eingeschnürt [21]. Dieser Vorgang setzt sich zur Kathode hin fort, bis der Plasmakanal auf ein Zehntel seines ursprünglichen Durchmessers reduziert wurde. Beim Übergang steigt die Stromdichte von 10^3 auf 10^5 A/cm² an.

Im Anschluss findet ein weiterer Spannungsabfall auf Werte statt, wie sie für Bogenentladungen charakteristisch sind. Der Spannungsabfall ist mit der Überbrückung des FARADAYSchen Dunkelraumes und der Ausbildung einer hochleitenden Verbindung gekoppelt.

Noch unklar ist der Zeitpunkt der Ausbildung des Kathodenflecks. SCHRÖDER [19] und KEKEZ et al. [20] vermuten, dass der Kathodenfleck beim Übergang zur fadenförmigen Glimmphase gebildet wird. DORAN und MEYER [21] sind aufgrund der ausgeprägten Glimmstruktur der zweiten Glimmphase der Meinung, dass der Kathodenfleck beim letzten Spannungsabfall entsteht. Zu einer ähnlichen Schlussfolgerung kommt CAVENOR [22].

Spannungszusammenbruch bei höheren Überspannungen

Oberhalb einer bestimmten Überspannung bzw. bei höheren Drücken verschwinden die beiden Glimmstufen und die Spannung fällt in einem Zug auf Werte ab, wie sie für Bogenentladungen typisch sind. CHALMERS et al. [23, 24] berichten über stark leuchtende Gebiete, die sich fadenförmig zu den Elektroden hin ausdehnen. Genaue Vorstellungen über die Mechanismen gibt es nicht, jedoch scheint es möglich, dass auch hier ähnliche Prozesse allerdings mit einer wesentlich höheren Geschwindigkeit ablaufen.

2.1.3. Nachentladungsphase

Nach der Bildung eines leitfähigen Plasmakanals fließt ein Strom zwischen den Elektroden. Während der Nachentladungsphase wird dieser hauptsächlich von den Elektronen getragen, die dabei über die Plasmasäule von der Kathode zur Anode transportiert werden. Die Elektronen werden an der Anode abgegriffen. Folglich muss zur Aufrechterhaltung einer selbstversorgenden Entladung eine ausreichende Zahl an Elektronen an der Kathode bereitgestellt werden. Dies wird durch Elektronenemission aus der Kathodenoberfläche erreicht. Dabei verlassen Elektronen das Leitungsband der Elektrode, indem sie das Austrittspotential des Materials überwinden. Der Emissionsmechanismus bestimmt die Erscheinungsform der Entladung. Werden Elektronen durch *thermische Feldemission* aus der Oberfläche befreit, stellt sich eine *Bogenentladung* (siehe Abschnitt 2.1.3.2) ein.

Gelangen Elektronen durch Stöße positiver Ionen mit der Elektrodenoberfläche ins Plasma (*Sekundärelektronenemission*), so tritt eine *Glimmentladung* (siehe Abschnitt 2.1.3.3) auf. Bei Funkenströmen von etwa 70-100 mA können schnelle Übergänge zwischen beiden Phasen erfolgen.

2.1.3.1. Die Randschicht der Kathode

In der Nachentladungsphase teilt sich der Spannungsabfall entlang der Elektrode in drei Gebiete auf (Bild 2.6b) [25]. Im Kathodenfallgebiet liegen starke Ladungsträgerdichtegradienten vor, welche mit einem großen Spannungsabfall und hohen elektrischen Feldstärken verbunden sind. Im Anodenfallgebiet liegen ebenfalls große Gradienten vor. Der zugehörige Spannungsabfall ist meist deutlich kleiner als der Kathodenfall, bei großen Strömen kann er auch negativ werden [26]. Im mittleren Bereich der Plasmasäule liegt ein elektrisch neutrales Plasma im thermodynamischen Gleichgewicht vor. Das Feld in axialer Richtung ist konstant.

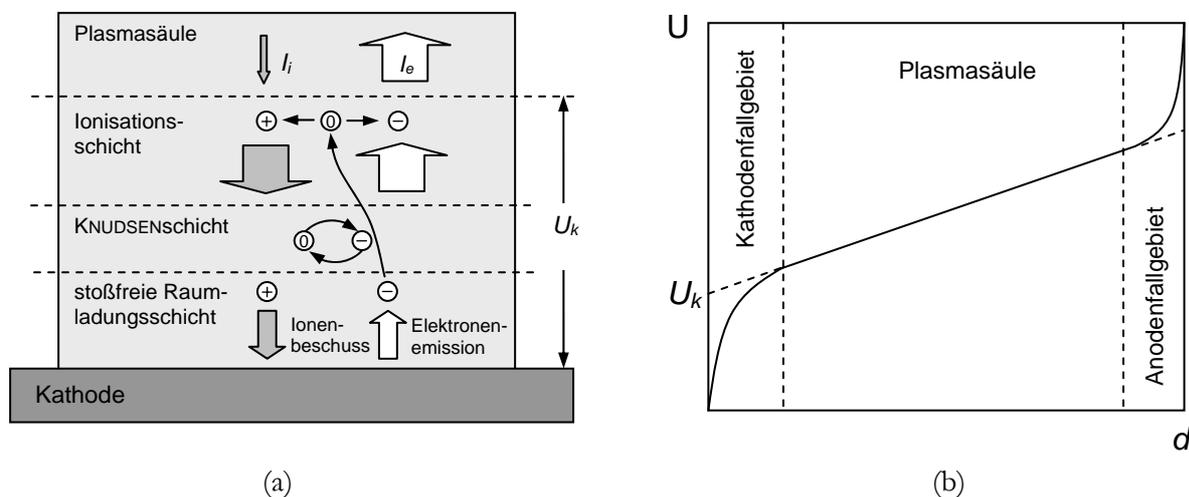


Bild 2.6: Darstellung (a) der Vorgänge im Kathodenfallgebiet und (b) des axialen Potentialverlaufes entlang der Elektroden (U_k : Kathodenfallspannung) nach [25].

Die Effizienz der Elektronenemission aus der Kathode ist sehr stark vom Emissionsmechanismus abhängig. Durch thermische Feldemission wird eine hohe Elektronenausbeute erzielt (2-9 Elektronen pro Ion). Daher beträgt der Anteil des Elektronenstroms am Gesamtstrom in der Nähe der Kathode etwa 70-90% [14]. Im Gegensatz dazu ist die Stoßionisation weit weniger effektiv (10^{-3} - 10^{-1} Elektronen pro Ion) und der Anteil des Elektronenstroms somit sehr klein (0,1-10% [14]). Da der Gesamtstrom in der Plasmasäule hauptsächlich durch Elektronen getragen wird, müssen viele Elektronen in diesen Bereich transportiert werden. Im Falle der thermischen Feldemission ist dies leicht zu bewerkstelligen, da der Elektronenstrom hoch ist. Bei der Stoßionisation hingegen ist dieser Strom sehr klein, so dass die notwendigen Elektronen in der Ionisationsschicht (Bild 2.6a) des Kathodenfallbereichs bereitgestellt werden müssen. Die ablaufenden Prozesse können näherungsweise durch den Generationenmechanismus beschrieben werden [27]. Dadurch wird jedoch ein hohes elektrisches Feld benötigt. Dies wird durch einen Potentialgradienten (Kathodenfall) erreicht. Bei einer Glimmentladung

beträgt der Kathodenfall mehrere 100 V, da mehrere Generationen von Elektronen erzeugt werden müssen. Bei der Bogenentladung kann der Kathodenfall klein gehalten werden (10-15V), da der Elektronenstrom nur um 10-30% erhöht werden muss. Die Kathodenfallspannung ist unabhängig von Temperatur und Druck, wird jedoch von der Gasatmosphäre und der Elektrodenoberfläche beeinflusst.

2.1.3.2. Die Bogenentladung

Während der Bogenentladung gelangen Elektronen durch thermische Feldemission aus dem Kathodenmaterial in den Gasraum. Die Stromdichte der aus der Oberfläche austretenden Elektronen kann für den Fall der reinen thermischen Emission durch die RICHARDSON-DUSHMANN-Gleichung [28] beschrieben werden:

$$j_e = \frac{4\pi e m_e (kT)^2}{h^3} \exp\left(-\frac{\varphi}{kT}\right) \quad (2.5)$$

wobei e die Elementarladung, m_e die Masse eines Elektrons, k die BOLTZMANN-Konstante, T die Temperatur, h das PLANCKSche Wirkungsquantum und φ die Austrittsarbeit der Elektronen ist.

Wirkt auf die Kathode zusätzlich noch ein elektrisches Feld E , so erniedrigt sich die effektive Austrittsarbeit infolge des SCHOTTKY-Effekts:

$$\Delta\varphi = \sqrt{\frac{eE}{4\pi\epsilon_0}} \quad (2.6)$$

wobei ϵ_0 die elektrische Feldkonstante im Vakuum ist.

Die thermische Emissionsstromdichte hängt demnach neben der Austrittsarbeit vor allem von der Temperatur und der elektrischen Feldstärke vor der Kathode ab. Beide Bedingungen müssen von der Entladung selbst herbeigeführt werden. Die Kathodenoberfläche wird durch den Einschlag von Ionen geheizt, die ihre kinetische und thermische Energie, sowie ihre Rekombinationsenergie einbringen. Die hohe elektrische Feldstärke wird durch Ladungsträgergradienten im Kathodenfallbereich erzielt. HANTZSCHE [29] zeigte, dass thermische Emission nur unter gleichzeitiger Einwirkung eines elektrischen Feldes die notwendigen Stromdichten von 10^9 A/m² bereitstellen kann. Der Emissionsbereich (Funkenfußpunkt) kontrahiert dabei solange, bis die notwendigen Bedingungen einer ausreichend hohen Elektronenemission erfüllt sind. Demzufolge ist das Bogenplasma an der Kathode auf einen kleinen Bereich (10-30 μ m) beschränkt. Die Temperatur wird nur im Funkenfußpunkt lokal erhöht, die gesamte Elektrode bleibt kalt. Bei hohen Strömen können sich mehrere Fußpunkte bilden, die sich frei über die Elektrodenoberfläche bewegen können [30].

Der gesamte Spannungsabfall einer Bogenentladung liegt zwischen 40 und 200 V [31]. Bei den Bedingungen, wie sie in Zündkerzen auftreten, sind die Temperaturen der Elektronen und Gasatome gleich groß, so dass Temperaturen im Plasma zwischen 4.000 und 10.000 K [5] zu erwarten sind.

2.1.3.3. Die Glimmentladung

Bei der Glimmentladung werden Elektronen durch Stöße positiver Ionen mit der Kathodenoberfläche ausgelöst. Dabei wird die Austrittsarbeit der Elektronen durch die kinetische Energie der stoßenden Teilchen aufgebracht. Der Ausdruck Glimmentladung leitet sich von der schwach leuchtenden Zone nahe der Kathode ab, die an eine Abfolge leuchtender und dunkler Bereiche grenzt [32]. Der offensichtlichste Unterschied zur Bogenentladung ist die Erscheinungsform: Der Emissionsmechanismus benötigt keinen heißen Fußpunkt, stattdessen ist ein größerer Bereich der Kathodenoberfläche vom Plasma bedeckt.

Aufgrund der ineffizienten Stoßionisation können nur geringe Stromdichten realisiert werden. Bei einer Erhöhung des Gesamtstroms vergrößert sich zuerst die vom Plasma bedeckte Fläche, so dass die Stromdichte konstant bleibt (normale Glimmentladung). Ist dies wegen vollständiger Kathodenbedeckung nicht mehr möglich, müssen zusätzliche Ladungsträger in der Ionisationsschicht erzeugt werden. Dies ist nur mit einem höheren Spannungsbedarf zu realisieren (anormale Glimmentladung). Bei weiterer Erhöhung des Stroms ($j > 10-100 \text{ A/cm}^2$ [14]) können die erforderlichen Ladungsträger nur noch durch thermische Prozesse bereitgestellt werden; die Glimmentladung geht in eine Bogenentladung über [33].

Bei geringen Drücken wird ein großer Teil der Kathode vom Plasma bedeckt. Mit ansteigendem Druck wird die emittierende Elektrodenfläche jedoch zunehmend komprimiert. Die erforderliche Stromdichte kann dann nicht mehr durch Sekundärelektronenemission bereitgestellt werden, wodurch ebenfalls ein Übergang zur Bogenentladung eintritt. Plasmatemperaturen während einer Glimmentladung liegen im Bereich von etwa 3.000 K [4].

2.2. Energie des Zündfunkens

2.2.1. Energiebilanz des Plasmas

Die Aufgabe eines Zündfunkens ist es, elektrische Energie auf das Luft-Kraftstoffgemisch so zu übertragen, dass dieses entflammt wird. Dabei wird jedoch nur ein Teil der Funkenenergie dem Gasraum zugeführt. Ein weiterer wird an den Elektroden umgesetzt. Dieser Anteil ist generell unerwünscht, da er einerseits für seinen eigentlichen Zweck – die Entflammung – nicht zur Verfügung steht und andererseits zu einer Schädigung des Elektrodenmaterials führt. Der Energieübertragungswirkungsgrad η charakterisiert die Fähigkeit einer Entladung, ein Gemisch zu entzünden. Dabei beschreibt er das Verhältnis zwischen der Energie, die dem Gas zugeführt wird und der elektrischen Energie des Zündfunkens [34]. Da in dieser Arbeit die Elektrodenerosion untersucht wird, ist die Kenntnis des Wirkungsgrades von großer Bedeutung.

Die Ursache, warum nicht die gesamte elektrische Energie in innere Energie des Gases überführt werden kann, liegt in der Notwendigkeit der Kontaktierung des Plasmas durch die Elektroden [34]. Dadurch wird dem heißen Plasma durch die

kalten Elektroden Wärme entzogen. Weiterhin wird Energie in den Elektrodenfallräumen umgesetzt. An der Kathode wird diese Energie hauptsächlich zur Emission von Elektronen benötigt. Die hierzu erforderliche Energie wird von Ionen geliefert, die durch die Beschleunigung im elektrischen Feld des Kathodenfallraums Energie aufnehmen und dem Elektrodenmaterial zuführen. Nur ein geringer Anteil wird durch Emissionsprozesse wieder ans Plasma zurückgeführt. Ein großer Teil der übertragenen Energie wird durch Wärmeleitung ins Innere der Elektroden transportiert und geht somit unmittelbar verloren. An der Anode übertragen die Elektronen beim Eintritt ins Material ebenfalls Energie. Alle diese Beiträge fehlen in der Plasmasäule und können somit nicht in den Gasraum überführt werden.

Jede Phase eines Zündfunken kann für sich allein ein Gemisch entflammen, da die Plasmatemperaturen stets über der Entflammungstemperatur des Gemisches liegen. Dennoch weisen die einzelnen Phasen sehr unterschiedliche Wirkungsgrade auf. Der Wirkungsgrad kann mittels kalorimetrischer Messungen ermittelt werden, indem die Druckerhöhung in einem geschlossenen Gasvolumen gemessen wird [34, 35]. Die Funkenenergie kann mit Hilfe der Kenngrößen des Zündsystems und den mit einem Oszilloskop erfassten Strom- und Spannungsverläufen berechnet werden. In Tabelle 2.1 ist die Energiebilanz der Funkenphasen zusammengefasst dargestellt.

Tabelle 2.1: Energiebilanz der drei Phasen einer Funkenentladung: Typische Werte des Energieübertragungswirkungsgrades η [5].

	Durchbruch	Bogenentladung	Glimmentladung
Anode	ca. 3 %	ca. 25 %	ca. 8 %
Kathode	ca. 3 %	ca. 20 %	ca. 58 %
Plasma / Gas	ca. 94 %	ca. 50 %	ca. 34 %

In der Durchbruchphase wird die Kerzenkapazität C_f zwischen dem Abbrandwiderstand und der Entladungsstrecke innerhalb weniger Nanosekunden entladen. Die hierbei umgesetzte Energie E_D wird wie folgt berechnet:

$$E_D = \frac{1}{2} C_f U_x^2 \quad (2.7)$$

Während dieser kurzen Zeit wird ein leitfähiger Kanal gebildet, wozu ein großer Teil der Energie aufgewendet werden muss. Außerdem kann durch die explosionsartige Ausdehnung des Plasmakanals, nur wenig Energie an die Elektroden abgegeben werden. Der Wirkungsgrad ist folglich sehr hoch (ca. 90 %) und nimmt ab, wenn der Betrag der eingespeisten Energie zunimmt. Dieses Verhalten kann dadurch erklärt werden, dass die überschüssige Energie, welche nicht mehr zum Aufbau des Funkenkanals benötigt wird, bereits in einer Bogenphase umgesetzt wird, die einen niedrigeren Wirkungsgrad aufweist.

Während der Nachentladungsphase wird die in der Spule gespeicherte Energie entladen. In Abhängigkeit des Emissionsmechanismus kann die Energie der Bogenentladung E_B bzw. der Glimmentladung E_G durch das Zeitintegral des Produktes aus Spannung und Strom angegeben werden:

$$E_B = \int U_B(t) \cdot I_B(t) dt \quad (2.8a)$$

$$E_G = \int U_G(t) \cdot I_G(t) dt \quad (2.8b)$$

wobei U_B bzw. U_G die Brennspannung und I_B bzw. I_G der Strom der Bogenentladung bzw. Glimmentladung ist. Der Wirkungsgrad der Nachentladungsphase ist im Vergleich zur Durchbruchphase geringer, da ein Teil der Energie in den Elektrodenfallräumen umgesetzt wird. Innerhalb der Nachentladungsphase weist die Glimmphase aufgrund des hohen Kathodenfalls den schlechteren Wirkungsgrad auf.

2.2.2. Energiebilanz an der Kathodenoberfläche

Bei der Betrachtung der Energiebilanz an der Kathodenoberfläche werden die Mechanismen, die dem Elektrodenmaterial Energie zuführen, den Vorgängen gegenübergestellt, die der Elektrode Energie entziehen (siehe Bild 2.7). In der Literatur werden meist die Prozesse, wie sie im Kathodenspot (Funkenfußpunkt) einer Bogenentladung auftreten, beschrieben [30, 36, 37]. Prinzipiell lassen sich diese Betrachtungen aber problemlos auf eine Glimmentladung übertragen, wengleich sich die Anteile der einzelnen Beiträge stark verändern.

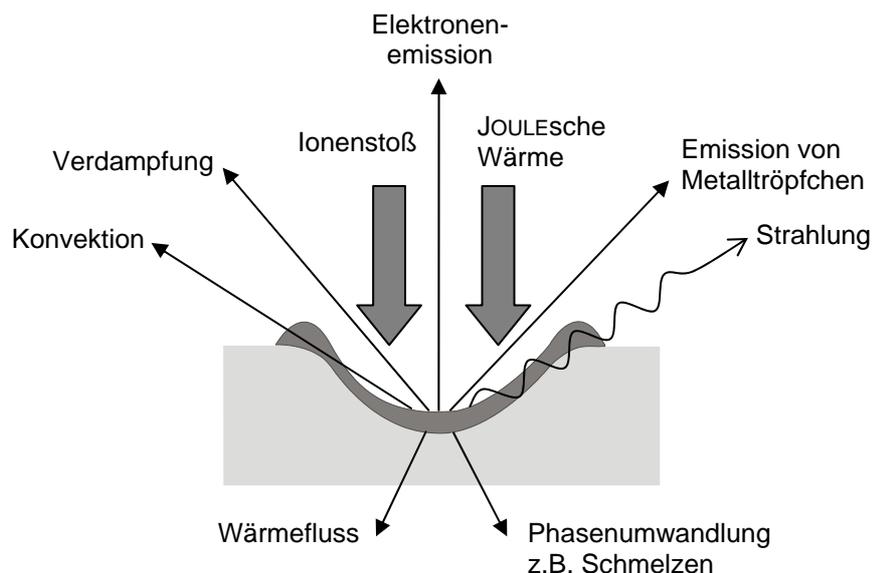


Bild 2.7: Veranschaulichung der Energiebilanz an der Kathodenoberfläche im Falle einer Bogenentladung. Hierbei sind die Mechanismen, die dem Elektrodenmaterial sowohl Energie zuführen als auch entziehen, dargestellt.

Durch den Eintrag von Energie in das Elektrodenmaterial wird die Temperatur der Oberfläche erhöht. Im Falle der Bogenentladung, bei der die Energie in einen kleinen Bereich eingebracht wird, sogar so stark, dass der Schmelzpunkt des Materials überschritten wird. Dadurch bildet sich ein See aus flüssigem Metall, dessen Durchmesser ungefähr der Ausdehnung des Kathodenspots entspricht. Ohne eine derartige Temperaturerhöhung wäre die thermische Emission von Elektronen nicht möglich. HANTZSCHE [29] geht sogar davon aus, dass Verdampfung von Elektrodenmaterial selbst bei hohen Drücken notwendig ist, um die hohe Ionenstromdichte zu ermöglichen.

Heizungsmechanismen

Wichtigster Heizungsmechanismus ist der Stoß von Ionen mit der Oberfläche. Beim Aufprall gibt jedes Ion seine kinetische Energie ab, die es während der Beschleunigung im elektrischen Feld des Kathodenfallraums aufgenommen hat. Weiterhin besitzen die Ionen aufgrund ihrer Ladung potentielle Energie. Beim Einschlag der Ionen werden Elektronen aus dem Material freigesetzt, welche die Ionen neutralisieren. Die dabei freiwerdende Ionisierungsenergie ist jedoch um den Energiebeitrag verringert, welcher zur Freisetzung der Elektronen aufgebracht werden muss [38]. Wenn das neutralisierte Ion an der Oberfläche adsorbiert wird, gibt es seine Kondensationsenergie ab, welche betragsmäßig der Energie entspricht, die zur Verdampfung notwendig wäre. Ein zusätzlicher Energieeintrag findet bei der Abkühlung des Ions auf die Oberflächentemperatur statt.

Ferner spielt noch ein weiterer Mechanismus eine Rolle: die JOULEsche Erwärmung. Hierbei wird die Energie des Stromflusses aufgrund des elektrischen Widerstandes eines Materials in Wärme umgesetzt. Die Frage, welcher Mechanismus dominiert ist umstritten [39]. DAALDER [38] vertritt den Standpunkt, dass die JOULEsche Wärme einen wichtigen Beitrag leistet, wohingegen HANTZSCHE [40] und JÜTTNER [41, 42] diesen Effekt gar vernachlässigen. Die Erwärmung durch neutrale Teilchen kann hingegen mit Sicherheit vernachlässigt werden [39].

Abkühlungsmechanismen

Ein Teil der übertragenen Energie wird in Wärme umgewandelt und von der Oberfläche ins Innere der Elektrode befördert. Somit steht sie im Kathodenspot nicht mehr zur Verfügung. Außerdem können bei Erreichen ausreichend hoher Temperaturen Phasenumwandlungen (z.B. Schmelzen, Verdampfen) stattfinden, die Energie konsumieren. Bei der Verdampfung neutraler Atome wird der Elektrode weitere Energie entzogen. Diese wird dem Metaldampf in Form von kinetischer Energie mitgegeben. Ähnlich verhält es sich bei der Emission geschmolzener Tröpfchen. Neben der kinetischen Energie der Partikel geht der Elektrode die im Tröpfchenvolumen gespeicherte Wärme verloren. Beide Prozesse, sowohl die Verdampfung als auch die Tröpfchenemission, spielen nur eine untergeordnete Rolle. Ihr Anteil beträgt im Verhältnis zum Energieverlust durch Wärmeleitung nur jeweils etwa 1% [38, 43]. Weiterhin kann durch Konvektion

Wärme an das umgebende Gas abgegeben werden. Der Energieverlust durch Strahlung ist ein weitgehend unbekannter Faktor und wird in den meisten Betrachtungen vernachlässigt [38].

Eine weitere Abkühlung der Oberflächentemperatur tritt durch die Emission von Elektronen auf (NOTTINGHAM-Effekt). Die hierbei konsumierte Energie hängt jedoch vom Emissionsmechanismus ab: Um ein Elektron aus der Oberfläche zu emittieren, muss im Falle der rein thermischen Emission die Austrittsarbeit aufgebracht werden. Zudem nimmt jedes Elektron seine eigene Energie ($2 \cdot k \cdot T$) mit. Bei der Feldemission tunneln die Elektronen durch die Potentialbarriere. Sie bewegen sich dabei auf einer Linie konstanter Energie, wodurch sich die Energie der Elektronen nicht ändert und somit der Elektrode auch keine Energie entzogen wird. Bei der thermischen Feldemission, bei der eine Kombination beider Mechanismen vorliegt, muss demnach nur ein Teil der Austrittsarbeit aufgewendet werden.

2.3. Funkenerosion

Die Wechselwirkung des Entladungsplasmas mit der Oberfläche der Elektrode verursacht eine Schädigung, die als Funkenerosion bezeichnet wird. Das Verständnis der dabei ablaufenden Prozesse ist für die Entwicklung erosionsbeständiger Materialien für Zündkerzenelektroden von großer Wichtigkeit. Abhängig von der Entladungsform und den äußeren Bedingungen tragen unterschiedliche Vorgänge zum Verschleiß bei. Die Erosion im Vakuum [40] unterscheidet sich von der unter atmosphärischen Bedingungen, so dass Erkenntnisse über Vakuumlichtbögen nicht ohne weiteres auf atmosphärische Zündfunken übertragen werden können.

In der Literatur haben sich verschiedene Vorstellungen etabliert, um einzelne Erosionsphänomene von atmosphärischen Entladungen bei geringen Stromstärken erklären zu können. Meist basieren sie auf Beobachtungen des Erosionsverhaltens einzelner Entladungen. Vier Mechanismen werden hierzu diskutiert: Das Particle-Ejection-Modell [44], Erosion durch Verdampfung [45], Sputtern [46] und Erosion durch Entfernen einer Oxidschicht [47].

2.3.1. Das Particle-Ejection-Modell

Das Particle-Ejection-Modell von GRAY und PHARNEY [44] beruht auf visuellen Eindrücken, die bei der Untersuchung der Erosionsstrukturen einzelner Bogenentladungen entstehen. Hierbei erkennt man kraterförmige Vertiefungen, in deren Nähe sich kleine Partikel befinden können [44, 48-50].

Das Modell (Bild 2.8) geht davon aus, dass oberflächennahes Material im Bereich des Funkenfußpunkts schmilzt und sich ein See aus flüssigem Metall bildet (siehe Abschnitt 2.2.2). Während der Bogenentladung wirkt eine Kraft F auf den See, die auf dem Beschuss positiver Ionen beruht:

$$F = \frac{I_i}{e} \sqrt{2m_i e U_K} \quad (2.9)$$

wobei I_i der Ionenstrom und m_i die Masse des bombardierenden Ions ist. Dieser Kraft wirkt die Rückstoßkraft F_R entgegen. Beim Übergang der Bogen- in eine Glimmentladung und dem damit verbundenen plötzlichen Zusammenbruch des Plasmadrucks greift nur noch die Rückstoßkraft an der Elektrode an. Dadurch bewegt sich zunächst Material von der Oberfläche weg. Die Oberflächenspannung der Metallschmelze wirkt der Bewegung entgegen. Reicht diese nicht aus, um die Rückstoßkraft zu kompensieren, wird ein Teil der Metallschmelze in Form von Tröpfchen aus dem Schmelzesee emittiert. Diesem Modell zufolge hängt das Erosionsvolumen eines Kraters von der Schmelzenthalpie des Materials und die Form der Krateroberfläche von der Oberflächenspannung ab [51, 52].

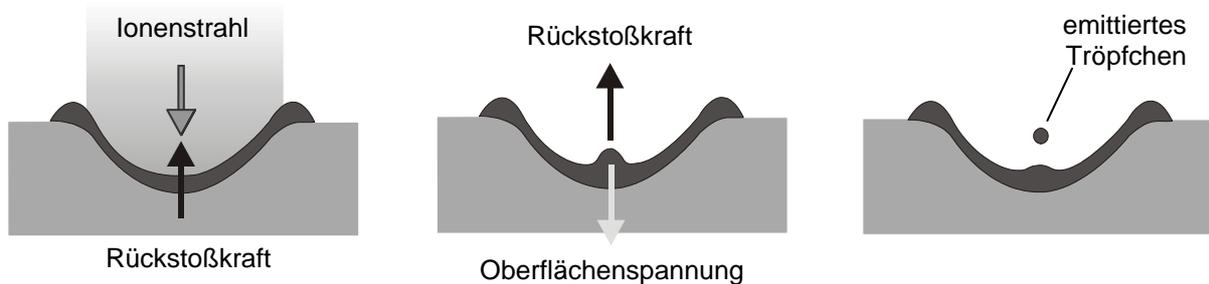


Bild 2.8: Schematische Darstellung des Emissionsmechanismus von Schmelztröpfchen nach dem Particle-Ejection-Modell von GRAY und PHARNEY [44]. Am Ende der Bogenentladung wirkt eine nach außen gerichtete Kraft auf die Schmelze. Wenn diese größer ist als die entgegengesetzt wirkende Rückhalte- und Oberflächenspannung, so wird ein Tröpfchen emittiert, wodurch der Elektrode Material verloren geht.

Neben dem Particle-Ejection-Modell wurden ähnliche Ansätze vorgeschlagen. UDRIS [53, 54] vermutete, dass Partikel durch das hohe elektrische Feld im Kathodenspot abgelöst werden. Hierzu sind Feldstärken in der Größenordnung von 10^8 - 10^9 V/m notwendig, die im Falle der thermischen Emission durchaus auftreten können. Weiterhin folgerte UDRIS [54], dass die Größe der Partikel mit zunehmendem Schmelzpunkt abnimmt. Die Flugbahn der Tröpfchen folgt zwar den Gesetzen der Gravitation, wird jedoch durch das elektrische Feld verzerrt, so dass die Partikel von der Elektrode angezogen werden. WANG et al. [55] führen die Materialbewegung direkt auf die Einwirkung des Plasmadrucks zurück. Dadurch entstehen Turbulenzen in der Schmelze, wodurch das flüssige Metall weggedrückt wird und Tröpfchen emittiert werden können. Dieser Vorgang hängt von der Reynoldszahl ab, welche proportional zur Viskosität und zur Fließgeschwindigkeit der Metallschmelze ist.

2.3.2. Erosion durch Verdampfung

LLEWELLYN-JONES [45] führte die Erosion von Zündkerzenelektroden auf die Verdampfung von Elektrodenmaterial aus dem Kathodenspotbereich zurück. Unter Vernachlässigung chemischer Angriffe, wie z.B. Oxidation, stellte er eine

Gleichung auf, die das erodierte Volumen mit den physikalischen Eigenschaften des Materials korreliert. Das Erosionsvolumen wird als dasjenige Volumen betrachtet, welches mit der zur Verfügung stehenden Energie in die Gasphase überführt werden kann. Die hierzu notwendige Energiemenge kann über eine Betrachtung der Energiebilanz im Funkenfußpunkt bei der Siedetemperatur ermittelt werden. Dabei wird die während der Durchbruchphase eingebrachte Energie den Prozessen gegenübergestellt, die Energie konsumieren, bzw. aus dem Kathodenspotbereich abführen. Dies sind die Energiebeiträge, die zur Erwärmung, zum Schmelzen und zum Verdampfen des Materials benötigt werden, die Wärmeabfuhr in die Elektrode, sowie der Energieverlust durch Strahlung, thermische Emission von Elektronen und Konvektion, wobei zuletzt genannter Beitrag vernachlässigt wird [45] (siehe auch Abschnitt 2.2.2). Unter Annahme einiger Vereinfachungen gelangte LLEWELLYN-JONES zu folgender Gleichung, die das gesamte Erosionsvolumen V pro Funke an der Kathode und Anode beschreibt:

$$V = \frac{a \cdot U_{\tilde{x}}^2 - b \cdot T_b^4 - c \cdot \kappa (T_b - T)}{\rho \left[(T_b - T) \cdot C_p + 21 \frac{T_b}{M} \right]} \quad (2.10)$$

wobei T_b die Siedetemperatur, κ die Wärmeleitfähigkeit, ρ die Dichte, C_p die Wärmekapazität und M die molare Masse des Elektrodenmaterials sind. Die Faktoren a , b und c sind anzupassende Variablen, die von Material- und Systemparametern, sowie von der Kathodenspotgeometrie und der Funkendauer abhängen.

Zwar betrachtete LLEWELLYN-JONES nur die Energie, die während der Durchbruchphase in die Elektrode eingebracht wird, jedoch kann durch entsprechende Anpassung des Parameters a der Energieeintrag des Funkens auf die Bogenphase ausgeweitet werden.

2.3.3. Erosion durch Sputtern

Ein weiterer Mechanismus zur Erklärung des Elektrodenverschleißes stellt das *Sputtern* von Atomen aus der Oberfläche dar [46]. Ionen werden im Kathodenfallraum des Funkenplasmas beschleunigt und übertragen ihre kinetische Energie auf oberflächennahe Atome durch elastische und unelastische Stöße. In einer Serie von Kollisionen werden Atome von der Elektrode zurückgestreut. Ist die Energie eines rückgestreuten Atoms größer als seine Bindungsenergie (Sublimationsenergie), so kann es das Kristallgitter verlassen. Da die stoßenden Ionen im Falle der Funkenentladung geringe Energien besitzen, kann auch das direkte Herausschlagen von Atomen einen beträchtlichen Beitrag zur Erosion liefern.

Die Sputterausbeute und somit die Erosionsrate hängen von der Sublimationsenergie und vom Atomgewicht ab und sind näherungsweise unabhängig von der Temperatur [56]. Liegen die Energien unterhalb einer material-

spezifischen Schwelle (20-40 eV), so findet keine Erosion statt. Die Sputterraten Y kann wie folgt beschrieben werden:

$$Y = \zeta \cdot \frac{M_1/M_2}{E_s} \cdot S_n(E_1) \cdot \left[1 - \left(\frac{E_{th}}{E_1} \right)^2 \right] \quad (2.11)$$

wobei ζ ein Faktor ist, der vom Verhältnis M_1/M_2 abhängt, M_1 und M_2 die Atomgewichte des einfallenden und gestoßenen Atoms sind, E_s die Sublimationsenergie, E_{th} die Schwellenergie, E_1 die Energie des einfallenden Atoms und $S_n(E_1)$ der nukleare Bremsquerschnitt ist.

2.3.4. Erosion durch Entfernen einer Oxidschicht

GOERING [47] schlug vor, dass der primäre Erosionsmechanismus das Entfernen einer Oxidschicht an der Elektrodenspitze ist, wohingegen die Emission von Tröpfchen bzw. das Verdampfen von Metall eine untergeordnete Rolle spielt. Diese Emissionsmechanismen können erst wirken, wenn die Oxidschicht entfernt wird. Er stützte seine Hypothese auf die Tatsache, dass Gold, welches keine Schicht bildet, sehr erosionsbeständig ist und daher die Bildung und Entfernung einer Oxidschicht zum Erreichen einer hohen Verschleißrate notwendig erscheint.

SOLDERA [57] zeigte, dass die Tiefe von Kratern in oxidierten RuAl-Proben mit der Oxidschichtdicke übereinstimmt. Dies bedeutet, dass der Funke die Oxidschicht entfernt, und das Plasma somit das Metall erreicht. Dies ist notwendig, damit Elektronen aus dem Material emittiert werden, so dass das Plasma aufrecht erhalten wird.

2.3.5. Funkenerosion bei Zündkerzenelektroden

Die Modelle von GRAY und PHARNEY [44] oder LLEWELLYN-JONES [45] betrachten lediglich die Wechselwirkung eines einzelnen Funkens mit der Materialoberfläche. Der Verschleiß unter realen Bedingungen unterliegt jedoch einem komplexen Wechselspiel verschiedener Prozesse. Zusätzlich ist der Funke ein dynamischer Prozess, so dass nicht von einem einzelnen Mechanismus ausgegangen werden kann.

Bewertung der Erosionsmodelle in der Literatur

YOUNG und GRIMES [58] führten Dauerlaufexperimente in einem Prüfstand durch und schlossen aufgrund der Anwesenheit von kleinen runden Partikeln, dass der Verschleiß an den Elektroden nach den Mechanismen des Particle-Ejection-Modells hervorgerufen wird. Weiterhin zeigten Motordauerläufe, dass bei hohen Temperaturen die Entfernung von gebildeten Oxidschichten ebenfalls eine Rolle spielt. OSAMURA [59] kam zu ähnlichen Ergebnissen wie YOUNG und GRIMES.

ASIK [60] konnte letztere Aussage nicht bestätigen und schloss den Mechanismus nach GOERING explizit als Ursache für die Elektrodenschädigung aus.

Nach HOFMANN [61] ist der Verschleiß eine Kombination aus Verdampfung und Korrosion des Elektrodenmaterials.

Nach OSAMURA und ABE [62] und HORI et al. [63] wird die Funkenerosion einerseits durch die kapazitive und andererseits durch die induktive Funkenentladung verursacht. Die kapazitive Entladung brennt in Bogenform. Deren Schädigung kann nach dem Particle-Ejection-Modell beschrieben werden. Die induktive Glimmentladung führt zu Erosion durch Sputtern. Zusätzlich werden bei den hohen Temperaturen, wie sie im Motorraum vorherrschen, Oxidschichten gebildet, die teilweise spröde sind und von der Oberfläche abplatzen. Dieser zusätzliche Verschleißbeitrag wird jedoch von der eigentlichen Funkenerosion völlig losgelöst betrachtet [62-64].

NISHIO et al. [64] begründeten ihre Ergebnisse auf Untersuchungen in Motordauerläufen, wonach sie die Materialschädigung auf Sputtern während der Glimmentladung zurückführten und die Erosion nach dem Particle-Ejection-Modell sogar ausschlossen. Durch den Ionenbeschuss können Sauerstoffatome ins Gitter des Elektrodenmaterials eingebaut werden und dort zu einer Oxidation der Oberfläche führen.

AUGIS et al. [65] hingegen bewerteten Sputtern nur als oberflächiges Schichtphänomen, das keinen Beitrag zu Erosion leistet. Sie stützten ihre Aussage darauf, dass sie Metallatome nur während einer Bogenentladung, nicht aber bei einer Glimmentladung im Gasraum nachweisen konnten.

LASAGNI et al. [52] führten Einzelbefunktungsversuche unter Stickstoff und Luft für verschiedene Materialien durch. Oxidative Effekte konnten mit dieser Methode nicht berücksichtigt werden. Die Erosionsvolumina korrelierten mit der Schmelzenthalpie. Ein Vergleich der Erosionsmodelle zeigte, dass das Particle-Ejection-Modell die Verhältnisse am besten wiedergibt.

Die Untersuchungen ziehen recht unterschiedliche und zum Teil gegensätzliche Schlüsse. Es gibt bisher noch kein Erosionsmodell, welches allgemein anerkannt ist und die Vorgänge korrekt wiedergeben kann. Dieses ist jedoch für die Entwicklung von Elektrodenmaterialien unerlässlich.

2.4. Die Zündkerze

Aufgabe einer Zündkerze ist die Zündung des Luft-Kraftstoff-Gemisches. Hierzu wird der Batterie Energie entnommen, in der Zündspule zwischengespeichert und über ein Funkenplasma zwischen den Elektroden entladen. Dabei wird die thermische Energie des Zündfunkens auf das Luft-Kraftstoff-Gemisch übertragen und die Zündung dessen eingeleitet.

Der Aufbau einer Zündkerze ist in Bild 2.9 dargestellt. Der Anschlussbolzen (9) verbindet die Zündkerze mit der Zündspule und ist über ein leitfähiges Glas (5) mit der Mittelelektrode (2) elektrisch verbunden. Das Glas dichtet die Zündkerze ab und fungiert gleichzeitig als Abbrandwiderstand, um den Stromfluss

während der Entladung zu begrenzen. Der Isolator (8) besteht aus einer hoch durchschlagfesten Aluminiumoxid-Keramik und isoliert die Mittelelektrode gegen das Gehäuse (7) und die daran befestigte Masseelektrode (1). Die Oberfläche ist mit einer bleifreien Glasur überzogen, damit Schmutz und Feuchtigkeit schlechter haften und um somit Kriechströme zu verhindern.

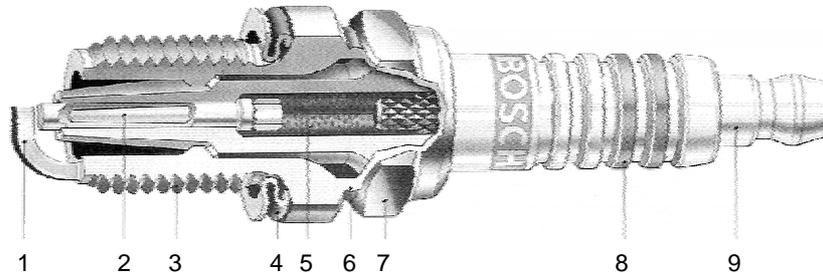


Bild 2.9: Aufbau einer Zündkerze [1]: 1 – Masseelektrode, 2 – Mittelelektrode, 3 – Gewinde, 4 – Dichtring, 5 – leitendes Glas (Panat), 6 – Wärmeschrumpfzone, 7 – Gehäuse, 8 – Isolator aus Al₂O₃-Keramik, 9 – Anschlussbolzen

Die gesamte Zündkerze ist durch die sich zyklisch ändernden Bedingungen einer thermomechanischen Wechselbelastung unterworfen. Die am meisten beanspruchten Teile sind die Elektroden, da sie den hohen Temperaturen sowie der korrosiven und oxidativen Umgebung im Brennraum direkt ausgesetzt sind. In der Brennkammer herrschen Temperaturen zwischen 120°C bei der Ansaugung und bis zu 3000°C während der Verbrennung. Dadurch stellt sich an den Elektroden je nach Motorbelastung eine Gleichgewichtstemperatur von bis zu 900°C ein [1]. Dabei sollte die Temperatur 500°C nicht unterschreiten, damit kohlenstoffhaltige Rückstände verbrennen (Selbstreinigungseffekt). Temperaturen oberhalb 900°C sind ebenfalls zu vermeiden, da sich das Luft-Kraftstoff-Gemisch an den heißen Zündkerzenteilen vorzeitig entzünden kann (Glühzündung), was zu einer Schädigung des Motors führt. Weiterhin sind die Elektroden bei diesen Bedingungen einem hohen Verschleiß unterworfen. Die hohen Zündspannungen von bis zu 30 kV stellen bei diesen Temperaturen besondere Anforderungen an die Durchschlagfestigkeit der Keramik. Der Druck in der Brennkammer bewegt sich zwischen 0,9 bar bei der Ansaugung und 50 bar bei der Verbrennung. Während des Zündvorgangs werden Drücke zwischen 8 und 15 bar erreicht [1].

Das Zusammenspiel aller Einflüsse führt zu einer starken Schädigung der Elektroden. Durch den Materialabtrag wird der Elektrodenabstand größer, wodurch der Zündspannungsbedarf stetig ansteigt. Wird der Elektrodenabstand zu groß, kann die erforderliche Zündspannung nicht mehr von der Spule bereitgestellt werden und es kommt zu Zündaussetzern. Da die Entflammung erst ab einem bestimmten Elektrodenabstand zuverlässig stattfindet, ist die maximale Zunahme des Elektrodenabstandes und somit die Lebensdauer der Zündkerze festgelegt.

2.5. Elektrodenmaterialien

Die Widerstandsfähigkeit gegen Funkenerosion hängt von vielen Parametern ab (siehe auch Abschnitt 2.3). Als vorteilhaft im Hinblick auf die Erosionseigenschaften eines Materials erweisen sich eine hohe Schmelz- bzw. Siedetemperatur, hohe Dichte, Wärmeleitfähigkeit und Wärmekapazität, ein hohes Atomgewicht, sowie eine hohe Beständigkeit gegen Oxidation und Korrosion. Weitere wichtige Anforderungen sind eine ausreichende elektrische Leitfähigkeit, eine gute Thermoschockbeständigkeit, sowie eine hinreichende Duktilität, die bei der Herstellung eine große Rolle spielt.

Heutige Forschungsaktivitäten konzentrieren sich vor allem auf die Gruppe der Edelmetalle (EM) [66], die neben einem hohen Schmelzpunkt gute Oxidationseigenschaften zeigen. Aufgrund der hohen Edelmetallpreise finden jedoch weiterhin Aktivitäten auf dem Gebiet der Nickel- und Eisenlegierungen [67, 68] statt.

2.5.1. Nickellegierungen

Nickel wird mit verschiedenen Elementen legiert, um dessen Oxidationsbeständigkeit zu verbessern. Der Einfluss der Legierungselemente ist in Lehrbüchern [69, 70] gut beschrieben und soll deshalb nur kurz angerissen werden.

Derzeit werden vor allem zwei Legierungsgruppen eingesetzt: Legierungen mit hohem Chromgehalt (>10%), basierend auf Inconel™-Legierungen und Legierungen mit niedrigem bzw. keinem Gehalt an Chrom [71-73]. Chrom wird vor allem aufgrund seiner Wirkung gegen Oxidation und Korrosion zugesetzt. Aluminium und Silizium werden zulegiert, um die Oxidationsbeständigkeit zu erhöhen. Mangan erhöht die Beständigkeit gegen Schwefel. Kobalt, Hafnium und Rhenium steigern die Festigkeit. Kleine Mengen an Seltenerdmetallen, z.B. Yttrium führen zu einer weiteren Verbesserung der Oxidationsbeständigkeit, so dass der Aluminium- und Siliziumgehalt reduziert werden kann. Ähnliche Maßnahmen werden auch bei Eisenbasislegierungen ergriffen.

2.5.2. Edelmetalllegierungen

Bereits in den 50er Jahren wurde die herausragende Erosionsbeständigkeit von *Platin* erkannt und als Elektrodenmaterial in Zündkerzen verwendet. Dennoch verlor es schnell an Bedeutung, da Platin zusammen mit Blei, welches zur Erhöhung der Klopfestigkeit dem Kraftstoff zugesetzt wurde, ein tief schmelzendes Eutektikum bei 290°C bildet [74]. Zusätzlich wird Platin durch die Bildung von Bleioxiden stark angegriffen [75]. Seit der Wiedereinführung von bleifreiem Kraftstoff vor 20 Jahren wird jedoch wieder verstärkt auf Platin und andere Edelmetalle für ‚Longlife‘-Zündkerzen gesetzt.

Neben reinem Platin werden vor allem Platinlegierungen verwendet. Bevorzugte Legierungselemente sind Iridium, Rhodium, Wolfram und Nickel.

Iridium erhöht die Beständigkeit gegen bleihaltige Kraftstoffe [75, 76]. Der Einfluss auf die Erosionsbeständigkeit ist unklar. Während BEAUDET [77] eine erhöhte Erosionsbeständigkeit aufgrund eines höheren Schmelzpunktes der Legierung sieht, zeigen Untersuchungen von KATOH und KANAO [78] das Gegenteil. Die Zugabe von Wolfram zu Platin-Iridium-Legierungen führt zu einer deutlich erhöhten Erosionsbeständigkeit [76]. Der Einfluss von Nickel auf die Abbrandfestigkeit ist nur gering, jedoch wird das Kornwachstum bei hohen Temperaturen unterdrückt [79]. Weiterhin werden Y_2O_3 oder ZrO_2 zugesetzt, um die mechanischen Eigenschaften zu verbessern [80], die Zündspannung abzusenken und die Kornstruktur zu stabilisieren [81].

Iridium weist gegenüber Platin einen erhöhten Schmelzpunkt auf, wodurch Iridium in den Fokus aktueller Forschungsaktivitäten gerückt ist [82]. Aufgrund des hohen Schmelzpunktes zeigen Iridiumlegierungen gegenüber Platin eine höhere Erosionsbeständigkeit [59]. Die Oxidationsbeständigkeit von Iridium ist jedoch durch die Bildung flüchtiger Iridiumoxide bei hohen Temperaturen deutlich schlechter, wodurch die Verwendung von reinem Iridium als Elektrodenmaterial stark eingeschränkt ist. Um die Oxidationsbeständigkeit zu verbessern, werden vorwiegend Platinmetalle zulegiert. Rhodium bildet an der Elektroden Spitze eine passivierende Oxidschicht und schützt die Iridium-Elektrode vor oxidativen Angriffen [83-86]. Durch die Zugabe von Ruthenium oder Rhenium wird die Erosionsbeständigkeit weiter verbessert. Wahrscheinlich bildet sich eine Schicht aus einem Mischoxid (Ir-Ru/Re-Rh) [86]. Der optimale Rhodiumgehalt ist umstritten und liegt zwischen 18 und 40 gew.% [86, 87]. Ein anderer Ansatz der verfolgt wird, ist die Legierung mit Platin. Durch die Abdampfung von Iridium bleibt an der Oberfläche eine dichte Platinschicht zurück, die Iridium ebenfalls vor weiterer Oxidation schützt [83, 88, 89]. Die Zugabe von Palladium wirkt auf ähnliche Weise jedoch ineffektiver als Platin [87]. Nickel kann ebenfalls die Oxidationsbeständigkeit von Iridium erhöhen [83]. Durch den Zusatz von Selten-erdmetalloxiden [90] wird die Erosionsbeständigkeit erhöht. NISHIO et al. [64] führen dieses Verhalten auf eine reduzierte Sputterrate aufgrund des höheren Molekulargewichts der Oxide zurück. Zur Verbesserung der Duktilität und somit der Verarbeitbarkeit von Iridium und dessen Legierungen, werden Wolfram, Thorium und Cer zulegiert [87].

Um einen kostengünstigen Ersatz für Platin zu finden, wurden Legierungen auf *Palladium* [91] und *Ruthenium*-Basis [92] entwickelt. Diese Legierungen zeigen jedoch aufgrund des schlechteren Oxidationsverhaltens gegenüber Platin eine geringere Erosionsbeständigkeit. *Silber* wird aufgrund seiner hohen Wärmeleitfähigkeit vor allem im Motorsportbereich eingesetzt. Es wird schon bei niedrigen Temperaturen durch Sauerstoff und Schwefel geschädigt [79]. Da die Wechselintervalle sehr kurz gehalten werden, spielt die Erosionsbeständigkeit nur eine untergeordnete Rolle.

2.6. Oxidationseigenschaften der Elektrodenmaterialien

Da die Oxidation von Nickel in der Literatur [69, 70] umfassend dargestellt ist, wird sie hier nur in ihren Grundzügen beschrieben. Über die Oxidation der Edelmetalle ist weitaus weniger bekannt. Daher werden zum einen der Oxidationsmechanismus und zum anderen eine Sammlung von Oxidationsdaten vorgestellt.

2.6.1. Oxidation von Nickel

Bei erhöhten Temperaturen bildet Nickel in Gegenwart von Sauerstoff eine dichte Oxidschicht, deren Wachstum nach einem parabolischen Gesetz beschrieben werden kann [93]:

$$d_{ox}^2 = k_p' \cdot t \quad (2.12)$$

wobei

$$k_p' = k_p \cdot \left(\frac{M_{NiO}}{\rho_{NiO} \cdot M_O} \right)^2 \quad (2.12a)$$

und

$$k_p = k_{p,0} \cdot e^{-\frac{E_{a,Ni}}{RT}} \quad (2.12b)$$

Dabei ist d_{ox} die Oxidschichtdicke, M_{NiO} und M_O sind die Molekulargewichte des Oxids bzw. von Sauerstoff, ρ_{NiO} ist die Dichte von NiO, k_p die parabolische Oxidationskonstante, $k_{p,0}$ ein Vorfaktor, E_a die Aktivierungsenergie der Oxidation, R die allgemeine Gaskonstante und T die Temperatur an der Oberfläche.

Durch die Aufnahme von Sauerstoff nimmt das Gewicht der oxidierenden Probe zu. Zur Bildung des Oxids müssen Ionen durch die Schicht diffundieren. Im Fall von reinem Nickel diffundieren Nickel-Ionen schneller als Sauerstoff-Ionen. Dies bedeutet, dass die Oxidschicht an der Grenzfläche zur Gasatmosphäre wächst. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist hierbei die Diffusion der Nickel-Ionen durch die Oxidschicht. Im Anfangsstadium, wenn die Schicht sehr dünn ($d_{ox} < 100$ nm) ist, wird die Geschwindigkeit der Oxidation von der Reaktionsrate kontrolliert und ist dadurch sehr groß. Das Wachstum der Schicht erfolgt dann meist nach einem linearen oder logarithmischen Gesetz.

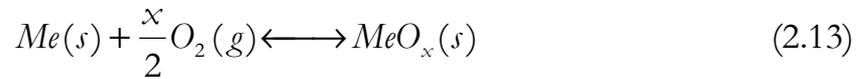
2.6.2. Oxidation der Edelmetalle

Der Begriff ‚Edelmetalle‘ leitet sich vor allem aus der hohen Beständigkeit der Edelmetalle gegen Sauerstoff ab. Im Gegensatz zu Nickel bilden Edelmetalle bei technisch relevanten Temperaturen nur ganz dünne oder meist gar keine Oxidschichten. Die Oxidation ist bei diesen Temperaturen stets mit einem Masseverlust verbunden, der in der Bildung flüchtiger Oxidmoleküle begründet ist. So liegt z.B. der Dampfdruck von Platinoxid bei 1000°C etwa sieben Größenordnungen² über dem Dampfdruck von reinem Platin.

² berechnet mit Hilfe von Daten aus [97] und [105]

Oxidation unterhalb der Dissoziationstemperatur

Bei geringen Temperaturen, *unterhalb* der Dissoziationstemperatur des korrespondierenden Oxids, bilden Edelmetalle auf ihrer Oberfläche, vergleichbar mit der Oxidation von Nickel, dünne Oxidschichten:



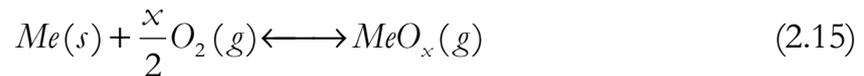
Über der Oxidschicht stellt sich ein Gleichgewicht zwischen festem und gasförmigem Oxid ein:



Über dieses Gleichgewicht wird der Schicht kontinuierlich MeO_x entzogen, so dass die Schicht über das Gleichgewicht zwischen Edelmetall und Sauerstoff stetig wieder aufgebaut wird. Die Oxidschicht schützt demnach das Material nicht vor einem weiteren oxidativen Angriff, wie es bei der passivierenden Oxidation der Fall ist. Durch die Oxidverdampfung wird das Material direkt geschädigt.

Oxidation oberhalb der Dissoziationstemperatur

Oberhalb der Dissoziationstemperatur T_{diss} (siehe Anhang, Tabelle A.1) sind die Oxidschichten thermodynamisch nicht mehr stabil. Dennoch tritt oberhalb dieser Temperatur ein Masseverlust ein, der Größenordnungen über der Metallverdampfung im Vakuum liegt. Dieser Vorgang kann durch Kombination der Reaktionen (2.13) und (2.14) wie folgt beschrieben werden:



Dabei kann das in Gleichung (2.13) entstehende feste Oxidmolekül als Zwischenprodukt betrachtet werden, welches an der Platinoberfläche adsorbiert ist. Obwohl der Reaktionsteilschritt (2.13) gleichgewichtsthermodynamisch betrachtet oberhalb der Dissoziationstemperatur praktisch nicht abläuft, wird dennoch eine beträchtliche Menge an Metalloxid gebildet. Dies ist darauf zurückzuführen, dass das Produkt kontinuierlich aus dem Gleichgewicht nach Gleichung (2.14) entzogen wird.

Druckabhängigkeit der Oxidation

Bei *geringen* Drücken (<10 mbar) dampft das gebildete Metalloxid leicht ab. Die Geschwindigkeit der Oxidation wird folglich von der *Reaktionsrate* bestimmt und ist damit proportional zum Sauerstoffpartialdruck. Bei diesen Bedingungen stellt sich kein Gleichgewicht zwischen der Gasphase und der Oberfläche ein.

Bei *hohen* Drücken steigt die Oxidationsrate mit zunehmendem Druck nur leicht an. Die Geschwindigkeit der Oxidation ist von der Transportgeschwindigkeit des Oxids durch eine gasförmige Grenzschicht bestimmt. Der von FRYBURG [94]

vorgeschlagene Rückprallmechanismus besagt, dass Oxidmoleküle durch Stöße mit umgebenden Gasmolekülen wieder auf die Oberfläche zurückgestoßen werden, dort aufgrund der hohen Temperatur der Platinoberfläche nicht stabil sind und somit in ihre Elemente zerfallen.

Die Oxidationsrate S von Edelmetallen kann bei hohen Drücken wie folgt beschrieben werden:

$$S = s \cdot k_T \cdot K \cdot p_{O_2}^{\frac{x}{2}} \quad (2.16)$$

wobei s eine Konstante, k_T die Geschwindigkeitskonstante des Transportprozesses der Oxidmoleküle durch die Grenzschicht, K die Gleichgewichtskonstante und p_{O_2} der Sauerstoffpartialdruck sind.

Dies bedeutet, dass bei hohen Drücken der Masseverlust von der Gleichgewichtskonstanten, dem Sauerstoffpartialdruck und der Geschwindigkeit des Transportes gasförmiger Oxidmoleküle durch die Grenzschicht abhängt.

Temperaturabhängigkeit der Oxidation

Aufgrund des endergonischen Charakters der Reaktion nimmt die Gleichgewichtskonstante mit zunehmender Temperatur ab. Die Geschwindigkeiten der Prozesse an der Oberfläche und der Transportprozesse in der Grenzschicht nehmen jedoch zu, so dass auch die Oxidationsgeschwindigkeit effektiv ansteigt. Der Transportprozess und dessen Abhängigkeit von der Temperatur sind sehr komplex. Eine genaue Modellierung ist äußerst aufwändig. Ansätze zur Beschreibung der Vorgänge wurden von WIMBER et al. [95, 96] vorgestellt. Diese berücksichtigen neben der Diffusion auch die freie Konvektion als Transportmechanismus. Dabei spielen sowohl die Oberflächen- als auch die Umgebungstemperatur eine Rolle. Weiterhin bestimmt die Oberflächentemperatur die kinetische Energie und somit die Geschwindigkeit mit der die Oxidmoleküle die Oberfläche verlassen. Dies wirkt sich direkt in k_T aus.

Einfluss des Rückpralleffekts auf die Oxidation

Am anschaulichsten wird der Rückpralleffekt durch die Rückreaktion in Gleichung (2.15) beschrieben. Auf einer Zeitskala betrachtet findet dieser jedoch in zwei sehr unterschiedlichen Bereichen statt. Auf der *einen Seite* steht die nach der Oxidbildung unmittelbare Rückreaktion, wie sie durch den Reaktionsteilschritt in Gleichung (2.19) beschrieben wird. Wird das gebildete Oxidmolekül dem Gleichgewicht aufgrund eines hohen Umgebungsdrucks nicht schnell genug entzogen, so dissoziiert das Oxid wieder in seine Elemente. Auf der *anderen Seite* kann die Rückreaktion auch zeitlich verzögert erfolgen. Dabei diffundiert das Oxidmolekül zunächst innerhalb der Grenzschicht, lagert sich jedoch erst später wieder an anderer Stelle an. Probengröße, Umgebungstemperatur und Strömungsgeschwindigkeit nehmen direkt Einfluss [97] auf die Transportprozesse in der Grenzschicht und auf die Wahrscheinlichkeit der Wiederanlagerung flüchtiger Oxide. Dadurch erklärt sich der Einfluss der genannten Parameter auf die

Oxidationsrate und die dadurch bedingte große Streubreite der Oxidationsdaten in der Literatur (siehe Bild 2.11). So zeigt z.B. eine Probe, die in einem Ofen erwärmt wird, eine geringere Oxidationsrate als eine Probe, die induktiv geheizt wird und deren Umgebung deutlich kühler ist. Diese Einflüsse sind zu berücksichtigen, wenn Prüfstandsexperimente mit realen Motordauerläufen verglichen werden sollen.

Beschreibung des Oxidationsmechanismus

Die Oxidation der Edelmetalle läuft im Allgemeinen nach folgenden Teilschritten ab (Bild 2.10). Die einzelnen Schritte gehen fließend ineinander über:

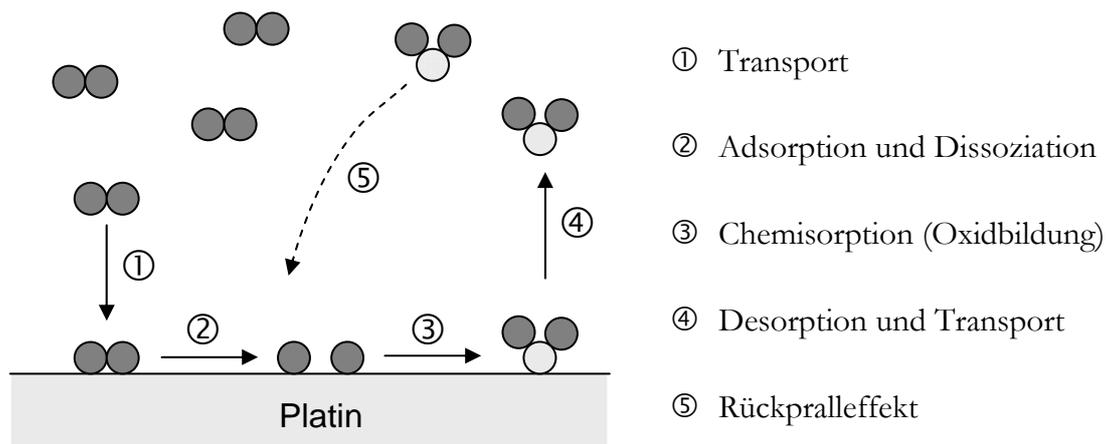
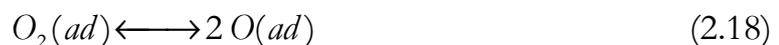


Bild 2.10: Schematische Darstellung des Oxidationsmechanismus der Edelmetalle am Beispiel von Platin.

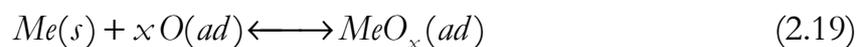
① Transport der Sauerstoff-Moleküle durch die Gasphase zur Metalloberfläche mit nachfolgender physikalischer Adsorption:



② Dissoziation der Sauerstoff-Moleküle:



③ Chemisorption der Sauerstoffatome an der Oberfläche des Edelmetalls:



④ Desorption (Verdampfung von Oxiden):



⑤ Rückpralleffekt: Reaktion in umgekehrter Reihenfolge beginnend mit Schritt ④

Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist die Dissoziation von Sauerstoff. FRYBURG [98] ermittelte bei Platin eine um den Faktor 400-600 höhere Oxidationsgeschwindigkeit bei der Anwesenheit von atomarem Sauerstoff.

Sammlung und Vergleich von Oxidationsdaten

Oxidationsdaten der Edelmetalle Rhodium [99-104], Platin [94, 99-107], Palladium [101-103, 105] und Iridium [95, 96, 99-101] sind in Bild 2.11 einander gegenübergestellt. Dabei sind der Übersichtlichkeit halber jeweils nur die Bereiche angegeben, in denen sich die entsprechenden Literaturdaten bewegen. Die großen Streuungen kommen, wie bereits oben angesprochen, aufgrund der unterschiedlichen Versuchsparameter (Umgebungstemperatur, Probengröße, Atmosphäre) zustande.

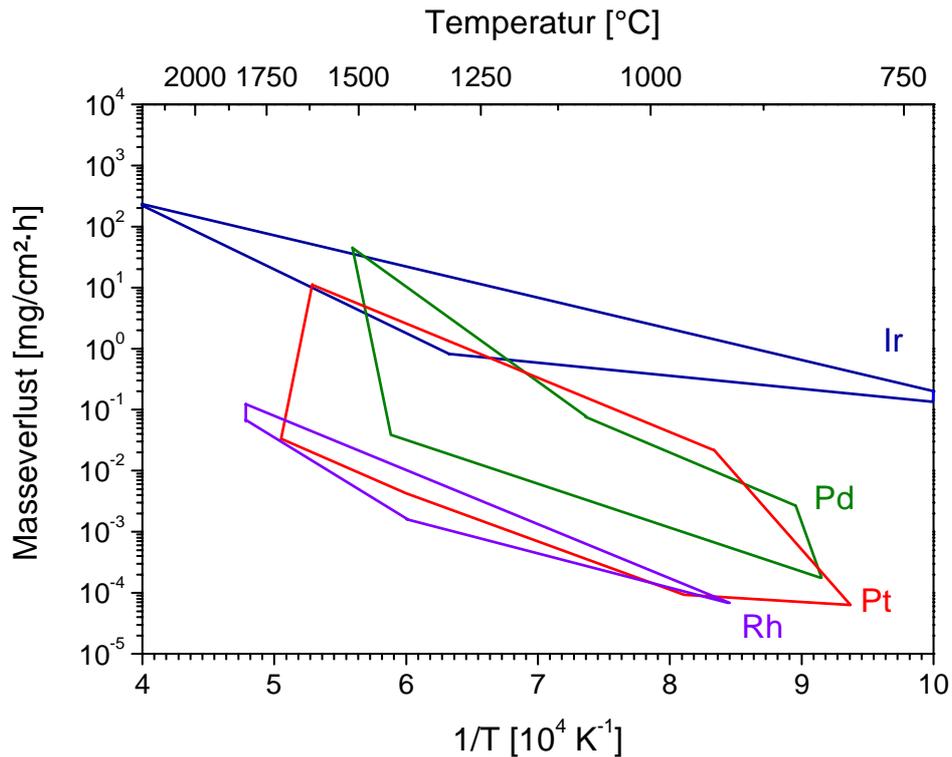


Bild 2.11: Vergleich der Oxidationsdaten von Rhodium, Platin, Palladium und Iridium. Die jeweiligen Bereiche kennzeichnen die Streubreite der Daten aus der Literatur. Für die Edelmetalle Gold und Silber liegen keine temperaturabhängigen Werte vor, so dass auf deren Darstellung verzichtet wurde.

Rhodium und Platin sind die oxidationsbeständigsten Elemente, gefolgt von Palladium und Iridium. Gold und Silber sind in dieser Darstellung nicht aufgeführt, da in der Literatur nur sehr wenige Daten vorhanden sind. Es gilt jedoch als sicher, dass Gold die höchste Beständigkeit aller Edelmetalle aufweist [102]. Die Oxidationsraten von Silber liegen im Bereich der Raten von Iridium.

Kapitel 3

Verschleißprüfung

Die zuverlässige Quantifizierung des Elektrodenverschleißes ist entscheidend, um die Erosionsbeständigkeit eines Materials unter vorgegebenen Bedingungen zu charakterisieren. Hierzu ist eine schnelle, verlässliche und reproduzierbare Prüfmethode erforderlich. Die beiden Hauptbestandteile einer solchen Methode sind die definierte *Erzeugung von Erosion* und deren *Messung*. In der Literatur wurden hierzu unterschiedliche Ansätze entwickelt.

3.1. Ansätze in der Literatur

Eine oft verwendete Prüfmethode ist die Untersuchung der lokalen Schädigung, die ein *einzelner Funke* auf der Elektrodenoberfläche hinterlässt. Dadurch ist es möglich, gezielt Informationen über die Wechselwirkung des Funkenplasmas mit der Materialoberfläche zu erhalten [49, 44]. LASAGNI et al. [52] benutzten diese Methode in Kombination mit Weißlichtinterferometrie (WLI) zur Quantifizierung des lokalen Materialabtrages, der durch einzelne Hochdruckgasentladungen entsteht. Leider lässt diese Methode Langzeiteffekte, z.B. Oxidation und Korrosion, wie sie in Motoren vorherrschen, außer acht.

Im Gegensatz zu Einzelbefunkungsexperimenten können die Versuche auch in Form eines *Dauerlaufes* durchgeführt werden. In diesem Fall können zusätzliche Einflussfaktoren auf die Erosion berücksichtigt werden. ASIK [60] benutzte eine Verbrennungskammer und untersuchte die erodierten Elektroden mit metallographischen Methoden. GRAY et al. [108] bestimmte den Materialverlust, indem er die Kathode vor und nach der Befunkung wog. GOERING [47] führte seine Experimente in LKW-Motoren durch, um hohe Erosionsraten herbeizuführen und ermittelte die Zunahme des Elektrodenabstandes mit einer Messschraube. Obwohl das PASCHEN-Gesetz [16] eine Beziehung zwischen dem Elektrodenabstand und der Zündspannung vorhersagt, erwies sich die elektrische Messung als unzuverlässig und ist folglich als Maß für die Erosion nicht zu gebrauchen. Aufgrund der Streuung der Verschleißwerte im Motordauerlauf versuchte er, einen Prüfstand zu entwickeln, der es ermöglicht, Verschleiß unter definierten und kontrollierbaren

Bedingungen zu erzeugen. Bedauerlicherweise war es nicht möglich, das Material auf diese Weise ausreichend stark zu schädigen. YOUNG and GRIMES [58] führten sowohl Dauerläufe im Motor als auch im Prüfstand durch und ermittelten die Zunahme des Elektrodenabstandes. Letztere erfolgten in einer Kammer mit getrockneter Luft unter einem Druck von 4 bar. Die Elektroden wurden bei Raumtemperatur befeuchtet. Dies steht im Gegensatz zu den Bedingungen im Motor, wo die Elektroden Temperaturen bis zu 900°C [1] ausgesetzt sind. Solche Temperaturen können durch den Funken selbst nicht erreicht werden. Dies muss beim Aufbau eines Prüfstandes beachtet werden.

Das Ziel, das in dieser Arbeit verfolgt wird, ist eine Methode darzustellen, die es erlaubt, Elektrodenverschleiß in Abhängigkeit seiner Einflussfaktoren unter definierten Bedingungen möglichst realitätsnah zu charakterisieren. Diese Anforderungen können durch Motordauerläufe, wenn sie auch noch so nahe an der Realität liegen, nicht erfüllt werden. Daher ist es wichtig, einen Prüfstand zu entwickeln, der es erlaubt Parameter frei zu variieren und zu kontrollieren. Es ist dabei unerlässlich, die wesentlichen Bedingungen im Motor, wie den Druck zum Zündzeitpunkt und die Elektrodentemperatur, in einem Prüfstandsversuch abzubilden.

3.2. Verschleißerzeugung

3.2.1. Prinzip der Funkenerzeugung

Ein Funkendurchschlag findet statt, wenn eine ausreichend hohe Spannung zwischen zwei Elektroden angelegt wird. Dies ist schematisch in Bild 3.1 dargestellt:

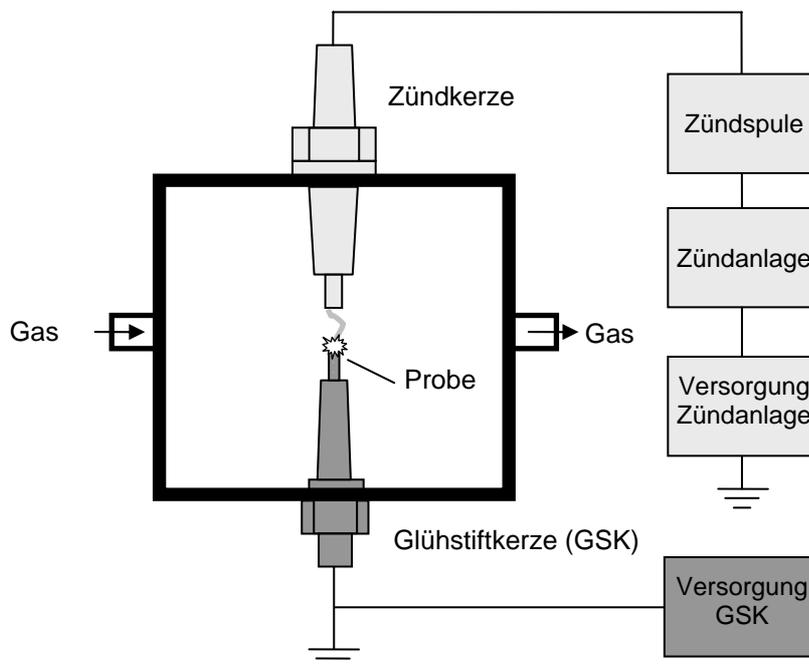


Bild 3.1: Prinzip der Verschleißerzeugung: In einer Druckkammer ist die Mittelelektrode einer Zündkerze der auf Masse liegenden Probe gegenübergestellt. Durch Anlegen einer ausreichend hohen Spannung kann ein Funkendurchschlag herbeigeführt werden.

In einer Druckkammer ist eine Zündkerze ohne Abbrandwiderstand, deren Gegenelektrode entfernt wurde, einer Glühstiftkerze (GSK) gegenübergestellt. Auf deren Spitze ist die zu untersuchende Probe elektrisch leitend kontaktiert. Die Glühstiftkerze kann samt der Probe erhitzt werden. Dadurch können Elektrodentemperaturen im Bereich von 25 – 1000°C realisiert werden. Die Hochspannung wird von einer Zündspule erzeugt, welche von einer Zündanlage angesteuert wird. Eine detaillierte Beschreibung des zugehörigen elektrischen Systems ist im folgenden Abschnitt dargestellt. In die Druckkammer können diverse Gase bis zu einem Druck von 15 bar eingelassen werden.

3.2.2. Das Zündsystem

Das Ersatzschaltbild des Zündsystems ist in Bild 3.2 dargestellt. Die Primärseite der Spule wird über das Anlegen der Batteriespannung U_{Bat} an die Primärwicklung geladen. Hierzu wird der Primärstromkreis mittels eines Hochleistungstransistors, der als einfacher Schalter betrachtet werden kann und mit einer bestimmten Frequenz von einem Taktgenerator angesteuert wird, geschlossen. Dadurch wird die Spule, deren Ladestromverlauf nach

$$I_p(t) = \frac{U_{Bat}}{R_p} \left(1 - e^{-\frac{t \cdot R_p}{L_C}} \right) \quad (3.1)$$

beschrieben wird, geladen. Die primärseitig gespeicherte Energie ($E_p = \frac{1}{2} \cdot L_C \cdot I_p^2$) kann damit sowohl über die Batteriespannung als auch über die Ladezeit gesteuert werden. Wird der Stromkreis am Ende der Ladezeit wieder unterbrochen, so bricht das Magnetfeld der Spule zusammen. Gemäß der LENZschen Regel wird dann auf der Sekundärseite eine Spannung induziert. Der daraus resultierende Stromfluss lädt zuerst die sekundärseitigen Kapazitäten C_S , C_L , C_1 und C_2 auf. Demzufolge wächst die Spannung zwischen der Mittelelektrode der Zündkerze und der auf Masse liegenden Probe stetig an, bis die zum Durchbruch notwendige Spannung erreicht ist. Fortan fließt ein Strom über den Plasmakanal des Funkens. Zuerst entladen sich die bis zur Zündspannung aufgeladenen Kapazitäten. Dies erfolgt sehr schnell und ereignet sich vor allem in der Durchbruch- und instationären Bogenphase. In der Nachentladungsphase wird die Spule entladen. Die Verläufe von Spannung und Strom an der Funkenstrecke sind schematisch – den jeweiligen Kapazitäten bzw. Induktivitäten zugeordnet – in Bild 3.3 dargestellt.

Während der Spannungsverlauf maßgeblich durch die physikalischen Prozesse des Plasmas beschrieben wird, ist der Strom durch das Zündsystem vorgegeben. Dessen Verlauf kann auch durch Anwenden folgender Gleichung nachvollzogen werden:

$$I = I_0 \cdot e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (3.2)$$

Dabei ist τ die Zeitkonstante für das Entladen

eines Kondensators $\tau = R \cdot C$ (3.3)

bzw. einer Spule $\tau = \frac{L}{R}$. (3.4)

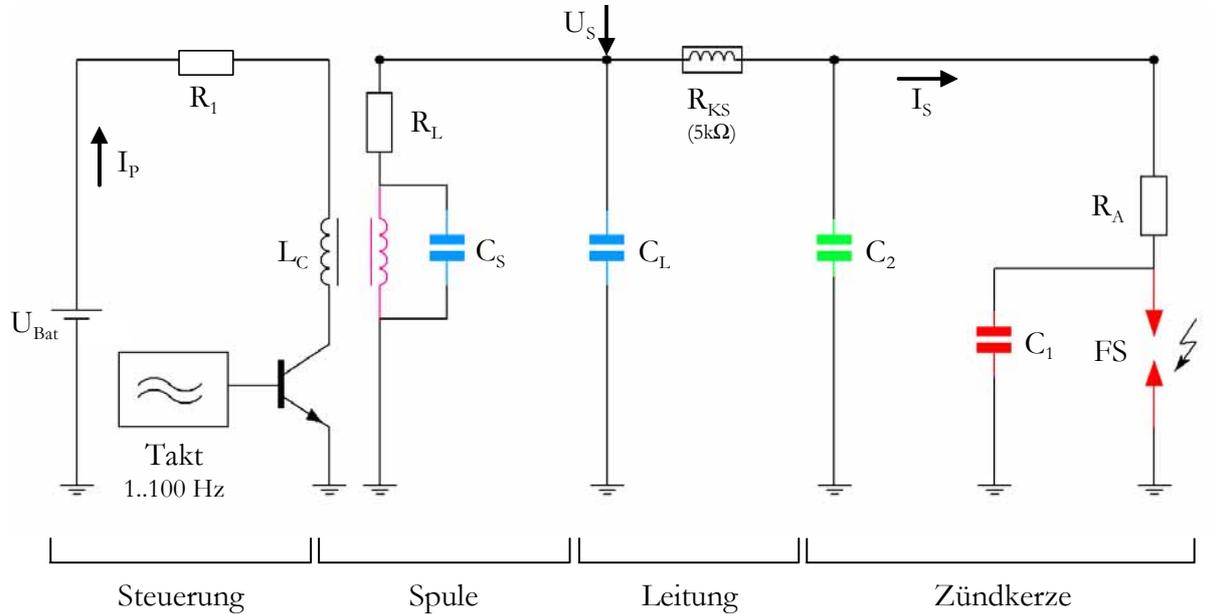


Bild 3.2: Ersatzschaltbild des Zündsystems: U_{Bat} : Batteriespannung, U_s : Spannung im Sekundärkreis, I_p : Strom im Primärkreis, I_s : Strom im Sekundärkreis, R_1 : primärseitiger Widerstand, R_L : Widerstand der Hochspannungsleitung, R_{KS} : Kerzenstecker, R_A : Abbrandwiderstand der Zündkerze, C_S : Kapazität der Spule, C_L : Kapazität der Hochspannungsleitung, C_1 : Kapazität der Zündkerze vor dem Abbrandwiderstand, C_2 : Kapazität der Zündkerze nach dem Abbrandwiderstand, L_C : Induktivität der Spule, FS: Funkenstrecke, Takt: Frequenzgenerator

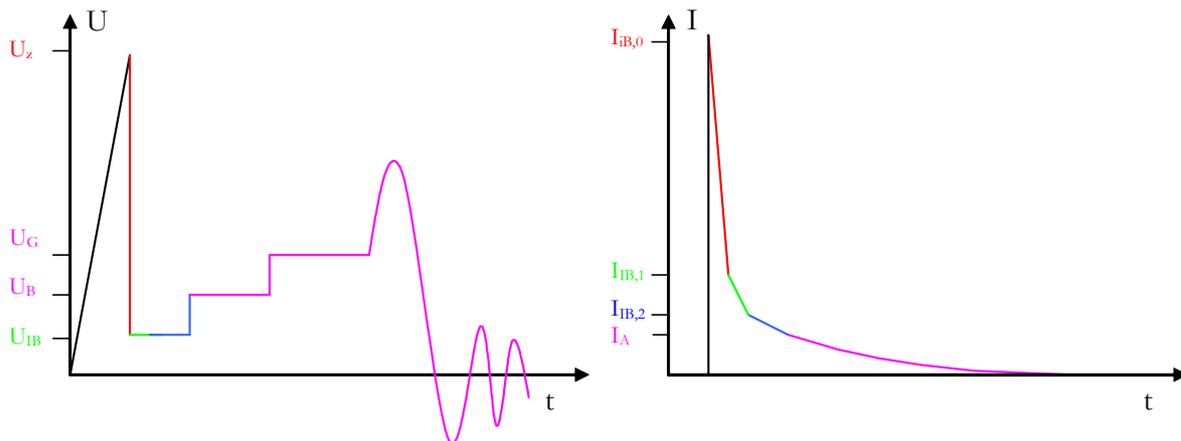


Bild 3.3: Schematische Verläufe der Spannung U und des Stroms I an der Funkenstrecke. In den Verläufen ist gekennzeichnet, in welcher Phasen die jeweiligen Kapazitäten bzw. Induktivitäten des Zündsystems entladen werden. Die Indizes stehen für die jeweiligen Phasen (IB : instationäre Bogenentladung, B : Bogenentladung, G : Glimmentladung)

Bei dem verwendeten Spulentyp handelt es sich um eine Asphaltspule, die bei einem maximalen Anfangsfunkenstrom von 140 mA eine Energie von etwa 90 mJ speichern kann. Die Spannungs- und Stromverläufe an der Sekundärseite jedes

einzelnen Funkens können wie in Bild 3.2 dargestellt mit einem Oszilloskop (LeCroy™ Waverunner 6100) aufgezeichnet werden. Das Oszilloskop verfügt über eine Bandbreite von 1 GHz und einer Datenerfassungsrate von bis zu 10 GS/s. Spannung und Strom werden mit einem Hochspannungstastkopf (Tektronix™ P6015A) mit einem Dämpfungsfaktor von 1000:1 und einer Bandbreite von 75 MHz bzw. einer Strommesszange (Tektronix™ TM502A) mit einer Bandbreite von 100 MHz gemessen.

3.2.3. Dauerlaufprüfstand

Basierend auf den einleitenden Überlegungen und dem in Abschnitt 3.2.1 dargestellten Funktionsprinzip wurde ein Dauerlaufprüfstand konstruiert, der im folgenden beschrieben wird. Um eine hohe Reproduzierbarkeit zu gewährleisten, ist es wichtig, dass möglichst viele Parameter konstant gehalten und kontinuierlich protokolliert werden.

Kernstück des Prüfstandes ist eine Druckkammer mit sechs Prüfpositionen (siehe Bild 3.4). Die Kammer wurde aus einem korrosionsbeständigem Edelstahl (1.4539) gefertigt. Dies ist notwendig, da sich im Funkenplasma reaktive Substanzen (z.B. Salpetersäure) bilden können, die das Kammermaterial chemisch angreifen. Die Probenanordnung kann zwischen paralleler und senkrechter Orientierung zur Schwerkraftrichtung durch einfaches Drehen der Kammer um ihre Mittelachse verändert werden. Ein Feingewinde ermöglicht, den Elektrodenabstand im Bereich zwischen 0 und 3 mm mit einer Genauigkeit von 0,05 mm einzustellen. Während eines Dauerlaufes bei hoher Temperatur kann die Kammer über einen Wasserkreislauf gekühlt werden. Druck und Gasfluss werden über ein Bronkhorst™ Flowbus System geregelt. Dieses besteht aus zwei Masseflussreglern, einem Manometer, einem Drosselventil und einer Regeleinheit (siehe Bild 3.5). Der Einsatz von zwei Masseflussreglern ermöglicht es, Gase zu mischen, wodurch z.B. der Sauerstoffpartialdruck in der Kammer eingestellt werden kann. Zur Temperaturregelung wird die Temperatur direkt unterhalb der Probe mit einem oxidationsbeständigem Thermoelement (Typ K mit IG-Mantel) gemessen. Abhängig von der bestimmten Temperatur wird die der Glühstiftkerze zugeführte Leistung über eine programmierbare Stromversorgung (Horizon™ Testron 2400K, 6x 20A/18V) geregelt. Um die Genauigkeit zu erhöhen, wurde zu Beginn eines jeden Experimentes die Temperatur unterhalb der Probe mit dem Wert abgeglichen, der über ein Pyrometer (Impac™ IGAQ10-LO) an der Spitze der Probe gemessen wurde. Der Messfleck beträgt 0,45 mm, wodurch selbst die Messung dünner Elektroden ($\varnothing \geq 0,6$ mm) ermöglicht wird. Darüber hinaus werden die Kammer- und Gastemperatur, sowie die Feuchtigkeit in der Kammer kontinuierlich gemessen. Sämtliche Messdaten wurden mit einem Rechner in Verbindung eines Datenerfassungssystems (Agilent™ 34970A) aufgezeichnet.

Die Zündspulen werden über ein Zündsystem seriell und unabhängig voneinander mit einer Frequenz zwischen 1 und 100 Hz angesteuert. Die Ladezeit jeder Spule kann zwischen 0 und 15 ms eingestellt werden. Eine Beschreibung der Funktionsweise der Zündanlage ist weiter unten dargestellt.

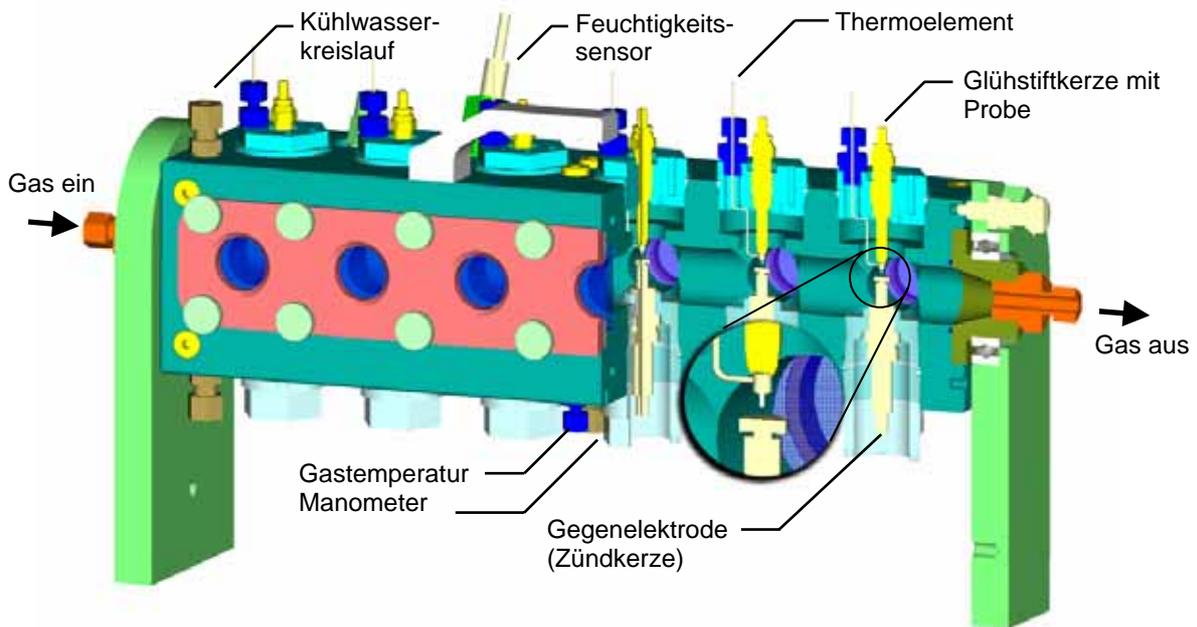


Bild 3.4: Skizze der Druckkammer: Jeweils sechs Glühstiftkerzen sind gegenüberliegenden Gegenelektroden in einer Druckkammer angeordnet. Durch Drehung um die Mittelachse der Kammer kann die Probenausrichtung zwischen vertikal und horizontal geändert werden.

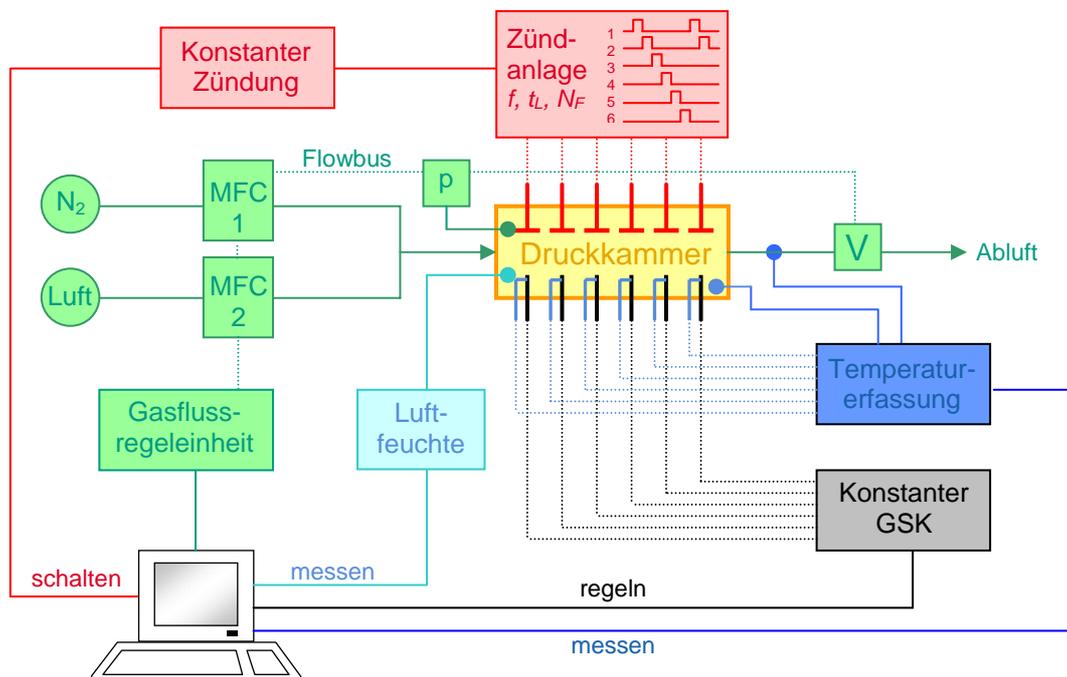


Bild 3.5: Schematische Darstellung des Prüfstandaufbaus. In der Druckkammer können sechs Elektroden parallel befunkt werden. Der Gasdruck, die Gasflussrate und die Elektrodentemperatur können direkt geregelt werden. Über die Zündanlage können die Spulen seriell und unabhängig voneinander angesteuert werden. Hierdurch ist es möglich die Ladezeiten t_L für jede Spule separat einzustellen, so dass die Energie jeder Spule angepasst werden kann. Außerdem wird die Anzahl der Funken N_F für jede Prüfposition getrennt gezählt. (MFC=Masseflussregler)

Neben des beschriebenen Prüfstandes wurde im Rahmen dieser Arbeit ein zweiter Prüfstand verwendet, der es ermöglicht 18 Proben parallel zu befunken. Druck und Durchfluss können hier jedoch nicht geregelt werden. Außerdem ist es nicht möglich, jede Glühstiftkerze direkt anzusprechen und somit die Temperatur jeder Probe individuell zu regeln. Ebenso kann die Ladezeit nicht auf jede Zündspule angepasst werden. Dies bedingt eine etwas höhere Streubreite der ermittelten Verschleißwerte (siehe Abschnitt 3.4). Der Vorteil dieses Prüfstandes liegt in der gleichzeitigen Prüfung vieler Elektroden. Dadurch ist es z.B. möglich, einzelne Parameter, wie Elektrodenabstand oder -durchmesser, über einen großen Bereich zu variieren. Da während eines Dauerlaufes alle Elektroden dieselben äußeren Einflüsse erfahren und die Werte relativ zueinander von Bedeutung sind, kann in diesem Fall auf eine Regelung der Einflüsse während des Dauerlaufs verzichtet werden. Ferner kann der hohe Probendurchsatz dazu benutzt werden, eine Vorauswahl an interessanten Proben und Parametern zu treffen.

Zur Durchführung der Dauerlaufexperimente wurden Drähte der zu befunkenden Materialien mit einem Laser auf einen kleinen Zylinder aus Nickel geschweißt, der zuvor mit derselben Methode auf der Spitze einer Glühstiftkerze befestigt wurde. In der Mitte des Zylinders befindet sich eine kleine Sacklochbohrung, in der das Thermoelement zur Temperaturmessung bis zum Zylindermittelpunkt eingeführt wird. Bei allen Experimenten wurden Gase mit einer zu vernachlässigenden Feuchtigkeit (Taupunkt $< -40^{\circ}\text{C}$) eingesetzt.

Zündanlage

Die Zündanlage wurde so konzipiert, dass eine unabhängige und serielle Ansteuerung der Zündspulen ermöglicht wird. Durch die getrennte Einstellung der Ladezeiten und damit des Ladestroms können fertigungsbedingte Toleranzen der Spulenparameter ausgeglichen werden. Der Vorteil der zeitversetzten Ansteuerung liegt darin, dass der für das Aufladen der Spulen benötigte Spitzenstrom am Ende der Ladephase nicht gleichzeitig von der Stromversorgung bereitgestellt werden muss. Bei einem Ladestrom von 10 A wären hierzu 60 A notwendig. Der maximale Strombedarf im Fall der Asphaltspule lässt sich somit auf 16 A reduzieren. Das Prinzip der Zündanlage lässt sich wie folgt vereinfacht darstellen.

Ein Taktgenerator (4047) gibt den Grundtakt des Systems vor, welcher durch ein Potentiometer eingestellt werden kann. Dieser muss das sechsfache der Frequenz betragen, die an der Funkenstrecke erwünscht ist. Die erzeugten Impulse werden über ein Schieberegister, bestehend aus sechs Flip-Flops (4027) auf die jeweiligen Kanäle des Systems verteilt. Gelangt der Impuls z.B. auf das Flip-Flop 1, so wird er durchgeschaltet und gleichzeitig das Flip-Flop 2 für den nächsten Impuls geöffnet. An jedem der sechs Ausgänge des Schieberegisters liegen somit Impulse mit der gewünschten Frequenz an, die entsprechend des Grundtaktes zueinander zeitversetzt sind. Da die Länge der Impulse nicht der Ladezeit entspricht, mit der die Spule aufgeladen werden soll, wird über eine T_i/T_p -Schaltung (i: Impuls, p: Pause) das Taktverhältnis (Zeit Impuls : Zeit Pause) verändert. Dies wird über ein Monoflop realisiert, das bei Eingang eines Impulses, unabhängig von dessen

Länge, ein Ausgangssignal der gewünschten Dauer liefert. Dieses Signal mit der Länge der Ladezeit steuert den Hochleistungstransistor (IGBT) an (vgl. Abschnitt 3.2.2), der die Batteriespannung zur Spule durchschaltet. Die Spule wird geladen, solange der Spannungspuls an der Basis des Transistors anliegt. Die Anzahl der Funken jedes Kanals werden direkt über das Signal der Basis des Transistors erfasst und über ein LC-Display angezeigt.

3.2.4. Einzelkammer

Neben des Dauerlaufprüfstandes wurde eine einzelne Kammer aufgebaut, die es erlaubt Experimente flexibel durchzuführen. Anwendungsbereiche sind unter anderem die Untersuchung des Schädigungsverhaltens, sowie die elektrische, optische und spektroskopische Charakterisierung einzelner Funken.

Der Aufbau basiert auf dem in Abschnitt 3.2.1 dargestellten Prinzip. Die Druckkammer besteht aus einer Messinglegierung und wird über einen Wasserkreislauf gekühlt. Der Gasdruck wird über ein Ventil und ein digitales Manometer (Leitenberger™ DTG-35) eingestellt. Der Gasfluss kann mit einem Masseflussregler (Bronkhorst™ P502C), der am Gasauslass die Funktion eines Drosselventils übernimmt, konstant gehalten werden. Der Elektrodenabstand kann ebenfalls im Bereich zwischen 0 und 3 mm mit einer Genauigkeit von 0,05 mm variiert werden. Über ein Quarzglas-Fenster in der Kammer kann die Temperatur im Bereich zwischen 350 und 1300°C mit Hilfe eines Pyrometers (Impac™ IGAQ10-LO) bestimmt werden.

Zur Untersuchung des Schädigungsverhaltens einzelner Funken wurden an der Stirnfläche polierte Zylinder mit einem Durchmesser von 3 mm verwendet. Diese wurden einzelnen Funken unter definierten Bedingungen ausgesetzt. Die dadurch entstandenen Krater wurden mittels Weißlichtinterferometrie (WLI) (siehe Abschnitt 3.3.1) charakterisiert.

Ein Kamerasystem (PCO SensiCam™) ermöglicht die Aufnahme des Zündfunken und der Elektrodenoberfläche. Belichtungszeit und Auslöseverzögerung können im Bereich zwischen 0,1 und 1.000 µs eingestellt werden. Über eine elektrische Schaltung wird das Signal der Zündsteuerung in ein TTL-Signal gewandelt, welches zur Triggerung der Kamera benutzt wird. Somit können die Bilder jeweils relativ zum Zündzeitpunkt aufgenommen werden.

Ein weiteres Anwendungsgebiet der Einzelkammer ist die Plasmaemissionspektroskopie. Die Messungen wurden mit einem Avantes™-AVS-USB2000-Spektrometer durchgeführt. Hierzu wurde das gesamte vom Zündfunken emittierte Licht direkt hinter der Quarzglasscheibe der Funkenkammer über einen Lichtwellenleiter erfasst und in das Gerät eingekoppelt. Das Spektrometer ermöglicht durch die Aufnahme eines Referenzspektrums (ohne Funken) äußere Lichteinflüsse zu minimieren.

3.3. Verschleißmessung

Zur Quantifizierung des Verschleißvolumens und der Charakterisierung der Oberflächentopographie einzelner Krater wurde ein Weißlichtinterferometer verwendet. Um die makroskopische Schädigung, die eine Probe im Dauerlauf erfährt, zu messen, wurde die Profilüberlagerungsmethode angewandt [109]. Die Ermittlung des Volumens basiert hierbei auf der Rotation der Projektion einer Elektrode um deren Mittelachse.

3.3.1. Weißlichtinterferometrie

Ein weißer Lichtstrahl wird auf die Probe gerichtet und in einem MIRAU-Interferometer, wie in Bild 3.6 dargestellt, in zwei Strahlen aufgeteilt [110]. Der eine setzt seinen Weg in Richtung Probe fort, der andere wird auf einer inneren Referenzebene zurückreflektiert. Durch die unterschiedlich zurückgelegten Wegstrecken bilden die beiden Strahlen durch konstruktive und destruktive Interferenz ein Muster, welches hauptsächlich aus dunklen und hellen Streifen besteht. Während ein Piezokristall das Linsensystem in der Höhe variiert, durchlaufen verschiedene Punkte der Probe die dunkle Zone. Ihre Position wird von einer hochauflösenden CCD-Kamera erfasst und mit der Spannung am Piezokristall korreliert. Die Daten werden mittels Frequenz-Domänen-Analyse rechnerunterstützt verarbeitet, wodurch ein quantitatives dreidimensionales Bild der Oberfläche resultiert.

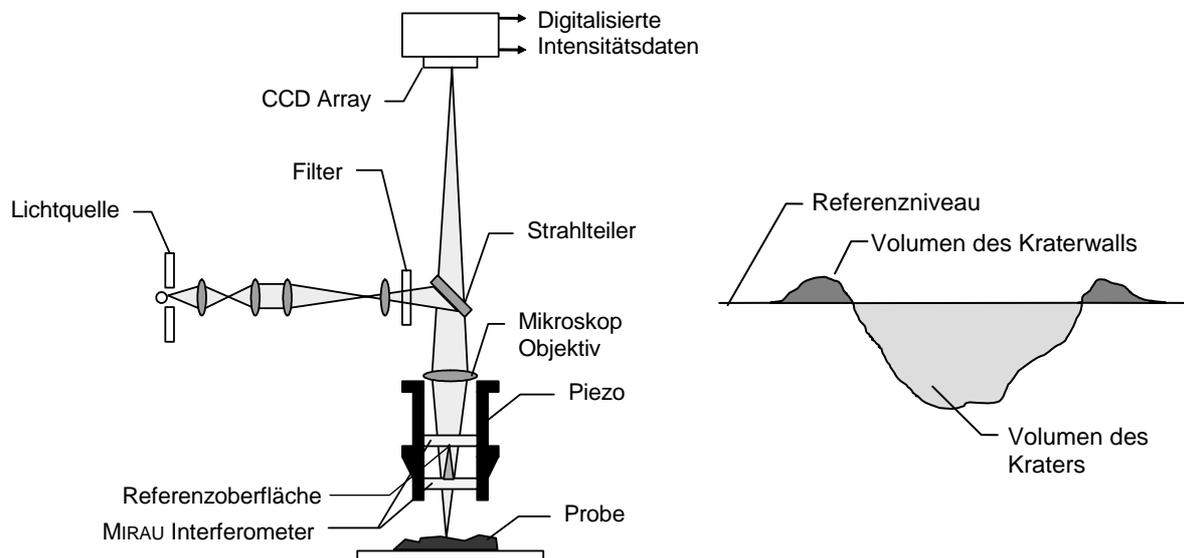


Bild 3.6: Schematische Darstellung des Prinzips der Weißlichtinterferometrie (links) [110] und der Volumenauswertung der Krater (rechts).

Die Krater wurden mit 800-facher Vergrößerung vermessen. Zur Ermittlung der Kraterabmessungen wurde der Kraterbereich als Testmaske und die Umgebung als Referenzmaske definiert (vgl. Bild 3.6). Es können zwei Teilvolumina – oberhalb und unterhalb der Referenzebene – beschrieben werden. Die Differenz

beider Teilvolumina ist das tatsächlich durch die Erosion im Krater verlorene Volumen [111]. Die vertikale Auflösung beträgt bis zu 0,3 nm, die laterale Auflösung bei der verwendeten Vergrößerung liegt bei 1 μm .

3.3.2. Profilüberlagerungsmethode

Der Verschleiß, der im Dauerlauf erodierten Elektroden, wird entsprechend der in Bild 3.7 dargestellten Methode [109] ermittelt. Hierbei wird das Profil der Elektrode im Gegenlicht einer telezentrischen Infrarot-Beleuchtung auf den CCD-Chip der Kamera projiziert. Von jeder Elektrode werden drei Ansichten durch Rotation um jeweils 120° um die Probenachse vor und nach der Befunkung aufgenommen.

Mit einem Bildbearbeitungsprogramm (ImagePro™ Plus) werden die jeweilig korrespondierenden Bilder ins Binärformat konvertiert und anschließend so überlagert, dass die Bilder bestmöglich übereinstimmen. Nicht übereinstimmende Pixel werden grau hervorgehoben.

Diese Tatsache macht man sich bei der Volumenermittlung zunutze. Über ein Makro werden die hervorgehobenen Pixel um die Hauptachse der Elektrode rotiert, welche anhand des Verlaufs der Elektrodenkanten über die ‚Methode kleinster Quadrate‘ bestimmt wird. Hieraus errechnet sich für jedes Pixel ein Torusvolumen mit quadratischem Querschnitt. Zur Volumenberechnung werden die einzelnen Torusvolumina der Pixel links und rechts der Rotationsachse getrennt voneinander aufsummiert und daraus der Mittelwert ermittelt. Der Verschleißwert wiederum errechnet sich aus dem Mittelwert der drei Einzelmessungen.

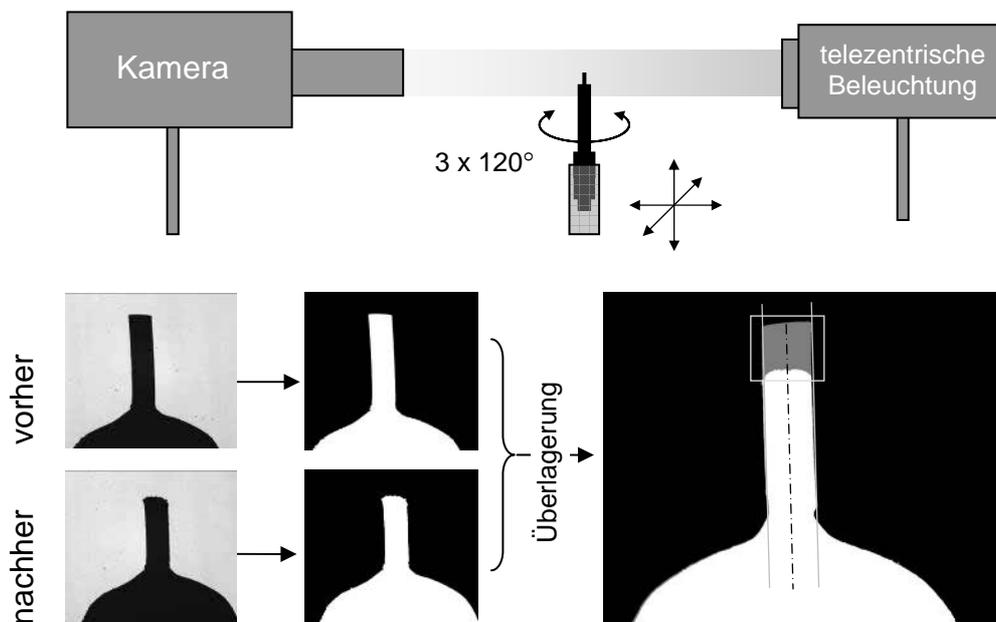


Bild 3.7: Schematische Darstellung des Prinzips der Profilüberlagerungsmethode. Um das Verschleißvolumen zu ermitteln, werden Bilder im Gegenlicht einer telezentrischen Beleuchtung, jeweils vor und nach Befunkung aufgenommen. Das Differenzvolumen kann aus dem grau hervorgehobenen Bereich des Überlagerungsbildes errechnet werden.

3.4. Statistische Betrachtung

Die Genauigkeit eines Messwertes hängt sowohl von der Reproduzierbarkeit der Verschleißerzeugung im Prüfstand als auch vom Fehlereinfluss der Profilüberlagerungsmethode ab. Da zur Auswertung des Erosionsvolumens eine Messmethode notwendig ist, setzt sich der Fehler des Verschleißwertes folglich immer aus beiden Anteilen zusammen. Die Güte der Profilüberlagerungsmethode kann jedoch davon getrennt über eine Fehlerbetrachtung abgeschätzt werden.

3.4.1. Reproduzierbarkeit des Dauerlaufprüfstandes

Zur Untersuchung der Reproduzierbarkeit der Prüfstände wurden identische Proben (PtNi10) unter gleichen Bedingungen (850°C, 7 bar, 60 Hz, Luft) wiederholt befunkt. Die Messwerte sind in einem Wahrscheinlichkeitsnetz (Bild 3.8) dargestellt. Das Wahrscheinlichkeitsnetz [112] ist eine spezielle Darstellung der GAUß-Summenfunktion, die über eine Transformation der Häufigkeitsachse so verändert wird, dass sie eine Gerade ergibt. Stammen die Messwerte aus einer Normalverteilung, so liegen sie auf einer Geraden. Soll die lineare Skalierung der Ordinate beibehalten werden, werden die Werte gegen die Größe u aufgetragen, die aus der Wahrscheinlichkeitssumme $G(u)$ berechnet wird und ein Maß für die Abweichung des Messwertes V vom Mittelwert in Einheiten der Standardabweichung darstellt.

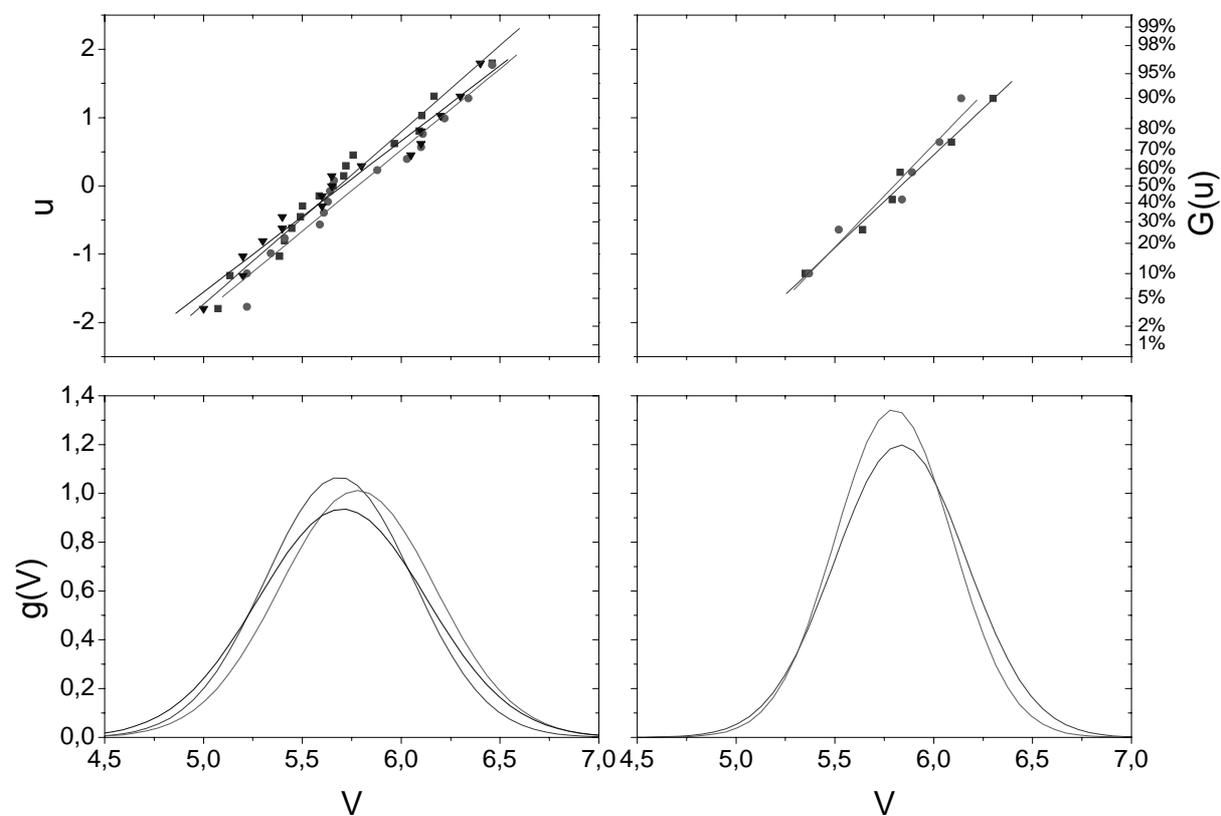


Bild 3.8: Wahrscheinlichkeitsnetz (oben) und Verteilungsfunktion g (unten) der Messwerte der beiden verwendeten Prüfstände. Die Messwerte im Wahrscheinlichkeitsnetz liegen auf einer Geraden und stammen somit aus einer Normalverteilung. Der Prüfstand mit den sechs Kammerpositionen (rechts) zeigt eine etwas engere Verteilung, was auf ein geringeres Streuverhalten schließen lässt.

Der Verlauf der Messwerte im Wahrscheinlichkeitsnetz weist bei beiden Prüfständen darauf hin, dass die Werte normalverteilt sind. Eine Normalverteilung entsteht meistens dann, wenn mehrere Einflussgrößen wirksam sind, ohne dass eine davon dominiert, so dass die Abweichungen vom Mittelwert reine Zufallsschwankungen sind [113]. Dadurch ist es möglich sämtliche Standardverfahren der Statistik [114], z.B. Vertrauensbereich des Mittelwertes, T-Test, Ausreißertest, etc. anzuwenden. Der Prüfstand mit den sechs Kammerpositionen (Bild 3.8 rechts) zeigt eine etwas engere Verteilung, was auf ein geringeres Streuverhalten schließen lässt. Dies ist auf die Regelung mehrerer Einflussparameter (siehe Abschnitt 3.2.3) zurückzuführen.

3.4.2. Fehlerabschätzung Profilüberlagerungsmethode

Genauigkeit der Methode

Die Genauigkeit der Profilüberlagerungsmethode kann anhand einfacher Überlegungen an einer zylindrischen Probe bestimmt werden und mit Messungen an einem kalibrierten Normal verglichen werden. Der Fehler bei der Ermittlung eines Zylindervolumens $V_{\tilde{x}}$ kann nach dem GAUßschen Fehlerfortpflanzungsgesetz wie folgt angegeben werden:

$$\frac{\Delta V_{\tilde{x}}}{V_{\tilde{x}}} = \Delta x \sqrt{\frac{4}{r_E^2} + \frac{1}{h_v^2}} \quad (3.5)$$

wobei Δx die Messgenauigkeit unabhängig von der Raumrichtung, r_E der Elektrodenradius und h_v die Verschleißhöhe ist.

Demnach ist der Fehler bei der Ermittlung des Verschleißvolumens umso kleiner, je höher der Abtrag und je breiter die Elektrode ist. In der Realität ist dies jedoch weniger relevant, da das Erosionsvolumen durch die Dauer des Versuches bzw. die korrespondierende Laufzeit der Elektroden im Motor vorgegeben ist. Der Elektrodendurchmesser, bei dem der Messfehler minimal wird, kann durch Differenzieren von Gleichung (3.5) angegeben werden:

$$r_{E,\min} = \sqrt[6]{\frac{2V_{\tilde{x}}^2}{\pi^2}} \quad (3.6)$$

Daraus resultiert für Platin ein idealer Elektrodendurchmesser von 0,72-0,85 mm unter der Annahme von 35 Mio. Funken und einem Erosionsvolumen von 3-5 μm^3 /Funke. Der Fehler nach Gleichung (3.5) beträgt in diesem Fall bei einer Messgenauigkeit von $\Delta x=8\mu\text{m}$ etwa $\pm 5,5\%$.

Die Vergleichsmessung wurde an zwei kalibrierten Normalen durchgeführt, wobei das eine den Zustand vor und das andere – etwas kürzere – den Zustand nach Befunkung darstellt. Der Mittelwert von 25 Einzelmessungen, wie es die Anforderungen der MSA [115] (Measurement Systems Analysis) vorgeben, weicht

2,4% vom tatsächlichen Wert³ ab. Dies liegt innerhalb des theoretisch ermittelten Fehlerbereichs.

Fehlerabschätzung Kugel auf Elektrode

Die während der Befunkung von Platin auftretenden Kugeln (siehe Kapitel 4.7) führen dazu, dass das mit der Profilüberlagerungsmethode ermittelte Volumen unterschätzt wird. Man stelle sich hierzu folgendes Gedankenexperiment vor. Im *ungünstigsten* Fall sitzt ein einzelnes Kügelchen am Rande der Elektrode. Hierbei sieht das Profilbild der Elektrode, wie in Bild 3.9 dargestellt, aus.

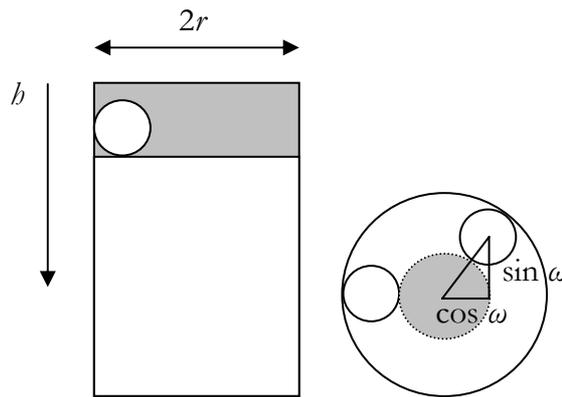


Bild 3.9: Profilbild der Elektrode mit einem Kügelchen am Rand (links), Sicht auf die Elektrode: Verschiebung des Kügelchens durch Rotation der Elektrode um 120° (rechts)

Das tatsächliche Volumen berechnet sich aus dem Zylindervolumen V_Z (graue Fläche) abzüglich des Kugelvolumens V_K . Die Profilüberlagerungsmethode interpretiert die Kugel durch Rotation um die Mittelachse aber fälschlicherweise als Torus, so dass dieses Volumen zur Berechnung verwendet wird. Dieser Fehler wird jedoch minimiert, indem die Elektrode um jeweils 120° rotiert wird. Das mittlere Torusvolumen beträgt demnach:

$$\bar{V}_T = \frac{1}{3} \left[2\pi^2 r_K^2 (r_E - r_K) \cdot \left(\cos \omega + \cos\left(\omega + \frac{2}{3}\pi\right) + \cos\left(\omega + \frac{4}{3}\pi\right) \right) \right] \quad (3.7)$$

wobei r_K der Kugelradius und ω der Rotationswinkel (Radiant) um die Mittelachse ist.

Das maximale mittlere Volumen je nach Position des Kügelchens beträgt:

$$\bar{V}_{T,\max} = \frac{4}{3} \pi^2 r_K^2 (r_E - r_K) \quad (3.8)$$

Wird zusätzlich noch berücksichtigt, dass zuerst die Volumina der beiden Hälften links und rechts der Mittelachse getrennt voneinander berechnet und daraus der Mittelwert bestimmt wird, so beträgt der Fehler für

³ gemessen mit 3-D Koordinatenmessgerät Zeiss™ UMC 850 Carat bei C/QMT, Robert Bosch GmbH

$$r_E \geq 3r_K; h \geq 2r_K: \quad \frac{\Delta V}{V} = \frac{\frac{1}{2} \overline{V}_{T,\max} - V_K}{V_Z - V_K} = \frac{4}{3} \pi \cdot r_K^2 \left[\frac{\frac{\pi}{2} (r_E - r_K) - r_K}{\pi \cdot r_E^2 h - \frac{4}{3} \pi \cdot r_K^3} \right] \quad (3.9)$$

Wird dasselbe Erosionsvolumen wie im vorherigen Abschnitt angenommen, so wird das Volumen bei Anwesenheit einer Kugel mit einem Durchmesser von 100 μm um 5% unterschätzt. Ohne Rotation der Elektrode und getrennte Betrachtung der beiden Elektrodenhälften würde der Fehler 17% betragen. Wie aus Gleichung (3.7) ersichtlich, wird die Genauigkeit durch eine Rotation der Elektrode in 60° Intervallen nicht erhöht.

3.4.3. Ermittlung der Messfähigkeit

Die Streuung einer Messgröße setzt sich aus der Streuung der Größe, des Prozesses selbst und der Streuung des Messsystems zusammen. Zur Beurteilung der Güte der Messung wurde eine Messsystemanalyse (Gage R&R) [115] durchgeführt. Das Verfahren bewertet die Messfähigkeit der Profilüberlagerungsmethode unter Einbeziehung der Wiederholbarkeit und Reproduzierbarkeit der Messergebnisse. Hierzu wurde das Erosionsvolumen von zehn Platin-Elektroden mit drei Prüfern in zwei getrennten Messreihen mit der Profilüberlagerungsmethode bestimmt. Die Wiederhol- und Vergleichspräzision (GRR) betrug 0,13 $\mu\text{m}^3/\text{Funke}$, bezogen auf die Gesamtstreibbreite der Platin-Elektroden 28%. Damit ist der Prozess auch für geringe Erosionsvolumina noch bedingt messfähig.

3.4.4. Bewertung des Prüfverfahrens

Die Erzeugung von Erosion mit dem dargestellten Prüfstand stellt in Verbindung mit der Profilüberlagerungsmethode eine schnelle, unkomplizierte und zuverlässige Methode zur Charakterisierung von Elektrodenmaterialien dar. Die Durchführung bei hohen Temperaturen ermöglicht eine realitätsnahe Prüfung. Die Methode erlaubt zudem die Untersuchung des Elektrodenverschleißes in Abhängigkeit verschiedener Einflussfaktoren, wie Druck, Gasatmosphäre und -zusammensetzung, Temperatur, Elektrodengeometrie, etc. Die statistische Betrachtung des Gesamtsystems weist auf eine gute Reproduzierbarkeit hin.

3.5. Weitere Charakterisierungsmethoden

3.5.1. Mikroskopie

Licht- und Elektronenmikroskopie

Die Aufnahme von Gefügebildern erfolgte mit einem Lichtmikroskop (ZeissTM Axioplan). Partikelgrößen und deren Verteilung wurden mittels quantitativer Gefügeanalyse (ZeissTM Axiovision) bestimmt. Zur Untersuchung von Details, welche mit dem Lichtmikroskop nicht mehr aufgelöst werden konnten, wurde ein Rasterelektronenmikroskop mit Feldemissionskathode (REM, LeoTM Supra 35 VP) verwendet. Anwendungsgebiete waren z.B. die Darstellung der

Morphologie der befunkten Elektrodenoberfläche und die Charakterisierung von Funkenkratern. Sämtliche Bilder wurden im Rückstreumodus aufgenommen.

Bei Ausnutzung des *electron channeling* Kontrastes können Unterschiede in der Kristallorientierung sichtbar gemacht werden. Dadurch ist es möglich, Kornstrukturen darzustellen. Der *electron channeling* Kontrast beruht darauf, dass die Eindringtiefe des Elektronenstrahls abhängig von dessen Winkel zu den Netzebenen des Kristalls ist. Bei parallelem Einfallswinkel tritt der Strahl tiefer in das Material ein und somit treten auch weniger Rückstreuelektronen an der Oberfläche aus. Voraussetzung für das Auftreten von solchen Kontrastunterschieden sind homogene Materialbereiche, sowie eine glatte und verzerrungsfreie Oberfläche, wie sie z.B. bei Kugeln vorliegen.

Das am Elektronenmikroskop angeschlossene System zur energiedispersiven Röntgenanalyse (EDX, Oxford™ Instruments) wurde dazu benutzt, um Informationen über die Probenzusammensetzung zu erhalten.

Fokussierte-Ionenstrahl-Mikroskopie (FIB)

Das Prinzip der fokussierten-Ionenstrahl-Mikroskopie (FIB) ist dem der Elektronenmikroskopie sehr ähnlich, mit dem Unterschied, dass anstatt Elektronen ein Gallium-Ionenstrahl zur Abbildung verwendet wird. Durch die hohe Energie des Ionenstrahls ist es zusätzlich möglich, Atome aus der Oberfläche herauszuschlagen und somit Material abzutragen. Dadurch kann zielgenau Material entfernt werden. Dies wurde unter anderem dazu verwendet, um die Kraterstruktur unterhalb der Oberfläche sichtbar zu machen. Hierfür wurde eine Workstation Strata DB 235 der Firma FEI™ eingesetzt, in welcher sowohl ein FIB als auch ein REM integriert ist.

3.5.2. Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS/ESCA)

Die Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS), auch elektronische Spektroskopie zur chemischen Analyse (ESCA) genannt, kann neben der elementaren Zusammensetzung auch den chemischen Bindungszustand, in dem ein Atom im analysierten Probenbereich vorliegt, ermitteln.

Die zu untersuchende Probe wird mit Röntgenstrahlung angeregt, wodurch ein so genanntes Photoelektron emittiert wird. Die Energie dieses Elektron hängt von der Bindungsenergie der jeweiligen Elektronenschale ab und ist daher für jedes Element charakteristisch. Bei Metallen im oxidierten Zustand liegen die Bindungselektronen näher an den Sauerstoffatomen, wodurch die Kernladung erhöht wird und die Metallatome fester gebunden sind, so dass das Signal im Spektrum zu höheren Bindungsenergien verschoben ist.

Die Untersuchungen wurden mit dem ESCA-System Quantum 2000 von Physical Electronics™ durchgeführt, welches mit monochromatisierter Al-K_α-Strahlung arbeitet. Die Informationstiefe beträgt 1-5 nm. Mit einem Argon-Ionenstrahl kann oberflächennahes Material abgetragen werden, wodurch auch tiefer gelegene Bereiche analysiert werden können.

Kapitel 4

Mechanismen der Funkenerosion

Die Kenntnis und das Verständnis der bei der Funkenerosion ablaufenden Prozesse sind für die Entwicklung erosionsbeständiger Werkstoffe für Zündkerzenelektroden von großer Bedeutung. Im ersten Teil dieses Kapitels (Abschnitt 4.1) wird die Erosion verschiedener Elemente (Silber, Gold, Iridium, Nickel, Palladium, Platin und Rhodium) in Abhängigkeit der Temperatur und der Atmosphäre untersucht.

Stellvertretend für die beiden Materialklassen, *Oxidschichtbildner* und *Edelmetalle*, werden die weiteren Untersuchungen an Nickel und Platin durchgeführt. Dabei wird die Abhängigkeit der Erosion vom Elektrodenabstand (Abschnitt 4.2), Elektrodendurchmesser (Abschnitt 4.3), Umgebungsdruck (Abschnitt 4.4) und vom Sauerstoffpartialdruck (Abschnitt 4.5) dargestellt.

Bei Edelmetallen bilden sich unter bestimmten Bedingungen Kugeln an der Spitze der Elektrode. In Abschnitt 4.7 werden diese Bedingungen dargestellt und die Kugeln mit verschiedenen Methoden charakterisiert.

Aus den im ersten Teil gewonnenen Erkenntnissen wird schließlich ein neues Erosionsmodell abgeleitet, bei welchem die Oxidation des Elektrodenmaterials in den Vordergrund gestellt wird (Abschnitt 4.8). Da Nickel, im Gegensatz zu den Edelmetallen, Oxidschichten bildet, wird der Verschleiß an Nickel- und Edelmetallelektroden mit unterschiedlichen Ansätzen beschrieben, die beide auf der Oxidation des Elektrodenmaterials beruhen.

In den beiden folgenden Abschnitten werden die weiteren Ergebnisse (Parametervariation) jeweils im Hinblick auf die vorgestellten Erosionsmodelle für Nickel (Abschnitt 4.9) und Platin (Abschnitt 4.10) diskutiert. Daraus werden zusätzliche Schlussfolgerungen abgeleitet, mit deren Hilfe die beiden Modelle verfeinert werden. Es soll aber bereits an dieser Stelle betont werden, dass die

Erosionseigenschaften von Platin nicht ohne weiteres auf die anderen Edelmetalle übertragen werden können.

Im letzten Abschnitt werden die wichtigsten Erkenntnisse zusammengefasst und ihre Bedeutung für die Funkenerosion von Zündkerzenelektroden diskutiert.

4.1. Einfluss der Temperatur und der Atmosphäre

Der Einfluss der Temperatur und der Atmosphäre wurde neben Nickel und Platin zusätzlich an Silber, Gold, Iridium, Palladium und Rhodium untersucht. Dadurch kann bei der Ableitung eines Erosionsmodells auf eine breitere Datenbasis zurückgegriffen werden.

Verschleißmessungen im Dauerlauf

Der Elektrodenverschleiß in Abhängigkeit der Elektrodentemperatur ist in Tabelle 4.1 sowie in Bild 4.1 dargestellt. Alle Dauerläufe wurden bei einem Elektrodenabstand von 1 mm und einem Elektrodendurchmesser von 0,8 mm unter einem Druck von 7 bar, sowohl in Luft als auch in Stickstoff durchgeführt.

Im untersuchten Temperaturbereich zwischen 200°C und 900°C ist die Erosion an Platin- und Gold-Elektroden nahezu unabhängig von der Elektrodentemperatur. Die Erosionsbeständigkeit von Rhodium und Palladium liegt bei tiefen Temperaturen etwa auf demselben Niveau, steigt bei höheren Temperaturen dann allerdings leicht an. Ähnlich verhält sich Iridium, dessen Verschleißbeständigkeit bei tiefen Temperaturen genauso hoch ist, mit ansteigender Temperatur jedoch deutlich schlechter wird. Silber und Nickel zeigen ebenfalls einen starken Anstieg bei höheren Temperaturen. Die Erosionsbeständigkeit ist im Gegensatz zu den anderen Elementen bereits bei tiefen Temperaturen deutlich schlechter.

Tabelle 4.1: Elektrodenverschleiß verschiedener Metalle bei verschiedenen Elektrodentemperaturen unter Luft und Stickstoff. Die Versuche wurden jeweils bei einem Druck von 7 bar, einem Elektrodenabstand von 1 mm und einem Elektrodendurchmesser von 0,8 mm durchgeführt. Der unter Stickstoff gemessene Verschleiß liegt bei allen Materialien unterhalb der Nachweisgrenze.
[a] gemessen bei 800°C

Material	Verschleiß [$\mu\text{m}^3/\text{Funke}$]					
	Luft			Stickstoff		
	200°C	600°C	900°C	200°C	600°C	900°C
Ag	38±6	67±10	173±26 ^[a]	Verschleiß unterhalb der Nachweisgrenze ($<0,1-0,2 \mu\text{m}^3/\text{Funke}$)		
Au	3,0±0,5	3,0±0,5	3,2±0,5			
Ir	3,9±0,6	11±2	65±10			
Ni	41±6	42±6	138±21			
Pd	3,0±0,5	3,6±0,5	14±2			
Pt	3,2±0,5	3,2±0,5	3,4±0,5			
Rh	3,1±0,5	2,9±0,4	4,8±0,7			

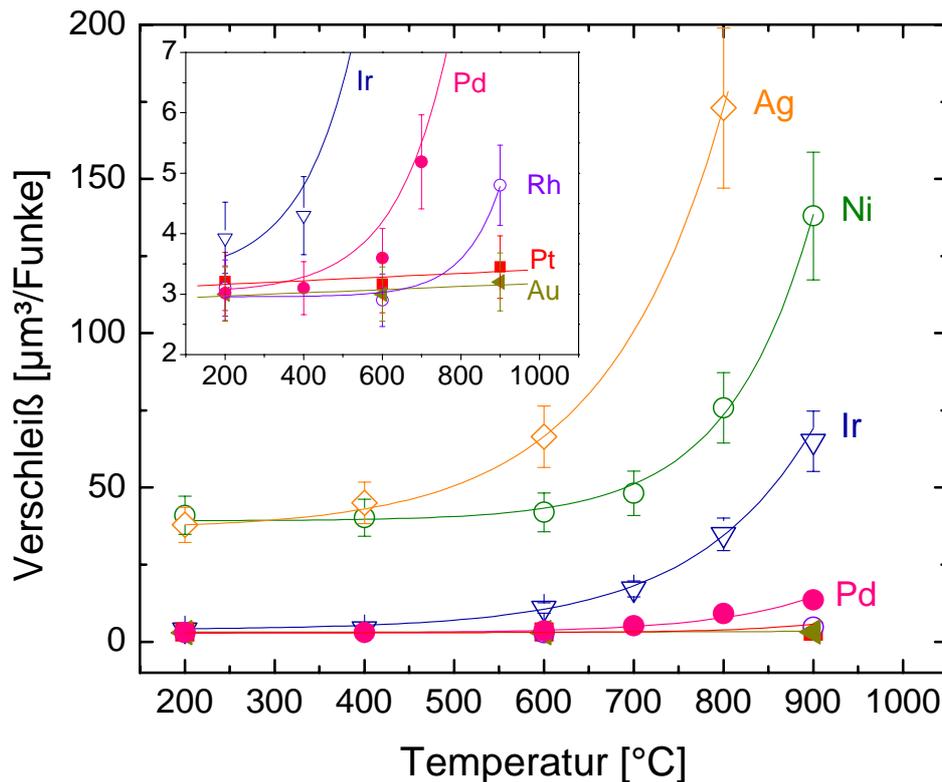


Bild 4.1: Temperaturabhängigkeit des Elektrodenverschleißes von Silber, Gold, Iridium, Nickel, Palladium, Platin und Rhodium unter Luft bei einem Druck von 7 bar. Der Elektrodenabstand betrug 1 mm, der Elektroden Durchmesser 0,8 mm. Platin und Gold zeigen ein temperaturunabhängiges Verhalten im untersuchten Bereich zwischen 200°C und 900°C.

Bei allen Proben, die unter Stickstoff befunkt wurden, konnte unabhängig von der Temperatur auch nach 35 Mio. Funken kein messbarer Materialabtrag festgestellt werden. Unter Stickstoff scheinen demnach alle untersuchten Materialien resistent gegen Funkenerosion zu sein.

In Tabelle 4.2 ist die Verschleißbeständigkeit von Platin und Silber in weiteren Atmosphären (Luft, Stickstoff, Krypton, Argon und Argon mit 0,4% Sauerstoff) aufgeführt. Um die Genauigkeit zu erhöhen, wurden die beiden unter Stickstoff befunzten Elektroden einem Langzeitversuch (135 Mio. Funken) unterzogen. An Platin konnte auch hier kein messbarer Verschleiß nachgewiesen werden. Bei Silber hingegen wurde ein geringer Materialabtrag von etwa $0,2 \mu\text{m}^3/\text{Funke}$ festgestellt. Dessen ungeachtet kann festgehalten werden, dass der Elektrode nur bei Anwesenheit von Sauerstoff Material verloren geht.

Tabelle 4.2: Verschleiß von Platin und Silber in verschiedenen Atmosphären. Die Elektroden wurden jeweils 35 Mio. Funken ausgesetzt. *) Verschleiß unterhalb der Nachweisgrenze ($<0,1-0,2 \mu\text{m}^3/\text{Funke}$). ^l gemessen im Rahmen eines Langzeitversuches über 135 Mio. Funken (625 Stunden).

Material	Luft	N ₂ [b]	Kr	Ar	Ar/0,4% O ₂
Pt, 900°C	3,4±0,5	*)	*)	*)	0,5±0,2
Ag, 800°C	173±26	0,2±0,1	*)	*)	nicht gemessen

Charakterisierung der Probenmorphologie

Mit ansteigender Elektrodentemperatur verändert sich auch die Morphologie der Elektrodenspitze. Diese Veränderung ist je nach Material unterschiedlich stark ausgeprägt. Bei höheren Temperaturen bilden Silber, Gold, Rhodium und Platin bei der Befunkung an Luft Kugeln mit einer glatten Oberfläche (Bild 4.2 und Bild 4.3). Die Größe dieser Kugeln ist sowohl vom Material als auch von der Elektrodentemperatur abhängig. So zeigen Silber und Gold sehr große Kugeln, wohingegen die Kugeln bei Palladium, Platin und vor allem Rhodium deutlich kleiner sind. In Bild 4.3 sind exemplarisch Platin-Elektroden dargestellt, die zwischen 200°C und 900°C befunkt wurden. Der Kugeldurchmesser steigt mit zunehmender Temperatur an.

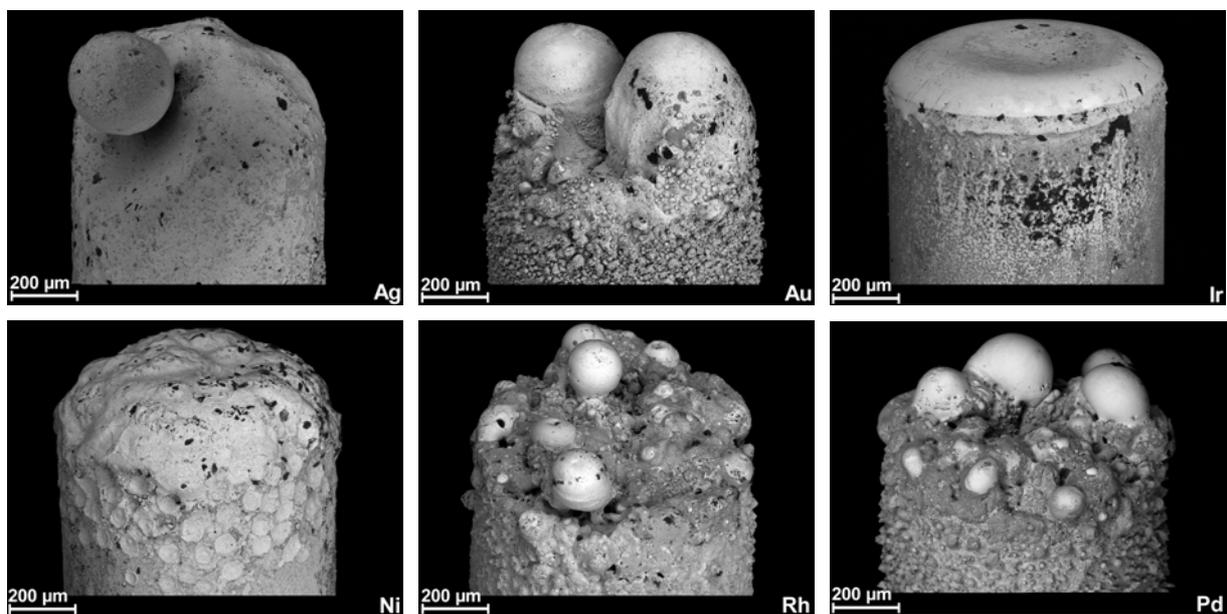


Bild 4.2: Morphologie verschiedener Elektrodenmaterialien. Die Elektroden wurden bei 900°C unter 7 bar Luftdruck befunkt. Je nach Material bilden sich unterschiedlich große Kugeln an der Elektrodenspitze.

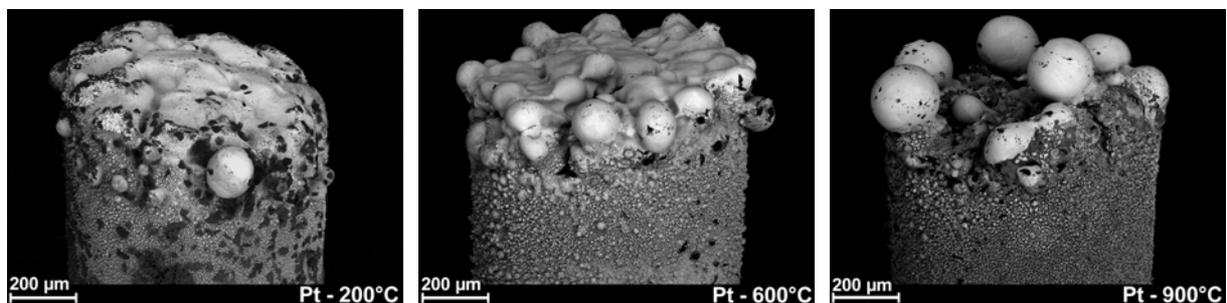


Bild 4.3: REM-Aufnahmen von Platin-Elektroden, die bei verschiedenen Temperaturen befunkt wurden: 200°C (links), 600°C (Mitte) und 900°C (rechts). Mit zunehmender Temperatur steigt die Größe der Kugeln an.

Bild 4.4 zeigt erodierte Platin-Elektroden, welche unter Luft und Stickstoff befunkt wurden. Bei der Befunkung unter Luft entstehen Kugeln auf der Elektrodenoberfläche, welche eine sehr glatte Oberfläche aufweisen. An Stellen, welche vor einem Funkeneinschlag geschützt sind, wachsen teilweise pyramiden-

und quaderförmige, kristallographisch orientierte Strukturen auf. Solche Strukturen wurden nicht nur auf der Elektrode, sondern auch auf der Glühstiftkerze beobachtet. Die Oberfläche der unter Stickstoff befunkten Probe ist wesentlich rauer. Es konnten keine orientierten Strukturen gefunden werden. Ebenso haben sich keine Kugeln gebildet. Auf der Elektrode befinden sich allerdings sehr kleine, teilweise nur wenige Nanometer große Kügelchen. Dies sind möglicherweise erstarrte Schmelztröpfchen, die über den Particle-Ejection-Prozess emittiert wurden.

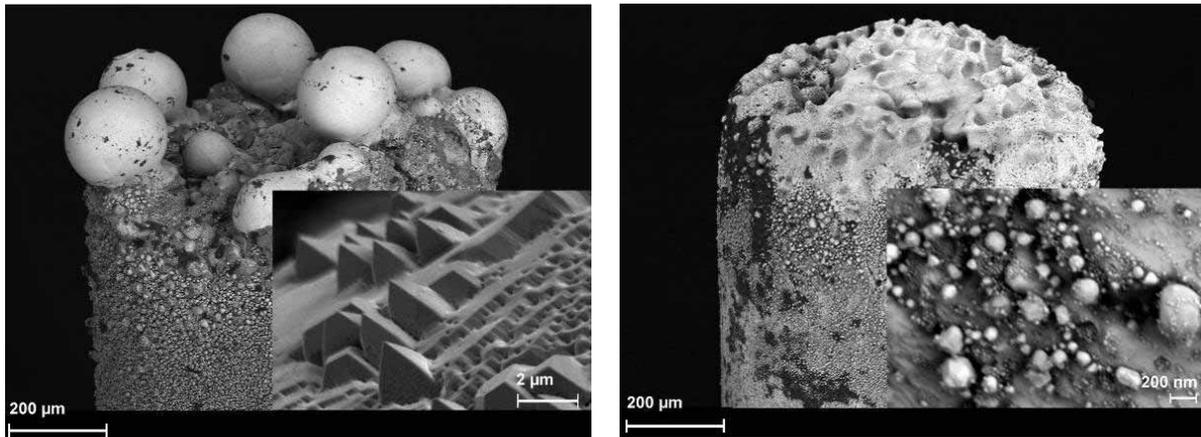


Bild 4.4: Erodierte Platin-Elektroden nach 35 Mio. Funken in Luft (links) und Stickstoff (rechts). An der Oberfläche der Elektrode, welche unter Luft befunkt wurde, befinden sich relativ große Kugeln mit einer sehr glatten Oberfläche. Die Vergrößerung zeigt pyramidenförmig orientierte Strukturen. Die Oberfläche der Elektrode, welche unter Stickstoff befunkt wurde, ist wesentlich rauer. Auf ihr befinden sich sehr kleine, teilweise nur wenige Nanometer große Kügelchen.

Ergebnisse der Emissionsspektroskopie

Zur Untersuchung des Einflusses von Sauerstoff auf das Funkenplasma und auf das Erosionsverhalten wurde der Zündfunke mittels Emissionsspektroskopie untersucht. Die Messungen wurden mit einem Spektrometer (Avantes™ AVS-SB2000) durchgeführt. Hierzu wurde das gesamte vom Zündfunken emittierte Licht direkt hinter der Quarzglasscheibe der Funkenkammer über einen Lichtwellenleiter erfasst und in das Gerät eingekoppelt. Aufgrund der statistischen Verteilung der Funkenlage und der damit verbundenen Streuung der registrierten Intensität wurden die Spektren über jeweils 600 Funken gemittelt. Die Messungen wurden unter einer Argon-Atmosphäre durchgeführt, welcher 0,4% Sauerstoff zugegeben wurde. Um den Einfluss von Sauerstoff zu erfassen, wurde als Referenz ein Spektrum in reinem Argon aufgenommen. Reiner Stickstoff und reiner Sauerstoff erwiesen sich für die Messungen als ungeeignet. Stickstoff zeigte im spektralen Bereich der Platinemission eine sehr hohe Intensität von Stickstoffmolekülbanden. Die Sauerstoffatmosphäre absorbierte einen großen Teil der emittierten UV-Strahlung, vermutlich über gebildetes Ozon.

Bild 4.5 zeigt die beiden gemessenen Spektren. Unter der Ar/0,4% O₂-Atmosphäre findet im Funkenplasma eine deutliche Emission von Platinatomen statt. Unter einer reinen Argon-Atmosphäre findet eine solche Emission zwar auch statt, ist jedoch im Vergleich zur sauerstoffhaltigen Atmosphäre vernachlässigbar gering.

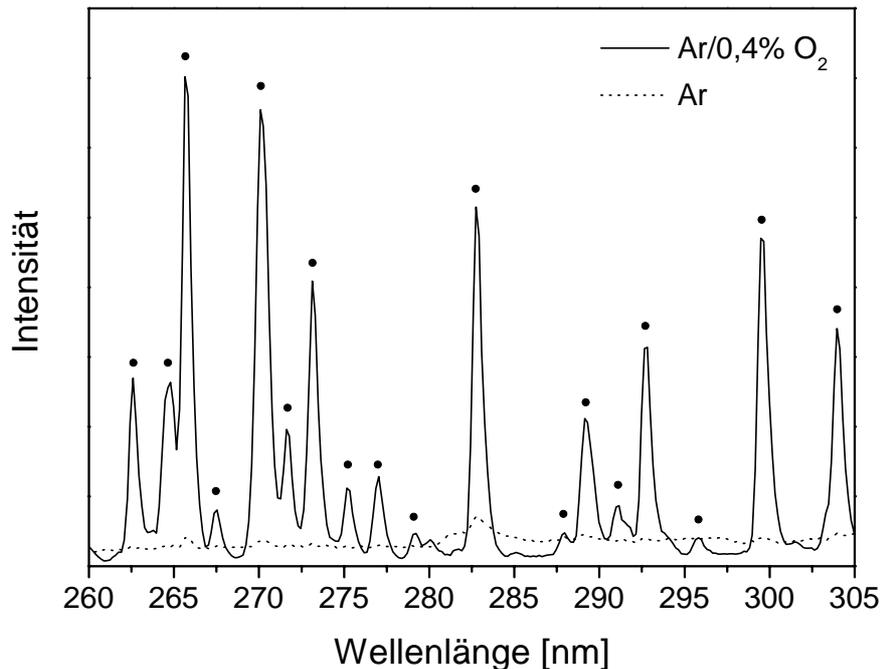


Bild 4.5: Emissionsspektren des Funkenplasmas zwischen einer als Kathode geschalteten Platin-Elektrode und einer als Anode geschalteten Rhodium-Elektrode in Argon und Ar/0,4% O₂ bei einem Druck von 7 bar. Die Spektren wurden entlang des gesamten Elektrodenzwischenraums über 600 Funken integriert aufgenommen (• : Pt-I-Linie).

4.2. Einfluss des Elektrodenabstands

Im folgenden Abschnitt wird der Einfluss des Elektrodenabstandes auf den Verschleiß von Nickel- und Platin-Elektroden untersucht. Nach dem Gesetz von PASCHEN [16] ist der Elektrodenabstand d direkt mit der Zündspannung U_z verknüpft. Sowohl der Elektrodenabstand als auch die Zündspannung sind technisch sehr relevante Parameter, weil sie zum einen die Entflammung des Luft-Kraftstoff-Gemisches [116] und zum anderen die Lebensdauer einer Zündkerze beeinflussen (siehe 2.4). Da sich der Elektrodenabstand, bedingt durch den Abtrag von Elektrodenmaterial, während der Lebensdauer einer Zündkerze stetig vergrößert, ermöglicht die Kenntnis über den Einfluss des Elektrodenabstandes eine Aussage über den zeitlichen Verlauf des Elektrodenverschleißes.

Vergleich des Verschleißverhaltens von Nickel und Platin

Der Einfluss des Elektrodenabstandes auf den Elektrodenverschleiß ist in Bild 4.6 dargestellt. Während Nickel-Elektroden keine Abhängigkeit vom Elektrodenabstand zeigen, steigt der Verschleiß der Platin-Elektroden mit zunehmendem Abstand linear an.

Das ungleiche Verhalten der beiden Elektrodenmaterialien in Abhängigkeit des Elektrodenabstandes deutet bereits an, dass die Erosion auf zwei verschiedenen Mechanismen beruht.

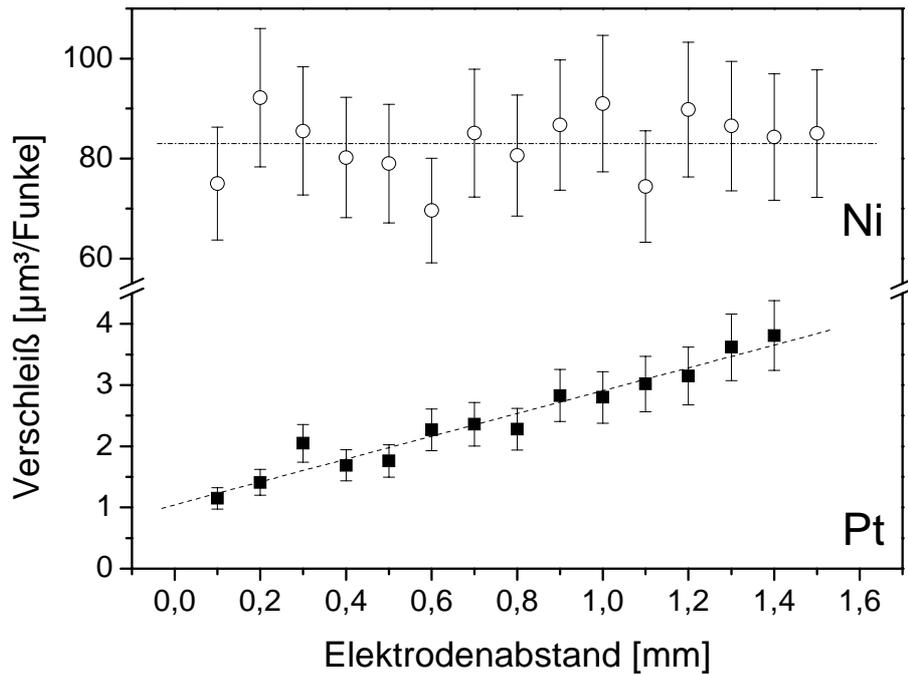


Bild 4.6: Abhängigkeit des Verschleißes von Platin- und Nickel-Elektroden (Durchmesser 0,8 mm) vom Elektrodenabstand. Die Dauerläufe wurden jeweils bei einer Elektrodentemperatur von 850°C und einem Druck von 7 bar in Luft durchgeführt. Die Datenpunkte sind Mittelwerte mehrerer Messungen.

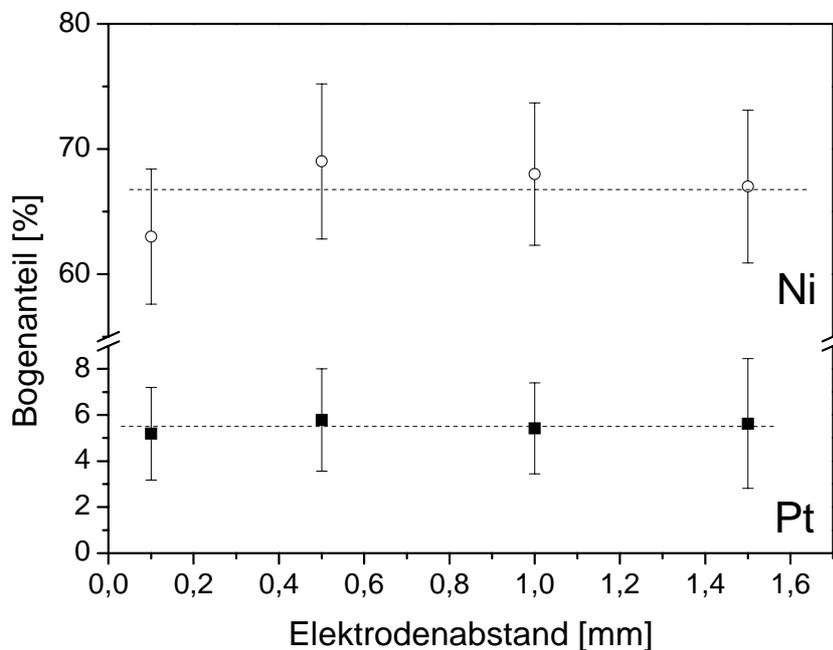


Bild 4.7: Anteile der Bogenentladung x_B an der Gesamtentladung für verschiedene Elektrodenabstände. Sowohl Nickel als auch Platin zeigen keine Abhängigkeit vom Elektrodenabstand. Die Versuche wurden bei 850°C bei 7 bar unter Luft durchgeführt. Die Anteile wurden an jeweils 100 mit einem Oszilloskop aufgenommenen Spannungsverläufen bestimmt.

Einfluss des Elektrodenabstands auf die Bogenentladung

Um eventuell unterschiedliche Erosionspotentiale der verschiedenen Funkenphasen zu berücksichtigen, wurde der Anteil der Bogenphase an der Gesamtentladung x_B für verschiedene Elektrodenabstände bestimmt (Bild 4.7). Entladungen an Nickel-Elektroden weisen deutlich höhere Bogenanteile auf. Hierfür ist die Bildung einer Oxidschicht verantwortlich. Ohne eine Oxidschicht (Befunkung unter Stickstoff) unterscheiden sich Nickel und Platin nur unwesentlich. Bei beiden Materialien konnte im Rahmen der Streubreite keine Abhängigkeit vom Elektrodenabstand festgestellt werden. Eine Variation des Abstandes wirkt sich demnach nicht auf die Emissionsmechanismen der Nachentladungsphase aus und hat somit keine Auswirkung auf den Elektrodenverschleiß.

4.3. Einfluss des Elektrodendurchmessers

Über den Elektrodendurchmesser ist das Volumen, welches bis zum Erreichen eines kritischen Elektrodenabstands (und somit einer kritischen Zündspannung) abgetragen werden kann, festgelegt. Dies bedeutet, dass der Elektrodendurchmesser ein entscheidender Parameter ist, der die Lebensdauer einer Zündkerze determiniert. Deshalb ist es wichtig, die Abhängigkeit des Verschleißes vom Durchmesser zu kennen und zu verstehen.

Vergleich des Verschleißverhaltens von Nickel und Platin

Die Durchmesserabhängigkeit des Elektrodenverschleißes von Nickel und Platin ist in Bild 4.8 für zwei Temperaturen (200°C/850°C) dargestellt. Die Veränderung des Durchmessers wirkt sich bei den beiden Materialien sehr unterschiedlich aus. Während bei 850°C der Verschleiß von Nickel mit zunehmendem Elektrodendurchmesser zunächst abfällt und dann kontinuierlich ansteigt, fällt der Verschleiß von Platin über den gesamten Bereich ab und nähert sich einem konstanten Niveau.

Die Unabhängigkeit der Platinerosion von der Temperatur (vgl. Bild 4.1) wird durch die bei 200°C und 850°C identischen Verschleißkurven bestätigt. Der Materialabtrag von Nickel ist bei 200°C erwartungsgemäß niedriger als bei 850°C (vgl. Bild 4.1). In diesem Fall ist die Erosion jedoch unabhängig vom Elektrodendurchmesser. Dies deutet darauf hin, dass der Verschleiß von Nickel aus zwei Beiträgen resultiert: Der eine ist sowohl von der Elektrodentemperatur als auch vom Durchmesser abhängig, während der andere von beiden Parametern unabhängig ist.

Einfluss des Elektrodendurchmessers auf die Bogenentladung

Wie bei der Variation des Elektrodenabstandes (vgl. Abschnitt 4.2) wurde auch der Einfluss des Elektrodendurchmessers auf die Anteile der Bogenentladung untersucht. Aufgrund ihrer Ähnlichkeit mit den vorangegangenen Untersuchungen (Bild 4.7) wurde auf eine separate Darstellung der Messergebnisse verzichtet.

Sowohl für Nickel als auch für Platin konnte keine Abhängigkeit festgestellt werden, so dass eine Änderung der Bogendauer bei der Beschreibung des Verschleißverhaltens nicht berücksichtigt werden muss.

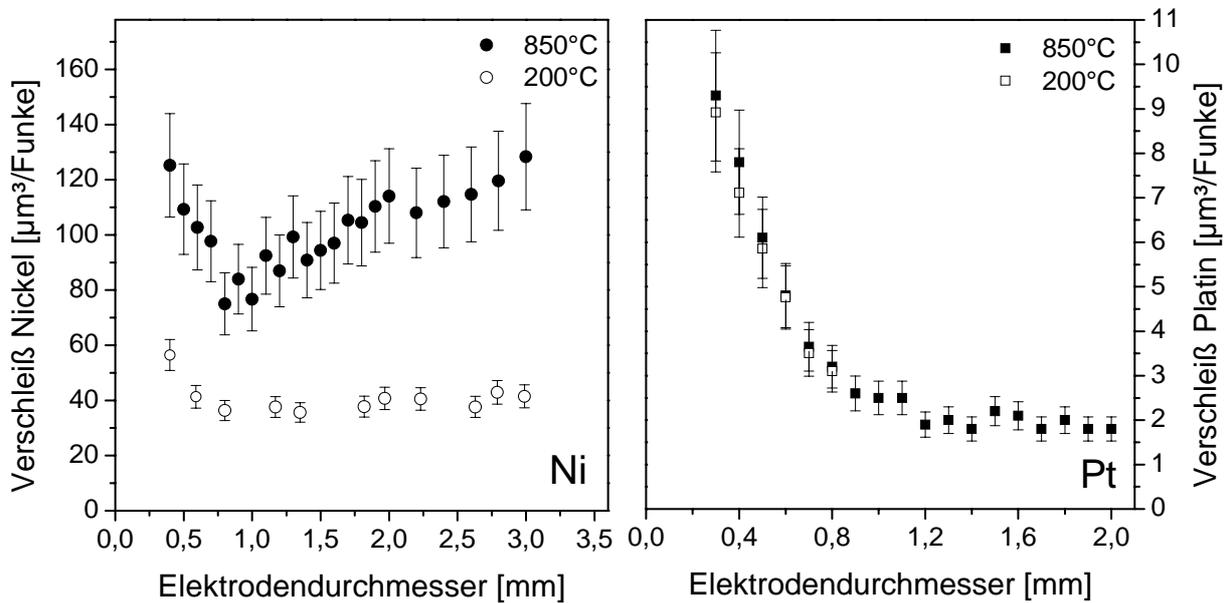


Bild 4.8: Abhängigkeit des Verschleißes von Nickel-Elektroden (links) und Platin-Elektroden (rechts) vom Elektrodendurchmesser. Die Dauerläufe wurden jeweils bei Elektrodentemperaturen von 200°C und 850°C unter einem Druck von 7 bar in Luft durchgeführt. Es ist zu beachten, dass der Verschleiß beider Materialien auf unterschiedlich skalierten Achsen aufgetragen ist.

4.4. Einfluss des Drucks

Im folgenden Abschnitt wird die Abhängigkeit des Verschleißes von Nickel- und Platin-Elektroden vom Umgebungsdruck dargestellt. Allgemein werden chemische und physikalische Prozesse vom Druck sehr unterschiedlich beeinflusst, so dass über die Kenntnis des Druckeinflusses Rückschlüsse auf den Erosionsmechanismus gezogen werden können.

Vergleich des Verschleißverhaltens von Nickel und Platin

In Bild 4.9 ist der Einfluss des Atmosphärendrucks auf den Verschleiß von Nickel- und Platin-Elektroden dargestellt. Dabei fällt auf, dass sich das Verschleißverhalten für beide Materialien zwischen 3 und 5 bar grundlegend ändert, jedoch auf sehr unterschiedliche Weise:

- *Nickel* ist unterhalb eines Druckes von 3 bar sehr erosionsbeständig ($V_{Ni} = 2-3 \mu\text{m}^3/\text{Funke}$). Der Verschleiß steigt mit zunehmendem Druck stark an und geht oberhalb von 5 bar in Sättigung ($V_{Ni} \sim 70 \mu\text{m}^3/\text{Funke}$).
- *Platin* hingegen zeigt ein, im Vergleich zu Nickel, nahezu konträres Verhalten: Der Verschleiß von Platin fällt mit zunehmendem Druck zunächst deutlich ab, erreicht bei etwa 4 bar ein Minimum und steigt dann wieder leicht an, bis er schließlich oberhalb 5 bar ebenfalls konstant bleibt.

Im Falle von Platin ist die Erosionsbeständigkeit bei niedrigen Drücken wesentlich geringer als bei höheren Drücken. Nickel verhält sich hier genau umgekehrt. So ist Nickel unterhalb 3 bar sogar verschleißbeständiger als Platin.

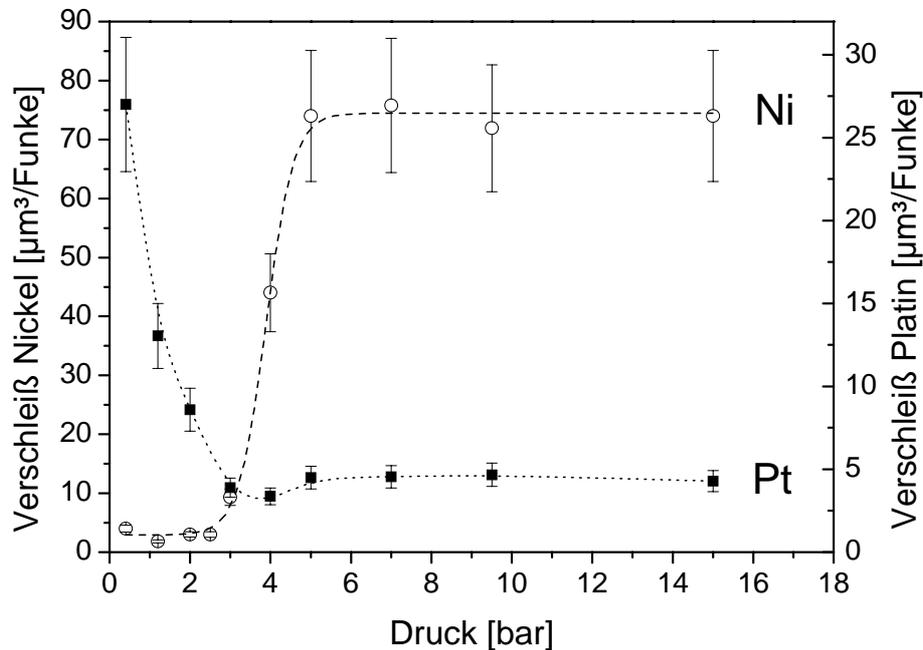


Bild 4.9: Abhängigkeit des Elektrodenverschleißes von Nickel ($D=0,8$ mm) und Platin ($D=0,6$ mm) vom Atmosphärendruck. Die Experimente wurden bei einer Elektrodentemperatur von 850°C unter Luft durchgeführt. Es ist zu beachten, dass der Verschleiß beider Materialien auf zwei unterschiedlich skalierten Achsen aufgetragen ist.

Einfluss des Drucks auf die Bogenentladung

Analog zu den vorherigen Untersuchungen (Abschnitt 4.2) wurden die Bogenanteile an der Gesamtentladung für verschiedene Drücke bestimmt (Bild 4.10). Bei Drücken unterhalb 2 bar konnten sowohl bei Nickel als auch bei Platin keine Bogenentladungen beobachtet werden. Die gesamte Energie wird, in unmittelbarem Anschluss an die instationäre Bogenphase, in Form einer Glimmentladung umgesetzt.

Mit zunehmendem Druck nimmt der Anteil der Bogenentladung bei beiden Materialien zu. Der Anstieg ist bei *Nickel* jedoch wesentlich ausgeprägter. Dabei ist auffallend, dass die Zunahme der Bogenanteile dem Verlauf der Verschleißkurve entspricht. In beiden Fällen steigt der Kurvenverlauf bei einem Druck von etwa 4 bar stark an und erreicht oberhalb von 5 bar einen Sättigungswert ein. Bei *Platin* ist nur ein leichter, kontinuierlicher Anstieg zu beobachten. Die Bogenanteile liegen im Vergleich zu Nickel bei allgemein niedrigeren Werten (vgl. Abschnitt 4.2). Ihr druckabhängiger Verlauf $x_{B,P_i}(p)$ kann mit einer Exponentialfunktion beschrieben werden (Bild 4.10).

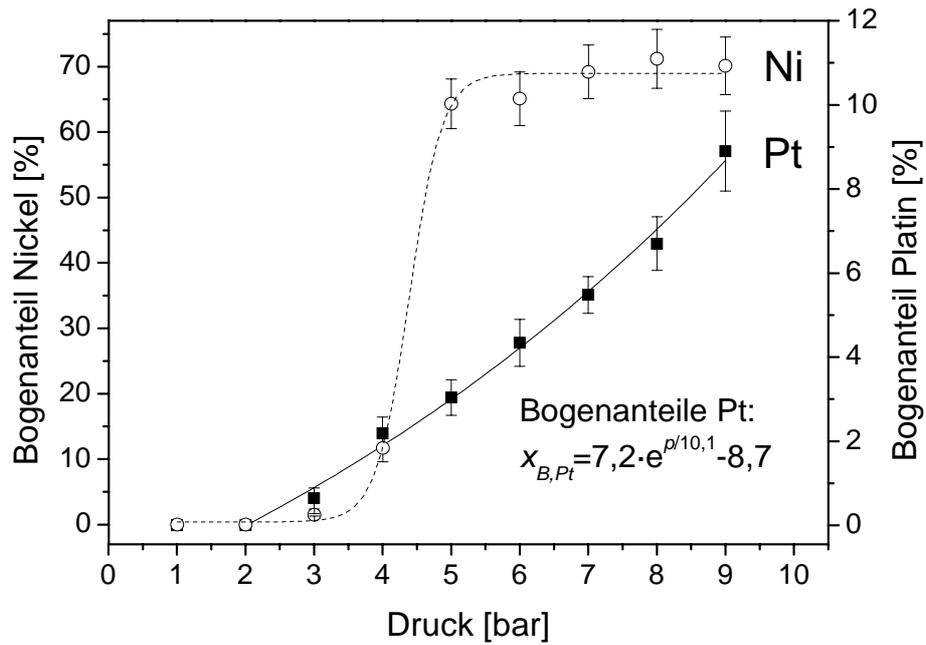


Bild 4.10: Anteile der Bogenentladung an der Gesamtentladung für verschiedene Drücke. Die Messungen wurden bei 850°C und 7 bar unter Luft durchgeführt. Die Anteile wurden an jeweils 100 mit einem Oszilloskop aufgenommenen Spannungsverläufen bestimmt. Es ist zu beachten, dass die Anteile für Nickel und Platin auf zwei unterschiedlich skalierten Achsen aufgetragen sind. Die durchgezogene Linie wurde mit einer Exponentialfunktion numerisch an die gemessenen Datenpunkte angepasst.

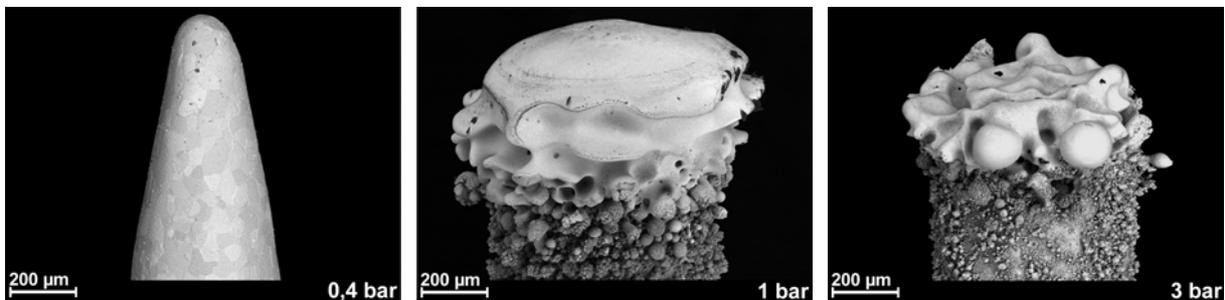


Bild 4.11: REM-Aufnahmen von Platin-Elektroden, die unter verschiedenen Drücken an Luft bei einer Temperatur von 850°C befunkt wurden. Eine Aufnahme einer bei 7 bar befunzten Probe ist in Bild 4.3 dargestellt.

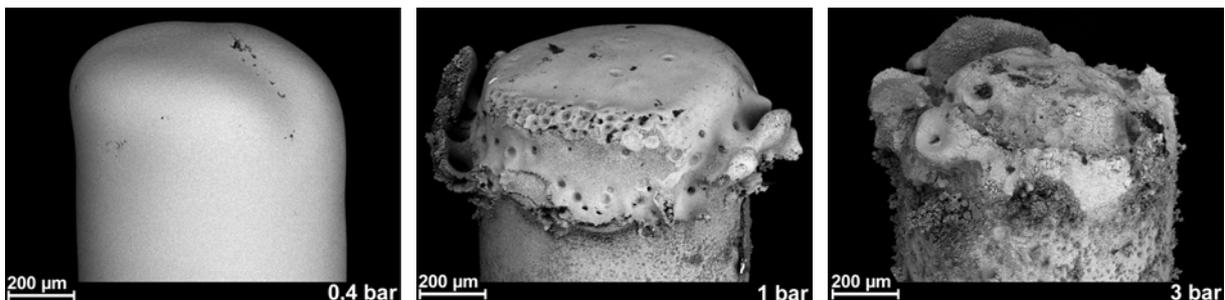


Bild 4.12: REM-Aufnahmen von Nickel-Elektroden, die unter verschiedenen Drücken an Luft bei einer Temperatur von 850°C befunkt wurden. Eine Aufnahme einer bei 7 bar befunzten Probe ist in Bild 4.2 dargestellt.

Charakterisierung der Probenmorphologie

Die Prozesse, die zur Schädigung der Elektrodenoberfläche führen, werden vom Druck deutlich beeinflusst. Dies kommt nicht nur im Verschleißverhalten, sondern auch in der unterschiedlichen Gestalt erodierter Proben zum Ausdruck. (Bild 4.11 und Bild 4.12). Insbesondere soll hier die Morphologie der Proben, die bei einem Druck von 0,4 bar befunkt wurden, hervorgehoben werden. Bei diesem Druck legt sich das Glimmplasma vollflächig um die gesamte Probe und trägt das Elektrodenmaterial gleichmäßig ab. Vor allem bei Platin ist dies sehr ausgeprägt, da auch hier, im Vergleich zu Nickel, ein hoher Materialabtrag stattfindet (vgl. Bild 4.9). Bis 1 bar sind die Elektrodenoberflächen relativ glatt, werden mit zunehmendem Druck jedoch rauer und unregelmäßiger. Im Falle von Platin können oberhalb 3 bar die bereits in Abschnitt 4.1 beschriebenen Kugeln beobachtet werden. Ihre Größe steigt mit zunehmendem Druck an (vgl. auch Proben bei 7 bar in Bild 4.3).

Untersuchungen im Druckbereich unterhalb 3 bar

Zur genaueren Beschreibung der Erosion im Druckbereich unterhalb von 3 bar wurde der Verschleiß von Nickel- und Platin-Elektroden zwischen 0,4 bar und 3 bar zusätzlich unter Stickstoff gemessen (Bild 4.13). Sowohl bei Nickel- als auch bei Platin-Elektroden konnte unter Stickstoff ein Materialabtrag festgestellt werden. Dies steht im Gegensatz zu Dauerläufen unter einem Druck von 7 bar, bei denen unter Stickstoff kein Verschleiß nachgewiesen werden konnte (vgl. Abschnitt 4.1).

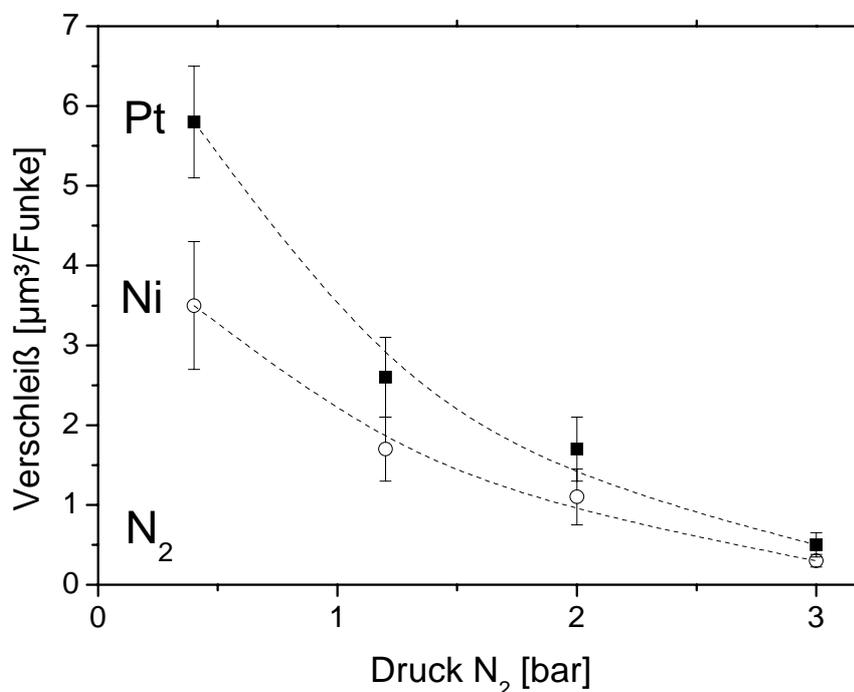


Bild 4.13: Verschleiß von Nickel- und Platin-Elektroden als Funktion des Drucks in einer Stickstoffatmosphäre. Die Experimente wurden bei einer Elektrodentemperatur von 850°C durchgeführt.

Bei einem Druck von 0,4 bar wurde der Verschleiß von Platin ferner in Abhängigkeit der Elektrodentemperatur untersucht (Bild 4.14). Während die Erosion unter Stickstoff temperaturunabhängig ist, steigt sie an Luft oberhalb 500°C an und geht bei etwa 700°C in Sättigung. Der Verschleiß von Nickel ist ebenfalls temperaturunabhängig. Bei höheren Temperaturen wurde jedoch keine Abhängigkeit von der Atmosphäre festgestellt.

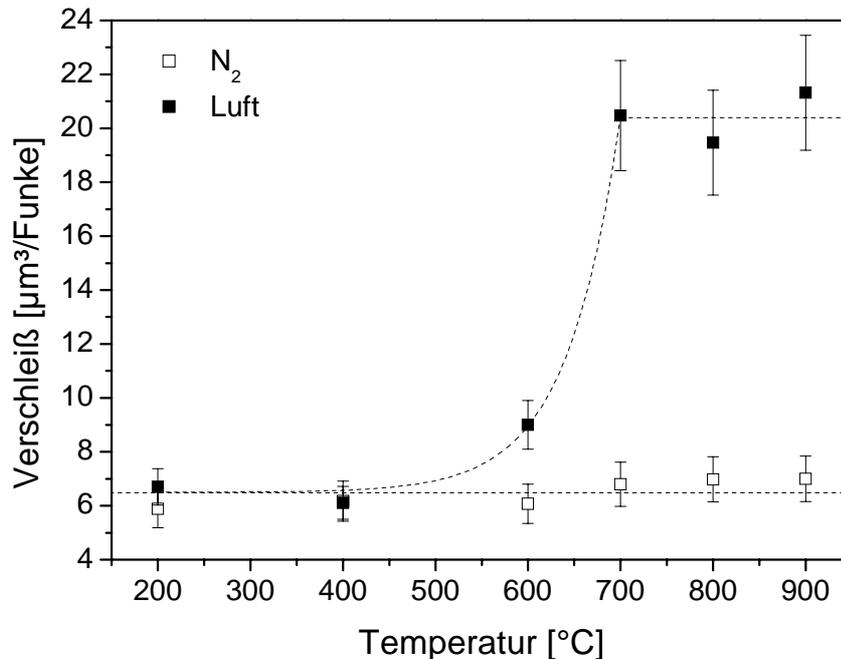


Bild 4.14: Verschleiß von Platin als Funktion der Elektrodentemperatur bei einem Druck von 0,4 bar in Luft und unter Stickstoff. Während die Erosion unter Stickstoff temperaturunabhängig ist, steigt sie an Luft bei Temperaturen oberhalb von 500°C an und knickt bei etwa 700°C in eine Sättigung ab.

4.5. Einfluss des Sauerstoffpartialdrucks

In Abschnitt 4.1 wurde gezeigt, dass Elektrodenmaterial nur dann verloren geht, wenn Sauerstoff in der Atmosphäre vorhanden ist. Im folgenden Abschnitt wird der Einfluss von Sauerstoff auf die Erosion von Nickel und Platin eingehender studiert, indem die Konzentration von Sauerstoff in der Atmosphäre über den gesamten Bereich (0-100%) variiert wird.

Vergleich des Verschleißverhaltens von Nickel und Platin

Der Einfluss des Sauerstoffpartialdrucks $p(O_2)$ auf den Elektrodenverschleiß von Nickel und Platin ist in Bild 4.15 dargestellt. Bei kleinen Sauerstoffpartialdrücken bewirkt eine geringe Erhöhung der Sauerstoffkonzentration einen starken Anstieg des Nickel-Verschleißes. Mit zunehmendem Partialdruck nimmt der Einfluss jedoch deutlich ab, so dass der Verschleiß oberhalb 10-15% Sauerstoff in Sättigung geht. Platin hingegen zeigt über den gesamten Konzentrationsbereich einen kontinuierlichen, bei hohen Partialdrücken leicht abflachenden Anstieg.

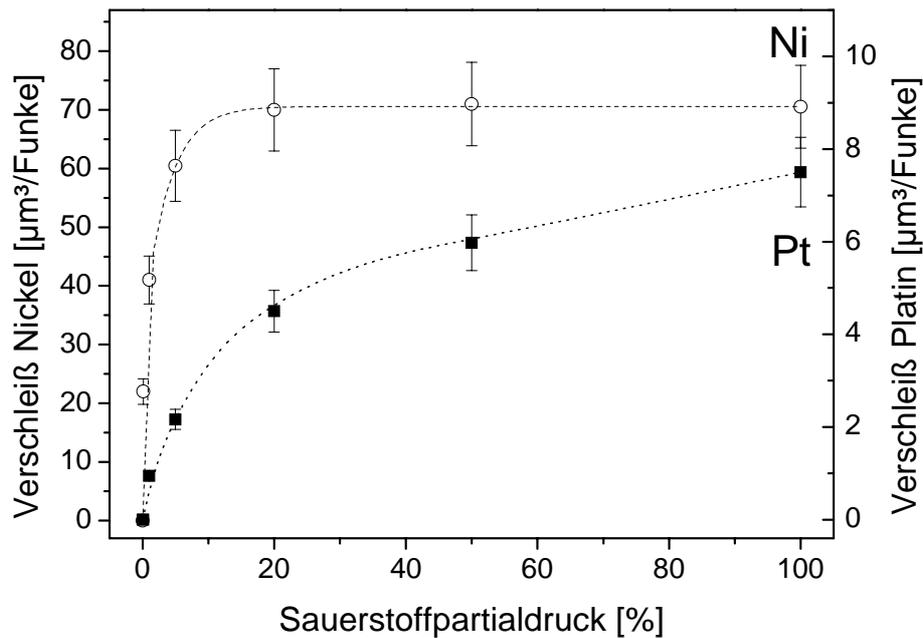


Bild 4.15: Abhängigkeit des Verschleißes von Nickel und Platin von der Sauerstoffkonzentration in der umgebenden Gasatmosphäre. Die Versuche wurden bei einem Druck von 7 bar und einer Elektrodentemperatur von 850°C durchgeführt. Nickel ist deutlich stärker vom Sauerstoffpartialdruck abhängig und geht oberhalb von 10-15% in eine Sättigung. Platin hingegen zeigt über den gesamten Bereich einen Anstieg der Erosion mit zunehmendem Gehalt an Sauerstoff. Es ist zu beachten, dass der Verschleiß von Nickel und Platin auf zwei unterschiedlich skalierten Achsen aufgetragen ist.

4.6. Einzelbefunkung von voroxidiertem Nickel

Wie bereits erwähnt ist Nickel ein Oxidschichtbildner. Zur Untersuchung der Erosion von Nickel-Elektroden und des Einflusses von Oxidschichten wurden Nickel-Proben unter definierten Bedingungen oxidiert und die Materialschädigung einzelner Funken analysiert. Hierzu wurden polierte Proben mit einem Durchmesser von 3 mm unterschiedlich lange in einem Ofen bei 900°C an Luft ausgelagert, um verschiedene Oxidschichtdicken einzustellen. Zur Bestimmung der Dicken wurden die Schichten mit dem FIB angeschnitten und an den entsprechenden REM-Aufnahmen (vgl. Bild 4.17) vermessen. Die durch die Funken eingebrachten Krater wurden mittels WLI quantifiziert.

Kratertiefe als Funktion der Oxidschichtdicke

In Bild 4.16 ist die Tiefe der Krater in den voroxidierten Nickel-Proben als Funktion der Oxidschichtdicke dargestellt. Bis zu einer Dicke von 20 μm ist die Tiefe der Krater mindestens so groß wie die Oxidschichtdicke. Dies bedeutet, dass der Funke die Oxidschicht im Kraterbereich bis auf das Metall abträgt und zusätzlich noch einen Teil des Metalls angreift (siehe Bild 4.17a). Oberhalb einer Dicke von 20 μm liegen die Kratertiefen deutlich unterhalb der Oxidschichtdicken. Der Grund für dieses Verhalten wird in Bild 4.17b deutlich. Der Funke durchschlägt auch hier die komplette Oxidschicht und formt einen Kanal, der bis auf das Metall

reicht. Am oberflächenseitigen Ende verschiebt sich Material von den Seiten ins Zentrum des Kraters, wodurch der Kanal an der Oberfläche verschlossen wird. Der darunter verborgene Bereich kann über WLI nicht erfasst werden. Dadurch entsprechen die gemessenen Werte nicht der wahren Eindringtiefe der Funken-schädigung.

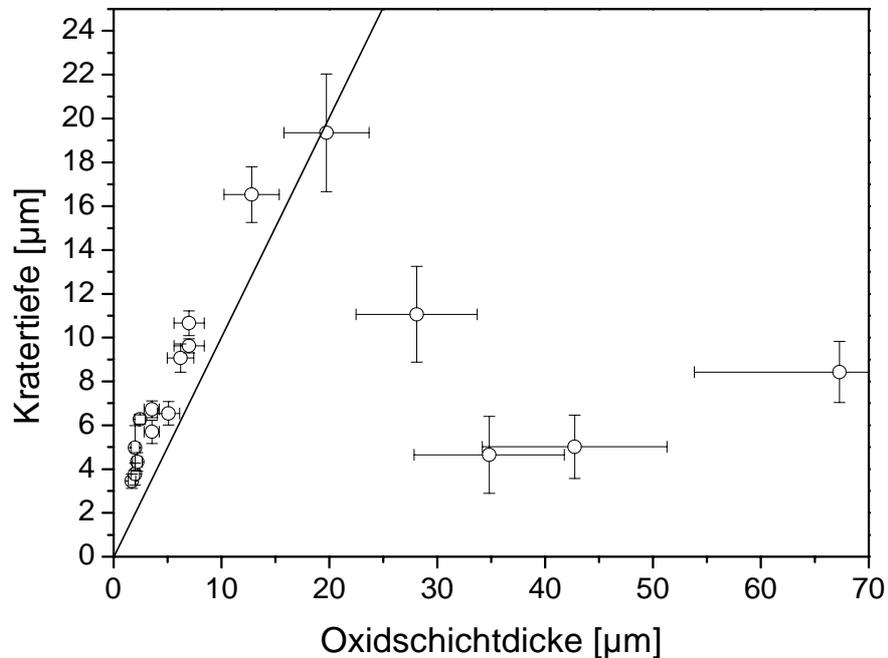


Bild 4.16: Kratertiefe als Funktion der Oxidschichtdicke. Die Krater in den Nickel-Proben mit einer Oxidschichtdicke von bis zu 20 μm sind etwas tiefer als die Oxidschicht selbst. Dies wird durch den Vergleich mit der eingezeichneten Ursprungsgeraden der Steigung 1 deutlich. Oberhalb 20 μm liegt die gemessene Kratertiefe unterhalb der jeweiligen Schichtdicke.

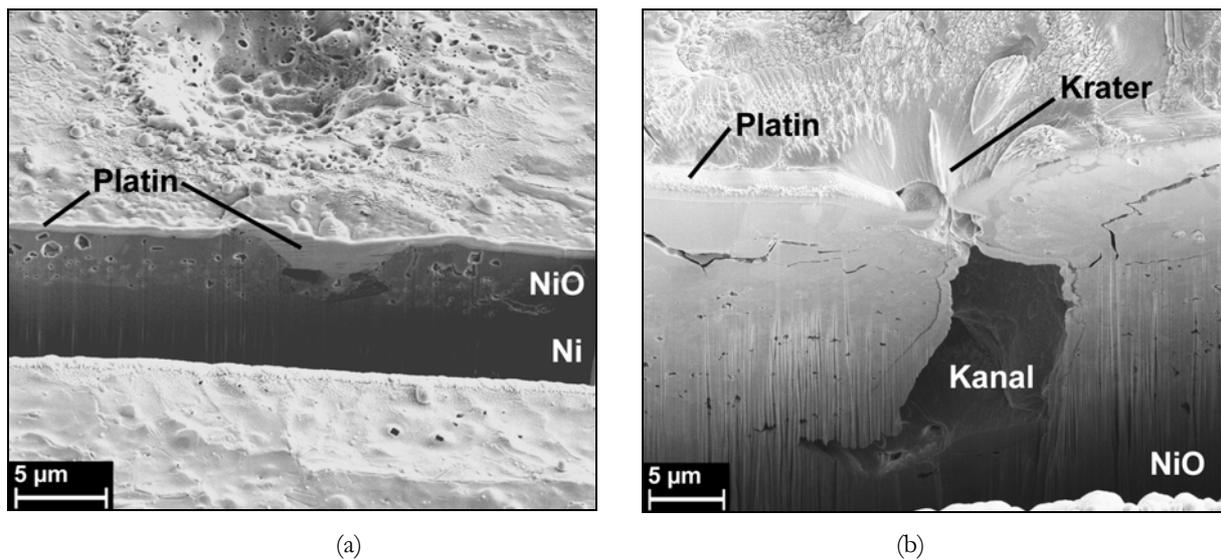


Bild 4.17: FIB-Schnitte durch Krater in voroxidierten Nickel-Proben. Die Krater wurden vor der Präparation mit einer dünnen Platinschicht bedampft. (a) Krater in einer 5 μm dicken Oxidschicht. Die Tiefe des Kraters reicht bis auf das Metall. (b) Krater in einer etwa 40 μm dicken Oxidschicht. Die Tiefe des Kraters ist nur scheinbar gering. Unterhalb des sichtbaren Kraters hat sich ein Kanal gebildet, der ebenfalls bis auf das Metall reicht.

Kratervolumen als Funktion der Oxidschichtdicke

In Bild 4.18 ist das Kratervolumen in Abhängigkeit der Oxidschichtdicke aufgetragen. Aufgrund der abweichenden Kraterformen bei dicken Oxidschichten ist nur der Bereich bis zu einer Oxidschichtdicke von 7 μm dargestellt. Das Kratervolumen steigt linear mit zunehmender Oxidschichtdicke an. Das abgetragene Kratervolumen pro Mikrometer Oxidschichtdicke beträgt etwa $90 \mu\text{m}^3$. Dies entspricht einem mittleren Durchmesser des Kraters von $10,7 \mu\text{m}$. Der maximale Kraterdurchmesser, welcher direkt an der Oberfläche erreicht wird, beträgt in diesem Bereich unabhängig von der Oxidschichtdicke etwa $27 \pm 2,8 \mu\text{m}$.

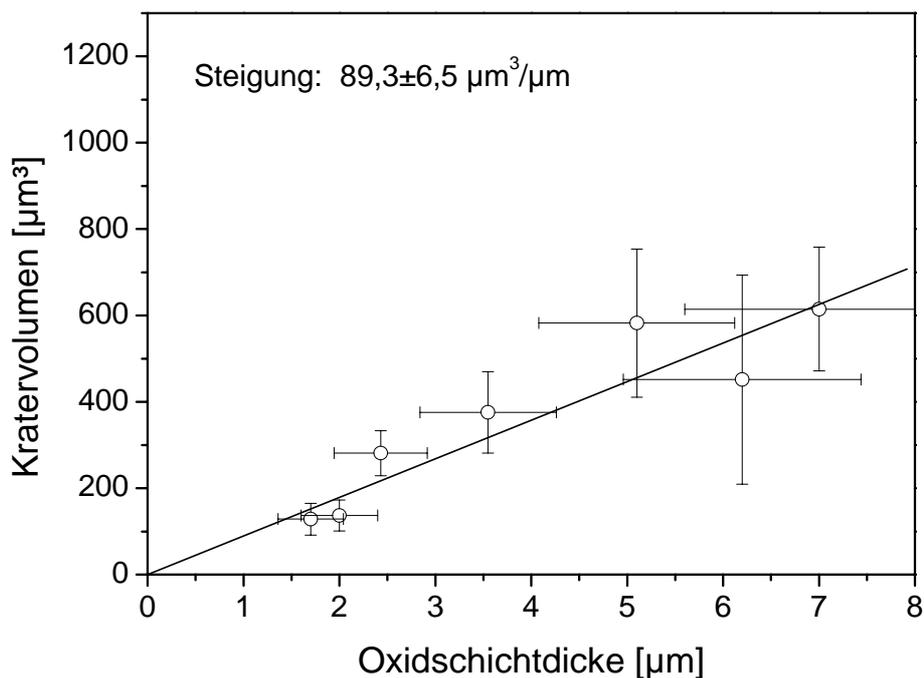


Bild 4.18: Kratervolumen als Funktion der Oxidschichtdicke. Das Kratervolumen steigt bei dünnen Oxidschichten linear zur Dicke der Oxidschicht an. Pro μm Oxidschichtdicke werden etwa $90 \mu\text{m}^3$ der Schicht abgetragen. Dies entspricht einem mittleren Kraterdurchmesser von $10,7 \mu\text{m}$.

4.7. Kugelbildung auf Edelmetallelektroden

Ein Phänomen, welches durch die Erosion unter bestimmten Bedingungen (vgl. Bild 4.2 - Bild 4.4) immer wieder auftritt, ist die Bildung von Kugeln an der Spitze von Edelmetallelektroden. Im Folgenden werden diese Kugeln mit verschiedenen Methoden charakterisiert und die für ihre Entstehung notwendigen Voraussetzungen dargestellt.

Charakterisierung der Kugeln

In Bild 4.19 ist der Einfluss der Atmosphäre, der Elektrodentemperatur und des Drucks für jeweils zwei Extrembedingungen dargestellt. Daraus kann abgeleitet werden, dass zur Entstehung der Kugeln folgende Bedingungen erfüllt sein müssen: Befunkung unter Luft, hohe Elektrodentemperatur und hoher Druck.

Diese Aussage wird anhand weiterer Aufnahmen aus vorherigen Kapiteln spezifiziert:

- Je höher die Elektrodentemperatur, desto größer werden die Kugeln (Bild 4.3).
- Je höher der Umgebungsdruck, desto größer werden die Kugeln, wobei die Kugelbildung erst oberhalb 2 bar beobachtet wird (Bild 4.11). Dies deutet darauf hin, dass für die Bildung eine Bogenphase notwendig ist (vgl. Bild 4.10).
- Je höher der Schmelzpunkt des Elektrodenmaterials, desto kleiner werden die Kugeln (Bild 4.2). Hierbei bilden sich auf Gold- und Silber-Elektroden große Kugeln, während Iridium überhaupt keine Kugeln bildet.

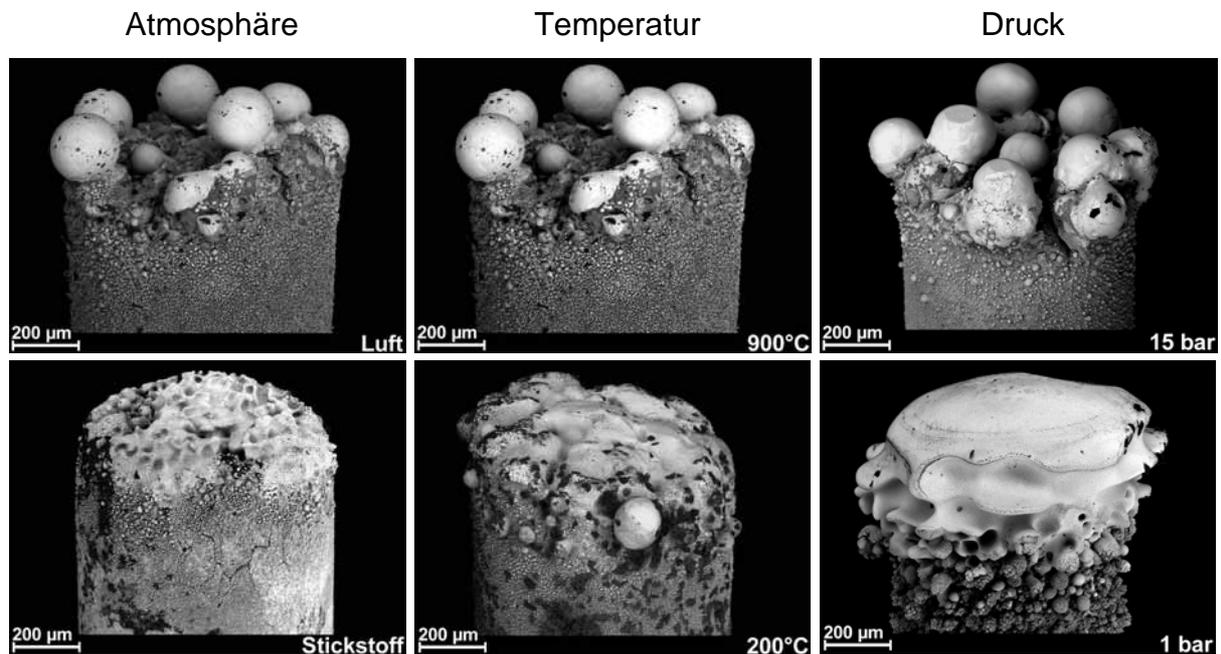


Bild 4.19: REM-Aufnahmen der Spitzen von Platin-Elektroden. Die Elektroden wurden, wenn nicht anders angegeben bei einer Temperatur von 900°C und einem Druck von 7 bar unter Luft befunkt. Voraussetzungen für die Bildung von Kugeln ist die Befunkung unter Luft. Weiterhin scheint, dass eine hohe Elektrodentemperatur und ein hoher Druck förderlich für die Bildung großer Kugeln ist.

In Bild 4.20 ist ein Querschliff durch eine Kugel dargestellt. Dieser zeigt eine typisch dendritische Gussstruktur. Dendriten sind Kristallite, die sich während der Abkühlung aus einer Schmelze bilden. Dies bedeutet, dass sich die Kugel zeitweise im schmelzflüssigen Zustand befand. Dadurch wird auch die runde Form plausibel. Geschmolzenes Material kontrahiert zu einer Kugel, um den Zustand geringster Oberflächenenergie anzunehmen. Die runden Poren deuten auf eingeschlossene Luft während der Erstarrung hin. Auch dies ein Hinweis auf flüssiges Material.

Häufig ist auf der Oberfläche einer solchen Kugel im Rasterelektronenmikroskop eine grobe Kornstruktur zu erkennen (Bild 4.21). Die Korngrenzen laufen hierbei longitudinal von der Kontaktfläche zwischen Kugel und Elektrode auf einen gemeinsamen Punkt zu, an dem die Kugel leicht eingedellt ist. Die Kontaktfläche ist meist deutlich von der Elektrode abgesetzt (Bild 4.22), wodurch der geschmolzene Bereich von der Elektrode gut zu unterscheiden ist.

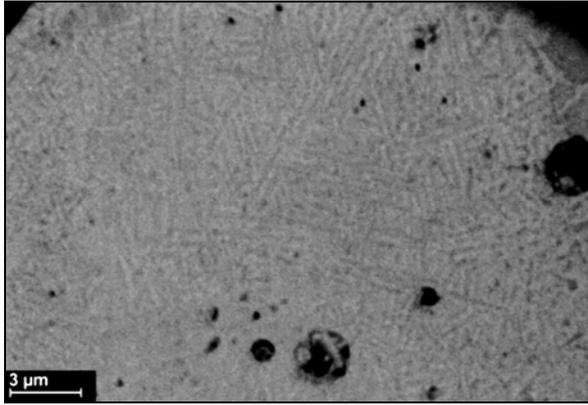


Bild 4.20: REM-Aufnahme eines Querschliffs durch eine Kugel, welche bei der Befunkung an der Spitze einer Platin-Elektrode gebildet wurde. Im Innern der Kugel bildete sich ein dendritisches Gefüge aus. Dies weist darauf hin, dass die Kugel zuvor flüssig war.

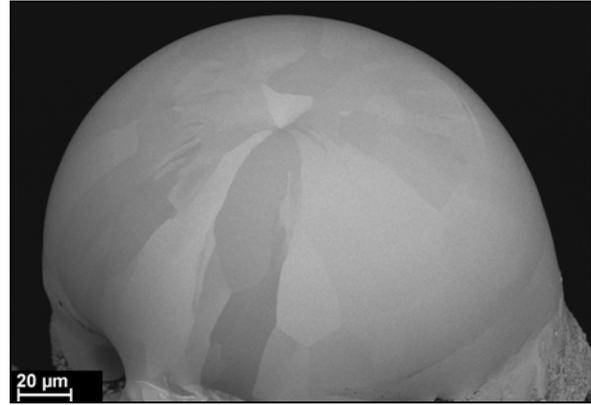


Bild 4.21: REM-Aufnahme der Oberfläche einer Kugel an einer Platin-Elektrode. Über den Electron-channeling-Kontrast ist die Kornstruktur gut zu erkennen. Die Korngrenzen verlaufen longitudinal auf einen gemeinsamen Punkt zu, an dem die Kugel leicht eingedellt ist.

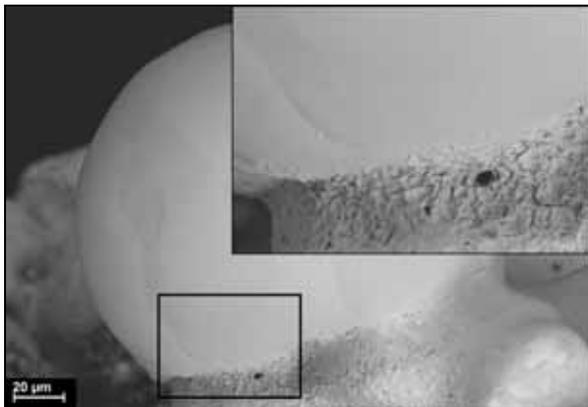


Bild 4.22: Kontaktfläche zwischen Kugel und Platin-Elektrode. Hierbei ist deutlich die Trennung zwischen geschmolzenem Bereich der Kugel und der mit kleinen Kratern bedeckten Elektrodenoberfläche zu erkennen.

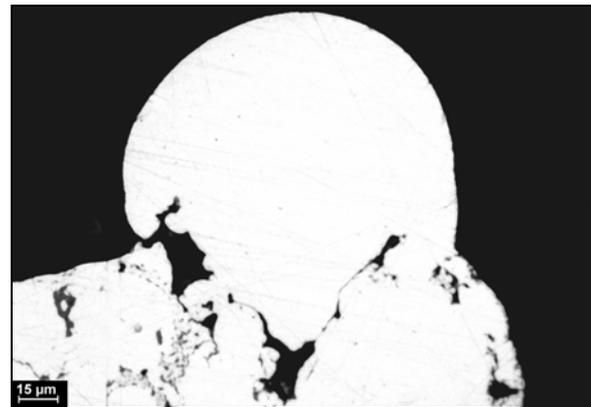


Bild 4.23: Kontaktfläche zwischen Kugel und Platin-Elektrode im Querschnitt. Die Grenzfläche ist sehr porös und rissig, wodurch ein nur eingeschränkter Wärmeaustausch zwischen Kugel und Elektrode stattfinden kann.



Bild 4.24: EDX-Mapping an einem Querschliff einer Elektrode aus einer PtNi10-Legierung: REM-Aufnahme (links), Platin-Verteilung (Mitte), Nickel-Verteilung (rechts). Während die Elektrode sowohl Platin als auch Nickel enthält, besteht die Kugel fast ausschließlich aus Platin.

An der Grenzfläche zwischen Kugel und Elektrodenfläche befinden sich viele Poren und Risse (Bild 4.23). Dadurch kann nur ein eingeschränkter Wärmeaustausch zwischen der Kugel und Elektrode stattfinden. In Bild 4.24 ist ein EDX-Mapping an einem Querschliff einer Elektrode aus einer PtNi10-Legierung dargestellt. In der Kugel konnte fast nur Platin nachgewiesen werden.

Befunkungsserie unter Luft und Stickstoff (REM-Aufnahmen)

Um die Entwicklung der Morphologie einer an Luft befunken Platin-Elektrode zu beschreiben, wurden zu verschiedenen Zeitpunkten rasterelektronenmikroskopische Bilder von der Elektrodenspitze aufgenommen (Bild 4.25). Zum Vergleich wurde dieselbe Serie bei Befunkung unter Stickstoff wiederholt (Bild 4.26).

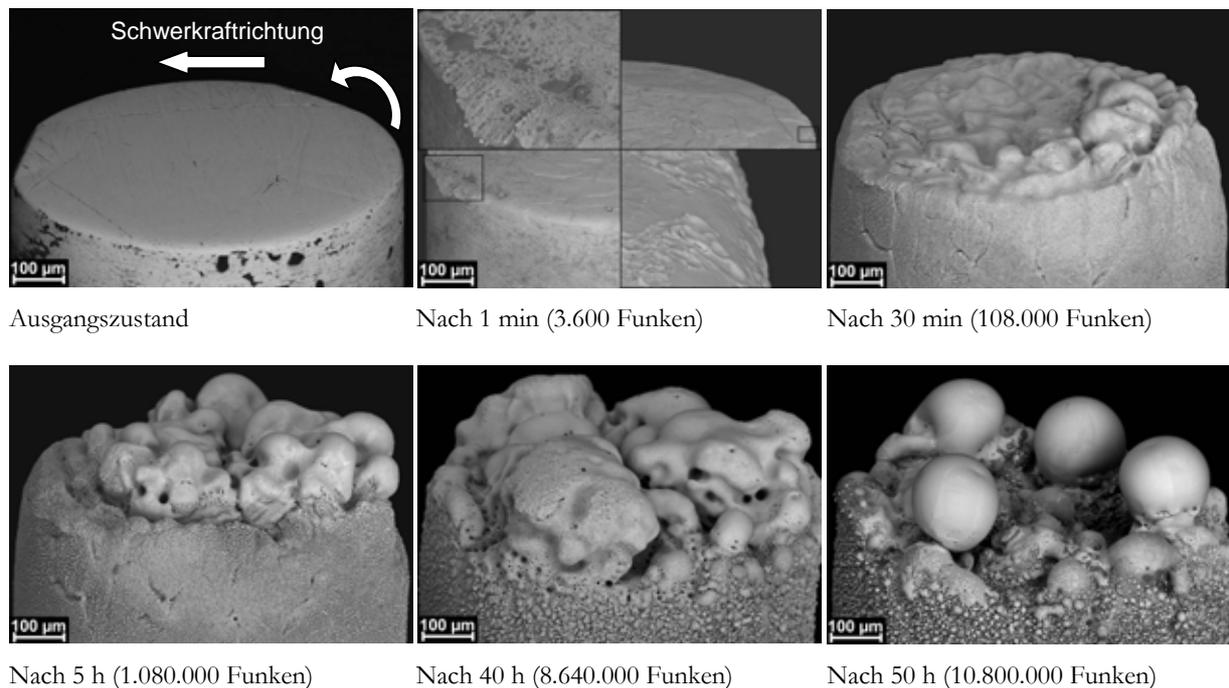


Bild 4.25: Befunkungsserie (REM-Aufnahmen) einer Platin-Elektrode bei 850°C, 7 bar an Luft: Zu Beginn wird Material von den Kanten auf die Elektrodenfläche transportiert. Aus den dadurch entstandenen Ansammlungen von Material bilden sich Kugeln mit einer glatten, grobkörnigen Oberfläche.

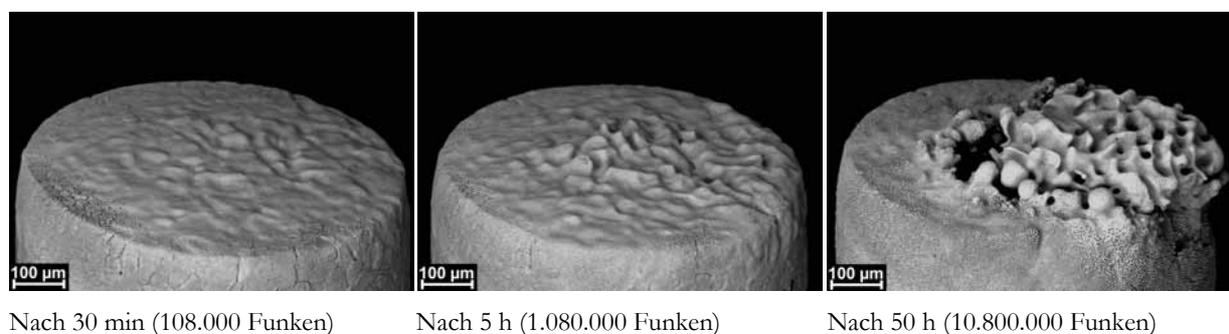


Bild 4.26: Befunkungsserie (REM-Aufnahmen) einer Platin-Elektrode bei 850°C, 7 bar unter Stickstoff: Im Gegensatz zur Befunkung unter Luft wird deutlich weniger Material transportiert, wodurch lokal weniger Material angesammelt wird und dadurch keine Kugelbildung möglich ist.

Vor Beginn der Befunkungsserie wurde die Oberfläche geschliffen und poliert. Die Proben wurden horizontal (siehe Bild 4.25) in die Druckkammer eingebaut. Anfänglich trafen die Funken meistens an der oberen Kante ein (rechte Seite in den Bildern). Als Folge der Wärmekonvektion ist die Gasdichte im oberen Bereich des Elektrodenzwischenraums geringer und die Wahrscheinlichkeit eines Funkenüberschlags höher. Dies ist bei dem nach *einer Minute* aufgenommenen Bild deutlich zu sehen. An der oberen Kante (rechte Seite im Bild) entstanden Krater, während das nach dem Particle-Ejection-Mechanismus emittierte Material hauptsächlich auf der gegenüberliegenden Seite in Form kleiner, runder Partikel angelagert wurde. Auf der Elektrodenfläche entstanden zu diesem Zeitpunkt keine Krater. Dies bedeutet, dass die Funken bevorzugt an den Kanten einschlagen, wo das elektrische Feld überhöht ist. Nach *30 Minuten* waren die Kanten leicht abgerundet. Es ist deutlich zu sehen, dass die Elektrodenfläche wellig geworden ist. Dabei wurde erodiertes Material vom Kantenbereich auf die Stirnfläche transportiert. Funken schlugen nun auch vermehrt in die Mitte der Elektrodenfläche ein. Der Materialtransport unter Stickstoff (Bild 4.26) lief in deutlich geringerem Umfang ab. Der Unterschied wurde nach *fünf Stunden* noch ausgeprägter. Während sich die Elektrodenmorphologie unter Stickstoff nicht wesentlich geändert hat, fand bei der Befunkung unter Luft bereits eine große Materialumlagerung statt. Offensichtlich wurde der Materialtransport durch die Anwesenheit von Sauerstoff unterstützt. Zu diesem Zeitpunkt bildeten sich bereits die ersten Kugeln mit einer glatten, grobkörnigen Struktur. Der Vergleich der Elektrode nach *40 und 50 Stunden* zeigt, dass sich vier Kugeln aus jeweils räumlich getrennten Ansammlungen von Elektrodenmaterial gebildet haben. Im Laufe der Befunkung erhöhte sich die Temperatur in den einzelnen Bereichen so stark, dass der Schmelzpunkt überschritten wurde. Dabei kontrahierte das Material zu einer schmelzflüssigen Kugel. Auch unter Stickstoff können Kugeln entstehen. Aufgrund der geringen Ausdehnung der Bereiche angesammelten Materials bildeten sich jedoch nur sehr kleine ($<10\ \mu\text{m}$) Kügelchen. Bedingung für die Entstehung großer Kugeln ist demnach eine große lokale Ansammlung von Material als Folge eines hohen Materialtransports.

In-situ Beobachtung mit einem Kamerasystem

Während eines Dauerlaufes unter Luft wurden mit dem Kamerasystem, jeweils unmittelbar nach dem Zündfunken, Bilder der Elektrodenoberfläche im Abstand von 30 Sekunden aufgenommen. Dabei wurde festgestellt, dass sich die Kugeln richtungslos über die gesamte Oberfläche bewegen. Sobald sich zwei Kugeln berühren, ziehen sie sich durch Kapillarkräfte gegenseitig an und verschmelzen zu einer größeren Kugel. Dadurch wachsen große Kugeln auf Kosten kleiner weiter an. Dieser Vorgang ist in den Aufnahmen in Bild 4.27 dargestellt. Die Bilder wurden jeweils im Abstand von 30 Sekunden aufgenommen. Die Vereinigung zweier Kugeln innerhalb dieser kurzen Zeit kann nur über den beschriebenen Vorgang erklärt werden.

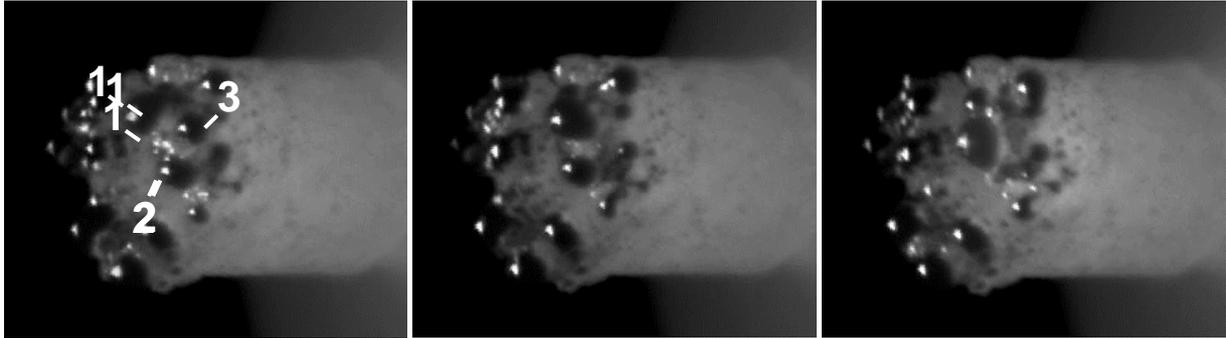


Bild 4.27: Aufnahmen der Elektrodenoberfläche im Abstand von jeweils 30 Sekunden. Im ersten Bild sind drei größere Kugeln zu sehen (Markierung), im zweiten Bild, 30 Sekunden später, sind es noch zwei, und im dritten Bild nur noch eine. Der Grund hierfür ist die Verschmelzung einzelner flüssiger Kugeln zu einer größeren.

Abschätzung der Temperatur in der Kugel

Zur Abschätzung, ob die durch den Funken eingebrachte Energie zum Schmelzen der Kugel ausreicht, wurde die Energiebilanz des Wärmeflusses in der Kugel aufgestellt (siehe Anhang C). Da die Struktur im Kontaktbereich zwischen Kugel und Elektrode nicht bekannt ist, kann der Temperaturverlauf in der Kugel nur berechnet werden, wenn Annahmen zum Wärmeübergang zwischen beiden Bereichen getroffen werden. Es wird weiterhin angenommen, dass sich die eingebrachte Wärme gleichmäßig in der gesamten Kugel verteilt.

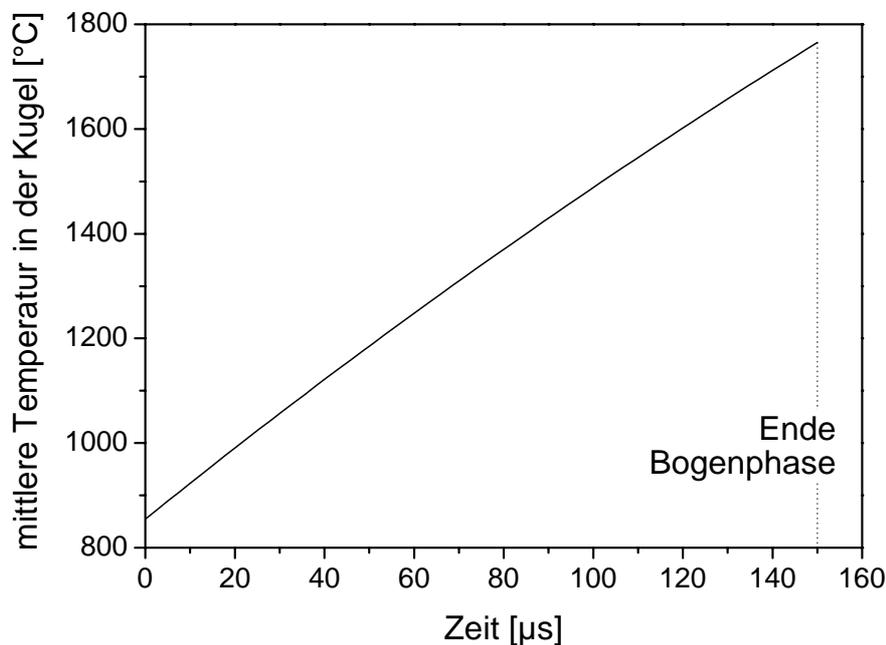


Bild 4.28: Temperaturverlauf in der Kugel. Die Schmelztemperatur kann nur erreicht werden, wenn angenommen wird, dass der Wärmeübergang an der Kontaktfläche durch Risse bzw. Poren behindert ist. Dies wurde durch eine Reduzierung der Wärmeleitung im Kontaktbereich berücksichtigt. Die Berechnung wurde für folgende Bedingungen durchgeführt: Eingebrachte Wärmeleistung: 18 W (entspricht einer Funkenentladung mit einer Energie von 90 mJ, einem Bogenanteil von 6%, und einem Wirkungsgrad von 20%), Kugeldurchmesser: 100 µm, Durchmesser der Kontaktfläche: 40 µm, Dicke des Kontaktbereiches: 10 µm, Elektrodentemperatur: 850°C, reduzierte Wärmeleitfähigkeit von Platin: 20 W/m·K. Sämtliche Werte zur Berechnung wurden Referenz [117] entnommen.

Der Berechnung liegt zugrunde, dass die Energie der Kugel während der Bogenentladung zugeführt wird. Ein Teil davon wird zum Schmelzen der Kugel benötigt, während der Rest für die Erwärmung des Materials zur Verfügung steht. Zur Berechnung des Temperaturverlaufs wurde ein Bogenanteil von 6%, ein Kugeldurchmesser von 100 μm , eine Kontaktfläche mit 40 μm Durchmesser und eine Dicke des Kontaktbereichs von 10 μm , sowie eine Elektrodentemperatur von 850°C angenommen (Bild 4.28). Die Schmelztemperatur kann demnach nur erreicht werden, wenn der Wärmedurchgang an der Kontaktfläche durch Poren und Risse behindert ist und somit weniger Wärme an die Elektrode abgegeben wird. Dies wurde über eine Erniedrigung der Wärmeleitfähigkeit berücksichtigt ($\lambda_{\text{eff,Pl}}=20 \text{ W/m}\cdot\text{K}$). Berechnungen mit Werten, die näher am realen Wert für Platin ($\lambda_{\text{Pl}}=71,6 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ [117]) liegen, bzw. sehr dünnen Kontaktbereichen, bleiben unterhalb der Schmelztemperatur. Demnach kann die hohe Temperatur in den Kugeln nur erklärt werden, wenn der Wärmefluss an der Kontaktfläche durch Poren und Risse beeinträchtigt ist. Hierzu ist die Energie *eines* Funkens ausreichend. Treffen mehrere Funken nacheinander in die Kugel ein, kann die Temperatur noch etwas erhöht werden. Der Großteil der eingebrachten Energie wird in der Zeit bis zum nächsten Funkeneinschlag an die Elektrode abgegeben.

4.8. Diskussion – Ableitung eines neuen Erosionsmodells

Den Untersuchungen in Abschnitt 4.1 zufolge, wird bei allen Materialien nur dann Material durch den Funken abgetragen, wenn Sauerstoff in der Atmosphäre vorhanden ist. Vor diesem Hintergrund werden zunächst die in der Literatur postulierten Erosionsmodelle diskutiert (Abschnitt 4.8.1). Da diese Modelle, das beobachtete Verhalten in verschiedenen Atmosphären nicht erklären können, wird ein neues Erosionsmodell abgeleitet, welches auf der Oxidation des Elektrodenmaterials basiert. Da Nickel und den Edelmetallen unterschiedliche Oxidationsmechanismen zugrunde liegen, wird die Erosion dieser beiden Materialklassen über zwei getrennte Ansätze beschrieben (Abschnitt 4.8.2). Zu deren Verifizierung wird der Verlust des Elektrodenmaterials entsprechend der jeweiligen Modellansätze berechnet und mit den gemessenen Werten verglichen (Abschnitt 4.8.3). Daraus werden schließlich weitere Erkenntnisse über die Mechanismen bei der Funkenerosion abgeleitet (Abschnitt 4.8.4).

4.8.1. Diskussion der Erosionsmechanismen aus der Literatur

Erosion durch Emission von Schmelztröpfchen (Particle-Ejection-Modell)

Das *Particle-Ejection-Modell* [44] kann das beobachtete Erosionsverhalten unter Stickstoff nicht erklären. Dem Modell zufolge findet die Emission von Metalltröpfchen unabhängig von der umgebenden Atmosphäre statt. Dies bedeutet, dass auch ohne Anwesenheit von Sauerstoff Material abgetragen werden müsste.

Das Particle-Ejection-Modell wurde entwickelt, um die Gestalt und den Materialverlust einzelner Krater zu deuten [44]. In diesem Bereich findet es auch

nach wie vor uneingeschränkte Anwendbarkeit. Es wurde allerdings auch verwendet, um den Verschleiß von Zündkerzenelektroden in Motordauerläufen zu erklären [60]. Hierzu ist es jedoch, den dargestellten Untersuchungen zufolge, nicht geeignet.

Demnach geht der Elektrode kein Material über die Emission von Schmelztröpfchen verloren. Dennoch konnte in Einzelbefunktungsversuchen [52] ein Verlust von Elektrodenmaterial im Kraterbereich über diesen Mechanismus nachgewiesen werden. Dieser zunächst scheinbare Widerspruch deutet darauf hin, dass die emittierten Metalltröpfchen in unmittelbarer Umgebung des Kraters wiederangelagert werden (siehe Bild 4.4). Dadurch kommt es unter Stickstoff zwar zu einem Materialverlust im Krater, der Elektrode selbst geht jedoch kein Material verloren.

Wie über die Emissionsspektroskopie gezeigt wurde, wird bei Anwesenheit von Sauerstoff deutlich mehr Platin in die Gasphase überführt. Aufgrund der geringen Ionisierungsenergie von Platin (9,0 eV [118]) im Vergleich zu Stickstoff (14,5 eV [118]) und Sauerstoff (13,5 eV [118]) kann davon ausgegangen werden, dass ein nicht unbeträchtlicher Teil des Funkenstroms von Platin-Ionen getragen wird. Folglich ist die nach Gleichung (2.9) auf die Elektrode wirkende Kraft des Funkenplasmas größer als unter reinem Stickstoff. Damit ist ein Anstieg der Rückstoßkraft F_R verbunden, wodurch die Oberflächenspannung leichter überwunden und die Emission von Metalltröpfchen somit wesentlich effektiver stattfinden kann. Aufgrund der daraus resultierenden höheren Fluggeschwindigkeit der Tröpfchen, könnten einige davon so weit fliegen, dass sie nicht mehr auf der Elektrode angelagert werden. Die Folge wäre ein höherer Materialabtrag bei Anwesenheit von Sauerstoff.

Diese Hypothese kann über das Erosionsverhalten einer Silber-Elektrode in Krypton überprüft werden. Silber (107,9 g/mol) und Krypton (83,8 g/mol) besitzen ungefähr dieselbe Atommasse. Ein Kryptonplasma übt dabei etwa dieselbe Kraft auf die Elektrode aus wie ein Silberplasma. Der Verschleiß von Silber in Krypton liegt jedoch ebenfalls unterhalb der Nachweisgrenze (siehe Tabelle 4.2). Eine Erhöhung des Plasmadrucks bleibt somit ohne Einfluss. Demzufolge kann das Particle-Ejection-Modell als Mechanismus endgültig ausgeschlossen werden.

Erosion durch Verdampfung

Die *Verdampfung* von Elektrodenmaterial nach LLEWELLYN-JONES [45] ist aus selbigen Gründen zu vernachlässigen. Der Verdampfungsprozess findet unabhängig von der Art der Atmosphäre statt und ist demnach ebenfalls nicht auf die Präsenz von Sauerstoff angewiesen. Die Emissionsspektroskopie zeigt, dass nur unter Anwesenheit von Sauerstoff nennenswerte Mengen an Platin in die Gasphase überführt werden. Die geringe Emission von Platin unter reinem Argon zeigt, dass die Verdampfung von Elektrodenmaterial eine – wenn überhaupt – eher untergeordnete Rolle spielt. So kann z.B. die Erosion von Silber ($0,2 \mu\text{m}^3/\text{Funke}$) unter Stickstoff auf die Verdampfung von Elektrodenmaterial zurückgeführt werden.

Erosion durch Sputtern

Sputtern [46] ist unter diesen Bedingungen als Ursache des Elektrodenverschleißes ebenfalls auszuschließen, da auch mit diesem Modell der atmosphärenbedingte Unterschied nicht erklärt werden kann. Dies stimmt mit der Aussage von AUGIS [65] überein, nach der Sputtern keine nennenswerte Elektrodenerosion verursacht. Während der Bogenphase reicht die Energie der Sputteratome ohnehin nicht aus, um ein Atom aus der Oberfläche auszulösen. Selbst wenn die mittlere freie Weglänge innerhalb des Kathodenfalls so groß ist, damit die Ionen die maximale Energie aufnehmen können, so reicht diese nicht einmal aus, um die Schwellenergie (Platin: 25 eV [119]) aufzubringen. Nur die Glimmentladung kann solche Energiewerte erreichen und könnte theoretisch für die Erosion in Frage kommen.

Fazit: Erosion durch Oxidation des Elektrodenmaterials

Nachdem das Particle-Ejection-Modell, die Verdampfung und Sputtern als Erosionsmechanismen ausgeschlossen wurden, rückt die Oxidation als möglicher Mechanismus in den Vordergrund. GOERING [47] erkannte bereits, dass das Entfernen einer Oxidschicht an der Elektroden spitze einen Beitrag zum Elektrodenverschleiß liefert. Dieses Modell kann höchstens den Verschleiß an Nickel-Elektroden erklären, nicht jedoch auf die Edelmetalle übertragen werden, die keine oder nur sehr dünne Schichten bilden (siehe Abschnitt 2.6.2). Dennoch ist die Berücksichtigung der Oxidation in einem Erosionsmodell erforderlich, da sie die einzige Möglichkeit darstellt, das beobachtete Verschleißverhalten in den verschiedenen Atmosphären zu erklären. In der Literatur [47, 64] wird die Oxidation zwar als Verschleißbeitrag diskutiert, aber völlig losgelöst von der Funkenerosion betrachtet. Dort stellt sie nur einen zusätzlichen Beitrag zur Elektrodendegradation dar, der *unabhängig* von der Funkenerosion auftritt. Im Folgenden werden für Nickel und die Edelmetalle Ansätze zur Beschreibung der Erosion dargestellt, die auf den jeweils zugrunde liegenden Oxidationsmechanismen (Abschnitt 2.6) basieren.

4.8.2. Modellansätze zur Beschreibung der Erosion

Modellvorstellung der Erosion von Nickel

GOERINGS [47] Hypothese, die *Entfernung der Oxidschicht* sei der primäre Erosionsmechanismus, legt den Grundstein zur Erklärung des Erosionsverhaltens von Nickel. Isolierende Oxidschichten stellen für den Funken ein zusätzliches Dielektrikum zwischen dem Gas im Elektrodenzwischenraum und dem Metall dar. Die Oxidschicht kann aufgrund ihrer geringen Leitfähigkeit keine ausreichende Anzahl an Elektronen bereitstellen, die zur Aufrechterhaltung des Funkenplasmas notwendig wäre. Zur Bildung eines leitfähigen Kanals muss die Schicht deshalb überbrückt werden. Dadurch kann das Plasma bis auf das Metall vordringen. Es ist wahrscheinlich, dass es in der isolierenden Oxidschicht zu einem elektrischen Durchschlag kommt. Durch das hohe elektrische Feld wird das periodische

Potentialfeld des Isolators so stark verzerrt, dass Elektronen aus dem Valenzband ins Leitungsband tunneln, wodurch der Isolator leitfähig wird [15]. Durch die poröse Struktur der Oxidschicht werden die für den Durchschlag notwendigen Feldstärken deutlich herabgesetzt, so dass sich der leitfähige Kanal entlang der Poren ausbildet. Der Stromfluss in diesem Kanal ist mit der Entstehung JOULEscher Wärme verbunden. Dadurch wird das den Kanal umgebende Material aufgeschmolzen und verdampft, wodurch sich der Kanal ausdehnt. Aufgrund der hohen thermischen Belastung platzen an der Oberfläche Teile der Oxidschicht ab. Dies erklärt, weshalb kein ausgeprägter Kraterwall, wie er bei reinen Metallen auftritt, entsteht. Das aus dem Kraterbereich entfernte Material lagert sich größtenteils nicht mehr auf der Elektrode an und kann somit als Erosionsvolumen klassifiziert werden.

Modellvorstellung der Erosion der Edelmetalle

Im Gegensatz zu Nickel bilden die Edelmetalle bei hohen Temperaturen gar keine oder nur sehr dünne Oxidschichten (Abschnitt 2.6.2). Dies bedeutet, dass der Oxidationsverschleiß durch die *Verdampfung flüchtiger Oxide* bei erhöhten Temperaturen verursacht wird. Über den Rückpralleffekt wird ein Teil der verdampften Oxidmoleküle wieder auf der Elektrodenoberfläche angelagert, wodurch der Verschleiß reduziert wird. Hinweise darauf können aus der Morphologie der Platin-Elektroden in Bild 4.4 abgeleitet werden. Beim Auftreffen auf die heiße Platinoberfläche dissoziieren die Platinoxidmoleküle, so dass folglich elementares Platin abgeschieden wird. Dadurch können auf Bereichen, die längere Zeit nicht vom Funken getroffen werden, kristallographisch orientierte Strukturen aufwachsen.

Beim Vergleich der Oxidationsraten der Edelmetalle (Bild 2.11) wird die Bedeutung der Oxidation für die Erosion erneut sehr deutlich. Platin, Rhodium und Gold sind die oxidationsbeständigsten Elemente. Es sind auch genau diese Elemente, die die höchste Erosionsbeständigkeit aufweisen. Die Oxidationsbeständigkeit nimmt über Palladium nach Iridium ab. Dieselbe Reihenfolge konnte auch bei den Verschleißmessungen festgestellt werden (Bild 4.1). Die Unwirksamkeit des Particle-Ejection-Modells wird vor allem im Erosionsverhalten von Gold sichtbar. Trotz geringer Schmelztemperatur, die dem Particle-Ejection-Modell entsprechend einen hohen Verschleiß zur Folge hätte, zeigt Gold eine hervorragende Erosionsbeständigkeit.

4.8.3. Berechnung des oxidativen Materialverlustes

Auf der Elektrodenoberfläche können zwei Bereiche mit unterschiedlichen Temperaturen definiert werden: Die Temperatur der Elektrodenoberfläche T_E und die Temperatur im Funkenfußpunkt $T_S(r,t)$, welche eine Funktion des Ortes und der Zeit ist. Während die Elektrodentemperatur T_E mit einfachen Mitteln gemessen werden kann, ist die Temperatur im Kathodenspot $T_S(r,t)$ experimentell nur sehr schwer zugänglich und muss daher über eine Simulation des Wärmeflusses (siehe

Abschnitt 4.8.3.2) ermittelt werden. In Abschnitt 4.8.3.1 wird zunächst der Beitrag der Elektrodenoberfläche zum Elektrodenverschleiß, basierend auf den Oxidationsdaten bei den entsprechenden Elektrodentemperaturen T_E , berechnet. In Abschnitt 4.8.3.2 ist die Berechnung des Verschleißes im Funkenfußpunkt auf Grundlage der Temperaturverteilung $T_S(r,t)$ exemplarisch für Platin dargestellt.

4.8.3.1. Materialverlust durch Oxidation auf der Elektrodenoberfläche

Abschätzung des Materialverlustes von Nickel

Die Untersuchungen an voroxidiertem reinen Nickel (Bild 4.16) zeigen, dass die Oxidschicht im Funkenfußpunkt bis auf das Metall entfernt wird. Der Elektrodenverschleiß durch Oxidation der Elektrodenfläche $V_{E,Ni}$ wird demnach durch das Volumen der entfernten Oxidschicht, die in der Zeit zwischen zwei Funkenereignissen an derselben Stelle gebildet wird, beschrieben:

$$V_{E,Ni} = A_S \cdot d_{ox} \quad (4.1)$$

wobei A_S die mittlere Kraterfläche ist.

Die Untersuchungen (Bild 4.18) zeigen ferner, dass das entfernte Schichtvolumen, bzw. der mittlere Kraterdurchmesser unabhängig von der Oxidschichtdicke sind. Um das Erosionsvolumen zu berechnen, muss zusätzlich angenommen werden, dass der Funke statistisch in die Elektrodenoberfläche einschlägt und die Temperatur der Elektrode durch den Energieeintrag der Funken nicht erhöht wird.

Ausgehend von Gleichung (4.1) kann folgende Formel abgeleitet werden, welche den Elektrodenverschleiß von Nickel in Abhängigkeit der Kraterfläche A_S , der Funkenfrequenz f und dem Radius der Elektrode r_E beschreibt. Die Ableitung der Gleichung ist im Anhang beschrieben:

$$V_{E,Ni} = \frac{M_{NiO}}{\rho_{NiO} \cdot M_O} \cdot \sqrt{\frac{\pi \cdot A_S \cdot k_{p,0} \cdot e^{\frac{E_{a,Ni}}{RT_E}}}{f}} \cdot r_E \quad (4.2)$$

In Bild 4.29 ist das berechnete Verschleißvolumen mit der in Abschnitt 4.6 ermittelten durchschnittlichen Kraterfläche A_S dargestellt. Die Berechnung basiert auf einer Aktivierungsenergie der Nickeloxidation von $E_{a,Ni}=232$ kJ/mol und einem Vorfaktor $k_{p,0}=253$ kg²m⁻⁴s⁻¹ [137], sowie einer Funkenfrequenz von 60 Hz.

Abschätzung des Materialverlustes der Edelmetalle

Wie bereits in Abschnitt 2.6.2 dargestellt wurde, sind die Oxidationsraten der Edelmetalle höher, wenn nur die Probe und nicht die umgebende Atmosphäre geheizt wird. Bei den Zündkerzenelektroden liegt eine ähnliche Situation vor. Die Elektrode wird während des Motorbetriebes stark erhitzt, das umgebende Luft-Kraftstoffgemisch ist zum Zündzeitpunkt jedoch wesentlich kälter. Aus diesem Grund wurden zur Berechnung nur diejenigen Oxidationsdaten berücksichtigt, die

unter solchen Bedingungen gemessen wurden (obere Kante des jeweiligen Wertebereiches in Bild 2.11). In der Literatur liegen für Gold und Silber keine Oxidationsdaten vor, die nach dieser Methode ermittelt wurden. RAUB und PLATE [102] haben jedoch Messungen an Silber und Platin in einem Ofen unter denselben Bedingungen durchgeführt und eine 150-fach höhere Rate für Silber festgestellt. Mit diesem Verhältnis wurde die Oxidationsrate von heißem Silber in einer kalten Umgebung auf der Basis der Daten von Platin [107] abgeschätzt. Da Gold das oxidationsbeständigste Material ist, wurden für eine obere Abschätzung des Oxidationsverlustes die Daten von Rhodium verwendet. Die Druckabhängigkeit der Oxidationsraten der Edelmetalle wurde entsprechend den Überlegungen von FRYBURG [94] berücksichtigt. Der berechnete Elektrodenverschleiß $V_{E,EM}$ aufgrund der Verdampfung flüchtiger Oxide auf der gesamten Elektrodenoberfläche ist in Bild 4.29 dargestellt. Die Berechnung erfolgte nach

$$V_{E,EM} = S \cdot A_E \cdot \Delta t \quad (4.3)$$

wobei S die Oxidationsrate pro Fläche und Zeit, A_E die Elektrodenfläche und Δt die Zeit zwischen zwei Funkenereignissen ist.

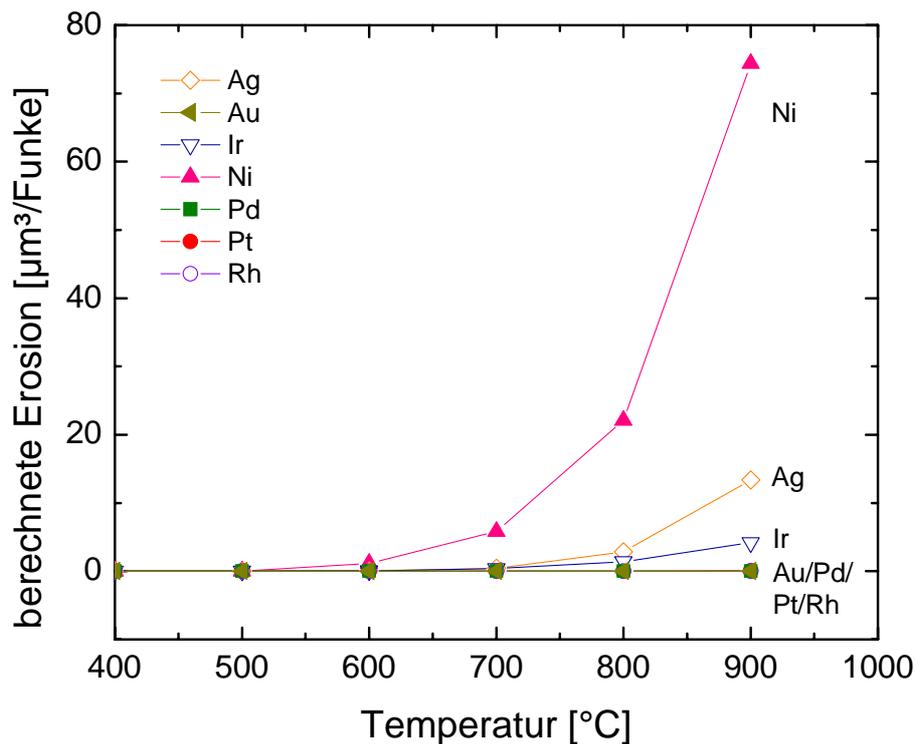


Bild 4.29: Berechneter Verschleiß aufgrund der Oxidation der Elektrodenoberfläche von Silber, Gold, Iridium, Nickel, Palladium, Platin und Rhodium. Die Berechnungen basieren auf den Literaturwerten mit der höchsten Oxidationsrate, die in Experimenten ermittelt wurden, bei denen nur die Probe geheizt wurde. Dabei wurden für die Berechnung des Verschleißes von Nickel und der Edelmetalle die jeweiligen Modelle (Abschnitt 4.8.2) zugrunde gelegt. Der Verschleiß ist in Volumen pro Funke angegeben. Dies bezieht sich auf das Volumen, welches zwischen zwei Funkenereignissen erodiert wird. Die Oxidationsraten von Silber wurden mit den Daten aus [102] abgeschätzt.

Berechnung des Materialverlustes durch Oxidation der Elektrodenoberfläche

Bei *hohen* Temperaturen kann der Elektrodenverschleiß von *Nickel* mit dem vorgestellten Verschleißmodell näherungsweise berechnet werden, beträgt aber nur ungefähr die Hälfte der gemessenen Erosion (Bild 4.29). Dies liegt unter anderem daran, dass die Elektrodenoberfläche durch den Funken erwärmt wird und die tatsächliche Elektrodentemperatur über der gemessenen liegt. Der Verschleiß von *Nickel* hängt sehr empfindlich von der Elektrodentemperatur ab. Die Erosion der *Edelmetalle* kann hingegen über das vorgeschlagene Modell nicht erklärt werden. Die berechneten Erosionsvolumina von Gold, Platin und Rhodium liegen selbst bei 900°C deutlich unterhalb 0,1 μm^3 /Funke und können somit vernachlässigt werden. Dies stimmt mit der Gestalt erodierter Elektroden (Bild 4.2) überein. Liefere die Erosion hauptsächlich an der Elektrodenoberfläche ab, so würde auch an den Seitenflächen der Elektrode Material abgetragen werden. Dies konnte jedoch nicht beobachtet werden.

Bei *tiefen* Temperaturen kann die Oxidation der Elektrodenoberfläche die Erosion in keinem der Fälle erklären. Die Temperatur der Elektrodenoberfläche ist zu gering, damit eine merkliche Oxidation ablaufen könnte. Folglich muss bei allen Materialien, auch bei *Nickel*, der Verschleiß bei niedrigen Elektrodentemperaturen das Ergebnis der *Oxidation im Funkenfußpunkt* sein, wo wesentlich höhere Temperaturen vorliegen. Diese wird im folgenden Abschnitt am Beispiel von Platin abgeschätzt.

4.8.3.2. Materialverlust durch Oxidation im Funkenfußpunkt

Aufgrund der inhomogenen Temperaturverteilung im Funkenfußpunkt kann Gleichung (4.3) nicht mehr zur Berechnung des Materialverlusts durch Oxidation angewendet werden. Der oxidative Verschleiß im Funkenfußpunkt V_S muss demnach unter Annahme einer rotationssymmetrischen Temperaturverteilung im Funkenfußpunkt wie folgt berechnet werden:

$$V_S = \rho \cdot 2\pi \int_0^R \int_0^{t_F} S[T_S(r, t)] r dt dr \quad (4.4)$$

$$S = \frac{d^2 m}{dA dt} \quad (4.4a)$$

wobei ρ die Dichte des Materials, R der Radius des berechneten Bereichs, t_F die Dauer des Funkens und r die radiale Ortskoordinate ist.

Berechnung der Temperaturverteilung

Die Temperaturverteilung wurde nach dem Modell von SOLDERA [120] mittels Finite Elemente Simulation ermittelt. Dieses Modell berechnet die Wärmeleitung in einem Material unter Berücksichtigung beweglicher Grenzen (Grenzen zwischen flüssig-gasförmig und flüssig-fest Phasenübergängen). Die Simulation basiert auf der Wärmeleitungsgleichung:

$$\nabla \cdot (\kappa \cdot \nabla T) + \dot{q}_{ext} - \dot{q}_{SL} - \dot{q}_{LV} = c_p \rho \frac{dT_s}{dt} \quad (4.5)$$

wobei κ die Wärmeleitfähigkeit, \dot{q}_{ext} die vom Funken eingebrachte Leistung pro Einheitsvolumen und c_p die spezifische Wärmekapazität ist. Die Ausdrücke \dot{q}_{SL} und \dot{q}_{LV} beziehen sich auf die bei den entsprechenden Phasenumwandlungen freiwerdenden Wärmemengen:

$$\dot{q}_{SL} = L_m \cdot \rho \frac{\partial \left[0.5 \operatorname{erfc} \left(\frac{T_s - T_m}{T_{0,m}} \right) \right]}{\partial t} \quad (4.6)$$

wobei L_m die latente Schmelzwärme, T_m die Schmelztemperatur und $T_{0,m}$ ein Temperaturbereich ist, in dem der Schmelzvorgang stattfindet. Der Phasenübergang flüssig-gasförmig kann auf dieselbe Weise beschrieben werden, indem die jeweiligen Größen durch die latente Verdampfungswärme L_b und die Siedetemperatur T_b ersetzt werden.

Die Funkenenergie wird unter Annahme der Rotationssymmetrie entlang der z -Achse in die Elektrode eingebracht (Bild 4.30). Da der Funkenfußpunkt nur während der Bogenphase existiert, wird lediglich der Energieeintrag dieser Phase berücksichtigt. Der Wärmeeintrag durch den Funken im zeitlichen Verlauf der Bogenphase beträgt

$$\dot{q}_{ext}(t) = \frac{2}{3} \cdot \eta_B \cdot U_B \cdot I_B(t) \quad (4.7)$$

wobei η_B der Wirkungsgrad der Bogenentladung, U_B die Brennspannung und $I_B(t)$ der Strom in der Bogenphase ist. Der Faktor $2/3$ beschreibt die Aufteilung der Energie auf Kathode und Anode. Die Berechnungen wurden mit einem Wirkungsgrad von 45% durchgeführt [120]. Der Stromverlauf des Funkens wurde mit einem Oszilloskop erfasst und mit einer exponentiellen Zerfallsfunktion numerisch angepasst.

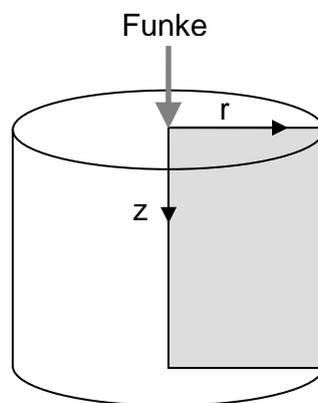


Bild 4.30: Schematische Darstellung der Wärmeflussrechnung und des Energieeintrags in die Elektrode.

Der räumliche Energieeintrag folgt in erster Näherung einer radial-symmetrischen GAUß-Verteilung:

$$\dot{q}_{ext}(r,t) = \frac{P_K(t)}{\pi \cdot r_s} \cdot \frac{1}{r_s \sqrt{2\pi}} \cdot e^{-\frac{r^2}{2r_s^2}} \cdot \xi \cdot e^{-\xi r} \quad (4.8)$$

wobei r_s der Radius des Funkenfußpunkts und ξ ein Faktor ist, welcher die Absorption der Energie im Material angibt. Unter der Annahme einer konstanten Stromdichte verringert sich die Fläche des Funkenfußpunkts im selben Verhältnis wie der Funkenstrom. Der Radius zu Beginn wird mit $r_{s,0} = 7 \mu\text{m}$ (für Platin [120]) angenommen:

$$r_s = r_{s,0} \cdot \sqrt{\frac{I_{B,0}}{I_B}} \quad (4.9)$$

Bild 4.31 zeigt die simulierte Temperaturverteilung im Funkenfußpunkt zum Zeitpunkt der maximalen Temperatur für verschiedene Elektrodentemperaturen. Ausgehend von der Temperatur im Kathodenspot $T_s(r,t)$ kann die mittlere Aktivierungstemperatur berechnet werden. Diese gibt die durchschnittliche Temperatur im Funkenfußpunkt gewichtet nach der Aktivierungsenergie für die Oxidation E_a an:

$$e^{-\frac{E_a}{RT_A}} = \frac{1}{t_F} \cdot \int_0^{R t_B} \int_0^R e^{-\frac{E_a}{R(T_s(r,t))}} dt dr \quad (4.10)$$

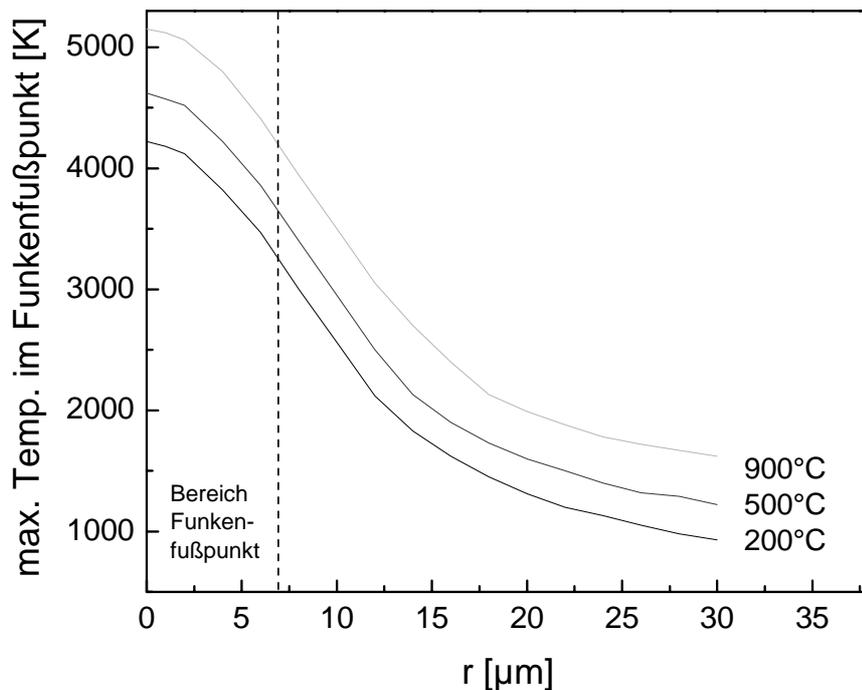


Bild 4.31: Simulierte Temperaturverteilung im Funkenfußpunkt zum Zeitpunkt der maximalen Temperatur (nach etwa 100 μs) für verschiedene Elektrodentemperaturen.

Materialverlust durch Oxidation und Verdampfung im Funkenfußpunkt

Im Folgenden werden die Ergebnisse exemplarisch für Platin dargestellt, da die Elektrodenfläche von Platin keinen Beitrag zur Oxidation leistet. In diesem Fall kann der oxidative Verschleiß demnach nur aus dem Funkenfußpunkt stammen. Die Temperaturen im Kathodenspot liegen teilweise weit über dem Schmelzpunkt von Platin. In der Literatur sind keine Oxidationsdaten zu Platin oberhalb der Schmelztemperatur verfügbar. Allgemein können Reaktionen mit einem Festkörper auf den schmelzflüssigen Zustand übertragen werden, indem die Diffusionsprozesse im Festkörper durch die Transportvorgänge in der Schmelze ersetzt werden [121]. Da bei der Oxidation von Platin keine Diffusionsprozesse im Festkörper beteiligt sind, können die Oxidationsdaten über den Schmelzpunkt hinaus extrapoliert werden.

Bei solch hohen Temperaturen spielt auch die Verdampfung von Elektrodenmaterial eine Rolle. Entsprechend der Bestimmung des Oxidationsverschleißes wurde die Materialverdampfung mit der Verdampfungsrate von Platin im Vakuum bestimmt [97]. Der Verdampfungsverlust bei den entsprechenden Drücken p kann wie folgt berechnet werden [97]:

$$\frac{v}{v_0} = \frac{1}{1 + i \cdot p^l} \quad (4.11)$$

wobei v und v_0 die Verdampfungsraten in einer Inertgasatmosphäre des Drucks p in mbar und im Hochvakuum und i bzw. l Anpassungsparameter sind. Im Fall von Platin ist $i=3,0$ und $l=1,4$.

In Tabelle 4.3 sind der Verschleiß durch Oxidation und Verdampfung im Funkenfußpunkt sowie die mittlere Aktivierungstemperatur bei verschiedenen Elektrodentemperaturen dargestellt. Die Werte sind über einen Durchmesser der Funkeneinflusszone von 40 μm berechnet worden.

Tabelle 4.3: Berechneter Verschleiß aufgrund der Oxidation und Verdampfung von Platin im Funkenfußpunkt bei einem Druck von 7 bar in Abhängigkeit der Elektrodentemperatur T_E .

T_E	Max. Temperatur im Funkenfußpunkt [K]	Mittlere Aktivierungs- temperatur [K]	Oxidation [$\mu\text{m}^3/\text{Funke}$]	Verdampfung [$\mu\text{m}^3/\text{Funke}$]
200°C	4250	1970	0,003	$6,8 \cdot 10^{-4}$
500°C	4600	2130	0,007	0,003
900°C	5100	2330	0,017	0,022

Sowohl die Verdampfung als auch die thermische Oxidation von Platin im Funkenfußpunkt liegen den Berechnungen zufolge unterhalb des experimentell ermittelten Verschleißes an Platin-Elektroden ($\sim 3 \mu\text{m}^3/\text{Funke}$). Ein Beitrag der Verdampfung zur Erosion wurde bereits in Abschnitt 4.8.1 ausgeschlossen und wird somit bestätigt.

4.8.4. Erosion durch Oxidation: Ein neues Erosionsmodell

In den bisherigen Ausführungen konnte aufgezeigt werden, dass die Oxidation eine wichtige Rolle bei der Erosion von Zündkerzenelektroden spielt. Abhängig davon, ob ein Material eine Oxidschicht bildet oder nicht, wurden grundlegende Ansätze zweier unterschiedlicher Modelle beschrieben, die das beobachtete Erosionsverhalten der untersuchten Materialien erklären sollen.

Ansätze und Grenzen der Erosionsmodelle

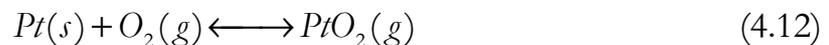
Oxidschichtbildende Elemente wie *Nickel* bilden bei hohen Temperaturen eine Schicht, die aufgrund ihrer isolierenden Eigenschaften vom Zündfunken entfernt wird. Der Verlauf des Verschleißes als Funktion der Temperatur kann über das vorgestellte Modell näherungsweise berechnet werden. Dies gelingt jedoch nur unter der Annahme eines von der Temperatur nahezu unabhängigen Sockelbetrages, dessen Herkunft, wie bei den Edelmetallen vermutet, mit den hohen Temperaturen im Funkenfußpunkt verknüpft sein dürfte.

Edelmetalle wie *Platin* bilden keine oder nur sehr dünne Oxidschichten, deren Auswirkung auf den Erosionsmechanismus vernachlässigbar ist. Der oxidative Verschleiß der Edelmetalle wird durch die Bildung flüchtiger Oxide verursacht. Den Berechnungen zufolge kann die Erosion jedoch weder durch die Oxidation der Elektrodenfläche noch durch die Oxidation im Funkenfußpunkt erklärt werden.

Erosion von Platin: Unterstützung der Oxidation durch das Plasma

Die nun folgenden Überlegungen werden zuerst an den Ergebnissen von Platin diskutiert und in einem zweiten Schritt auf die anderen Edelmetalle übertragen.

Die Berechnungen des Verlustes von Platin an der Elektrodenoberfläche und im Funkenfußpunkt reichen nicht aus, um den Verschleiß entsprechend der Reaktion



$$S_{Pt} = S_{Pt,0} \cdot e^{-\frac{E_{a,Pt}}{RT}} \quad (4.13)$$

erklären zu können. Abgesehen davon liegen die mittleren Aktivierungstemperaturen im Fußpunkt, die auf dieser Reaktion basieren, relativ zueinander in einem deutlich kleineren Intervall als die entsprechenden Elektrodentemperaturen. Das Intervall ist dennoch ausreichend groß, damit ein Einfluss der Elektrodentemperatur auf die Oxidation im Fußpunkt sichtbar wäre. Die gemessene Erosion von Platin ist allerdings unabhängig von der Elektrodentemperatur (Bild 4.1). Folglich kann eine potentielle Oxidation im Funkenfußpunkt *nicht* auf der in Gleichung (4.12) dargestellten Reaktion beruhen.

FRYBURG [98] beobachtete eine deutlich höhere Oxidationsgeschwindigkeit von Platin durch atomaren Sauerstoff. Atomarer Sauerstoff ist ein Bestandteil des Funkenplasmas, der dort in Form von Radikalen, aber auch in Form von Ionen vorliegt. Beide Spezies besitzen eine im Vergleich zu molekularem Sauerstoff höhere Reaktivität, da der geschwindigkeitsbestimmende Schritt – die Dissoziation der Sauerstoffbindung nach Gleichung (2.18) – bereits im Plasma stattfindet. Die Folge ist eine geringere Aktivierungsenergie E_a . Das Temperaturverhalten der Reaktion mit atomarem Sauerstoff kann, abgeleitet aus dem Verhalten der molekularen Reaktion, ebenfalls nach einer ARRHENIUS-Funktion beschrieben werden. Demnach wird nach Gleichung (4.13) die Reaktionswahrscheinlichkeit und somit die Reaktionsgeschwindigkeit erhöht. Das Plasma kann als Katalysator der Oxidation betrachtet werden. Aus den Oxidationsdaten von FRYBURG [98] wurde für die molekulare Reaktion eine Aktivierungsenergie von 182 kJ/mol berechnet, während die entsprechende Energie für die Reaktion mit *Sauerstoff-Radikalen* nur 119 kJ/mol beträgt. Da die Reaktion über atomaren Sauerstoff nicht reversibel ist (die Rückreaktion läuft über einen anderen Weg ab) wird das Gleichgewicht der Oxidationsreaktion durch die Senkung der Aktivierungsenergie zudem auf die Seite des Platinoxids verschoben. Eine höhere Konzentration im Gleichgewicht bedingt eine höhere Abdampftrate von PtO_2 und somit eine höhere Erosionsrate. Die Dissoziationstemperatur des Oxids wird durch die Reaktion mit atomarem Sauerstoff nicht beeinflusst. Die beschleunigende Wirkung des Plasmas kann nur dann uneingeschränkt wirken, wenn das gebildete Oxid bei ausreichend hohen Temperaturen schnell genug aus dem Gleichgewicht entfernt wird. Temperaturen, wie sie teilweise auf der Elektrodenoberfläche vorherrschen, dürften hierfür zu niedrig sein (vgl. Abschnitt 2.6.2). Die unterstützende Wirkung des Plasmas beschränkt sich deswegen hauptsächlich auf die Oxidation im Funkenfußpunkt.

Werden die Sauerstoffatome im Plasma ionisiert, so nehmen sie durch Beschleunigung im elektrischen Feld des Kathodenfalls zusätzlich kinetische Energie auf. Bei der Neutralisation der *Sauerstoff-Ionen* an der Oberfläche wird zudem potentielle Energie frei. Die Aktivierungsenergie wird dadurch zwar nicht weiter erniedrigt, jedoch steigt der Anteil der Teilchen mit der für die Oxidationsreaktion erforderlichen Mindestenergie deutlich an. Eine schematische Darstellung des Oxidationsmechanismus unter Einwirkung des Funkenplasmas zeigt Bild 4.32.

Für die Erosion von *Platin* bedeutet dies, dass der Exponentialterm der ARRHENIUS-Gleichung (4.13) Werte nahe ‚eins‘ annimmt, d.h. fast jedes Sauerstoff-Ion, welches auf die Platinoberfläche trifft bringt die für die Oxidation erforderliche Aktivierungsenergie mit und reagiert zu Platinoxid, unabhängig von der Temperatur der Elektrode. Die Reaktion trägt jedoch nur dann zum Verschleiß bei, wenn das Oxidmolekül schnell genug abdampft, bevor die Rückreaktion eintritt. Diese Bedingung ist bei den hohen Temperaturen im Funkenfußpunkt stets erfüllt. Die Reaktion mit Sauerstoff-Ionen erklärt demnach die Unabhängigkeit der Erosion von der Elektrodentemperatur (siehe oben). Die Oxidation von Platin mit Sauerstoff-Radikalen hingegen würde – ebenso wie die Reaktion mit Sauerstoff-Molekülen – eine Abhängigkeit von der Temperatur zeigen. In beiden Fällen ist der

Anteil der Teilchen, die die notwendige Mindestenergie zur Aktivierung der Reaktion besitzen, nicht hoch genug. Die Oxidation muss deshalb weiterhin thermisch aktiviert werden. Die Beteiligung von Radikalen bzw. Molekülen an der Oxidation kann damit ausgeschlossen werden. Es stellt sich dennoch die Frage, ob die verglichen mit den Gasteilchen geringe Zahl an Ionen überhaupt ausreichend ist, das gemessene Erosionsvolumen zu erklären. Das Oxidationspotential liegt bei Annahme eines Ionenstroms von 10% am Gesamtstrom (vgl. Abschnitt 2.1.3.1), einem Anfangsfunkenstrom von 140 mA und einem Bogenanteil von 6% an der Gesamtentladung bei über $100 \mu\text{m}^3/\text{Funke}$ und würde demzufolge genügen.

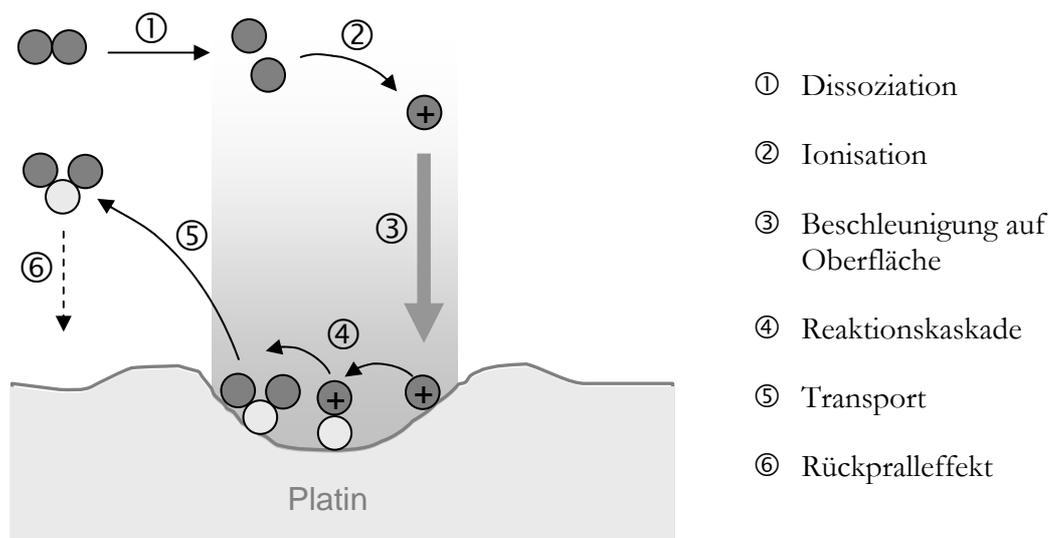


Bild 4.32: Schematische Darstellung des Oxidationsmechanismus unter Einwirkung des Funkenplasmas am Beispiel von Platin.

Neben der Reaktion mit Sauerstoff-Ionen ist auch eine Reaktion mit Sauerstoffmolekül-Ionen (O_2^+) und Stickstoffmonoxid-Ionen (NO^+) denkbar. Die Reaktionen beider Ionen mit der Platinoberfläche können ebenfalls über das Schema in Bild 4.32 beschrieben werden. Über den genauen Reaktionsmechanismus kann, wie auch im Falle der Reaktion mit Sauerstoff-Ionen, nur spekuliert werden. Aufgrund ihrer positiven Ladung sind beide Moleküle jedoch ebenfalls sehr reaktiv.

Die Temperaturunabhängigkeit der Platinerosion und die damit verbundene hohe Reaktionswahrscheinlichkeit bedeutet aber auch, dass die Erosion im Funkenfußpunkt unabhängig vom verwendeten Material stattfindet. Bei niedrigen Temperaturen nähern sich die erodierten Volumina von Gold, Platin, Rhodium, Palladium und Iridium tatsächlich alle einem Niveau von etwa $3 \mu\text{m}^3/\text{Funke}$ an, obwohl die Oxidationsbeständigkeit der Elemente sehr unterschiedlich ist. Bei höheren Temperaturen, bei denen sich die Elemente in ihrer Erosionsbeständigkeit unterscheiden, sind demnach weitere Oxidationsmechanismen aktiv. Auf diese soll im Folgenden näher eingegangen werden.

Erosion der anderen Edelmetalle (Gold, Rhodium, Silber, Palladium, Iridium)

Neben Platin zeigt auch *Gold* ein von der Elektrodentemperatur unabhängiges Erosionsverhalten im untersuchten Temperaturbereich. Demnach kann auf eine analog zu Platin verlaufende Oxidationsreaktion im Fußpunkt geschlossen werden.

Die Erosionsbeständigkeit von *Rhodium* ist bei Temperaturen bis zu 700°C wie bei Gold oder Platin unabhängig von der Elektrodentemperatur (Bild 4.1), steigt dann aber stark an. Der steile Anstieg ist durch die Oxidation im Funkenfußpunkt, ungeachtet ob Atome oder Moleküle an der Reaktion beteiligt sind, nicht zu erklären. Aufgrund der geringen relativen Unterschiede der mittleren Aktivierungstemperaturen wäre nur ein leichter, eher linear verlaufender Anstieg über den gesamten Temperaturbereich zu erwarten (vgl. Erosion von Silber). Demnach kann der zusätzliche Beitrag nur als Folge der Oxidation der Elektrodenfläche bei höheren Temperaturen verstanden werden. Die Berechnungen des Oxidationsverlustes an der Elektrodenoberfläche in Abschnitt 4.8.3.1 zeigen, dass eine Reaktion mit molekularem Sauerstoff ausgeschlossen werden kann. Würde eine solche Reaktion ablaufen, würde auch an den Seitenflächen der Elektrode Material abgetragen werden. Eine Verjüngung des Elektrodenquerschnitts konnte jedoch nicht nachgewiesen werden. Demnach wird auch die Oxidation auf der Elektrodenfläche durch atomaren Sauerstoff beschleunigt, allerdings nur dort, wo das Glimmplasma die Elektrode bedeckt. Eine Aussage, ob nur Ionen oder auch Radikale an der Reaktion beteiligt sind, kann nicht getroffen werden. Die Reaktion mit Ionen ist aufgrund ihrer hohen Reaktivität jedoch wahrscheinlicher. Die hohen Temperaturen der Elektrode sind notwendig, damit das gebildete Oxid schnell genug in die Gasphase überführt werden kann. Nur dann ist gewährleistet, dass der katalytische Effekt des Plasmas ungehindert wirken kann. Bei tiefen Temperaturen ist die Oxidverdampfung gehemmt, so dass ein Materialverlust an der Elektrodenoberfläche trotz des hohen Oxidationspotentials des Plasmas nicht auftritt.

Im Vergleich zu den bisher diskutierten Materialien zeigt *Silber* bei tiefen Temperaturen einen deutlich höheren Verschleiß, der bereits bei mittleren Temperaturen leicht ansteigt (Bild 4.1). Der zusätzliche Verschleißbetrag bei tiefen Temperaturen, wie auch der Anstieg bei nur unwesentlich höheren Temperaturen, kann kein Ergebnis der Oxidation der Elektrodenoberfläche sein. Solche Elektrodentemperaturen sind zur Verdampfung der gebildeten Oxide nicht ausreichend. Folglich resultiert der zusätzliche Verschleißbeitrag bei tiefen Temperaturen aus dem Funkenfußpunkt. Die Anzahl der Ionen reicht für eine derart hohe Erosion nicht aus (siehe oben). Der zusätzliche Materialabtrag wird daher auf die Reaktion mit Sauerstoff-Radikalen zurückgeführt. Die geringen relativen Unterschiede der mittleren Aktivierungstemperaturen, basierend auf der Oxidation mit Sauerstoff-Radikalen, bedingen den leicht exponentiellen, fast linearen Anstieg der Erosion. Bei höheren Temperaturen tragen noch weitere Prozesse zum Verschleiß bei, die auf der Oxidation der Elektrodenoberfläche beruhen: Zum einen die bei Rhodium diskutierte plasmaunterstützte Oxidation, zum anderen auch die konventionelle Oxidation mit Sauerstoff-Molekülen.

Letztere trägt bei hohen Temperaturen – den Berechnungen in Abschnitt 4.8.3.1 zufolge – bereits einen nennenswerten Teil zum Verschleiß von Silber bei.

Die einzelnen Beiträge zur Oxidation sind bei den verschiedenen Elektrodenmaterialien unterschiedlich stark ausgeprägt. So liegen zwischen dem sehr erosionsbeständigen Platin auf der einen und dem weniger beständigen Silber auf der anderen Seite noch zwei weitere untersuchte Materialien: Palladium und Iridium. Der Verschleiß von beiden Materialien ist bei tiefen Temperaturen etwa so hoch, wie der von Gold oder Platin. Dies bedeutet, dass die Erosion ausschließlich durch die Oxidation mit Ionen im Funkenfußpunkt verursacht wird. Mit abnehmender Oxidationsbeständigkeit und zunehmender Temperatur gewinnen die anderen dargestellten Prozesse zunehmend an Relevanz. Bei *Palladium*, welches oxidationsbeständiger ist, resultiert der zusätzliche Verschleißbeitrag bei hohen Temperaturen, ähnlich wie bei Rhodium, aus der Oxidation der Elektrodenoberfläche. Bei *Iridium* trägt dieser Vorgang ebenfalls zur Erosion bei. Zusätzlich macht sich hier jedoch bereits die Oxidation mit Sauerstoff-Radikalen im Funkenfußpunkt bemerkbar, wie sie bei Silber diskutiert wurde. Ihr Beitrag ist jedoch im Vergleich zu Silber sehr gering.

Erosion von Nickel bei tiefen Temperaturen

Wie bereits angesprochen findet bei *Nickel* bereits bei tiefen Temperaturen ein hoher Materialabtrag statt. Dieser kann jedoch nicht über die Entfernung einer isolierenden Oxidschicht begründet werden, da die Temperatur der Elektrodenoberfläche zur Bildung einer Oxidschicht nicht ausreicht. In diesem Zusammenhang kann auch der Einfluss des Plasmas ausgeschlossen werden, da die Oxidationsrate von der Diffusion der Nickel-Ionen durch die Oxidschicht und nicht von der Reaktionsrate bestimmt wird. Dies äußert sich auch im Verlauf der Erosionskurve. Im Gegensatz zu Iridium und Silber steigt der Verschleiß von Nickel erst bei Temperaturen oberhalb 600°C an. Bei tiefen Temperaturen muss der Verschleiß ähnlich wie bei den Edelmetallen über Prozesse im Funkenfußpunkt erfolgen. Denkbar ist z.B. die Bildung einer Oxidschicht im Kathodenspotbereich während der Abkühlung des Fußpunkts, die dann von einem nachfolgenden Funken wieder entfernt wird. Eine genaue Aussage kann nicht getroffen werden, da in diesem Temperaturbereich keinerlei Untersuchungen zur Oxidation von Nickel vorliegen.

4.8.5. Fazit

Die in der Literatur bekannten Erosionsmechanismen betrachten die Verschleißentstehung unabhängig von der Atmosphäre und sind somit nicht in der Lage, die hohe Erosionsbeständigkeit aller Materialien bei Abwesenheit von Sauerstoff zu erklären. Folglich spielt die Oxidation bei der Erosion eine wichtige Rolle.

Bei *Oxidschichtbildnern* wie Nickel ist der Materialabtrag durch die Entfernung der Oxidschicht, welche sich bei erhöhten Temperaturen auf der Elektrodenoberfläche bildet, bedingt. Bei den *Edelmetallen* hingegen wird der Materialabtrag durch die Bildung und Verdampfung flüchtiger Oxide verursacht.

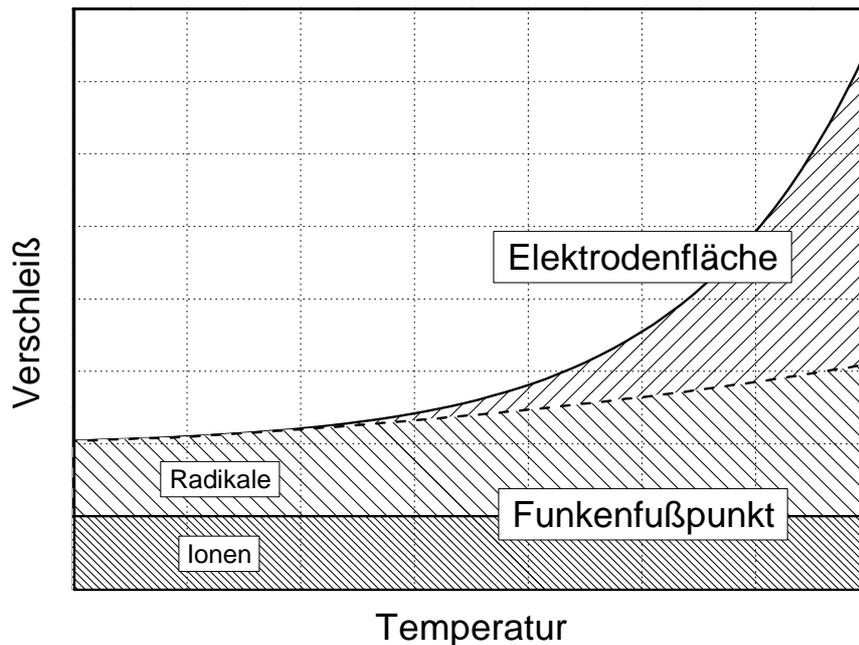


Bild 4.33: Schematische Darstellung des Beitrages der Oxidation zum Elektrodenverschleiß: Abhängig von der Temperatur und der Oxidationsbeständigkeit der Materialien tragen unterschiedliche Prozesse zum Elektrodenverschleiß bei. Bei tiefen Temperaturen findet die Oxidation ausschließlich im Funkenfußpunkt statt. Diese läuft bei allen Materialien über die Reaktion mit oxidierenden Ionen ab, was eine temperaturunabhängige Erosion zur Folge hat (vgl. Platin, Gold). Zudem verursacht die Oxidation mit Radikalen einen weiteren Beitrag zum Elektrodenverschleiß, der mit abnehmender Oxidationsbeständigkeit zunimmt und nur leicht, fast linear mit der Temperatur ansteigt. Bei höheren Elektrodentemperaturen gewinnt die Oxidation der Elektrodenoberfläche zunehmend an Bedeutung. Diese kann aufgrund der notwendigen Abdampfung der Oxidmoleküle nur bei hohen Temperaturen vom Plasma unterstützt werden.

Die einzelnen Beiträge der Oxidation zum Elektrodenverschleiß sind schematisch in Bild 4.33 aufgeführt. Die Darstellung bezieht sich im Detail auf die Erosion von Edelmetallen, kann jedoch in ihrem Prinzip (Aufteilung Elektrodenfläche/Funkenfußpunkt) auf das Verschleißverhalten von Nickel übertragen werden. Abhängig von der Temperatur und der Oxidationsbeständigkeit der Materialien tragen unterschiedliche Prozesse zum Elektrodenverschleiß bei. Bei *tiefen* Temperaturen findet ausschließlich Oxidation im *Funkenfußpunkt* statt. Bei allen Materialien liefert die Oxidation mit reaktiven Ionen (O^+ , O_2^+ , NO^+) einen temperaturunabhängigen Beitrag zur Erosion, der für alle Materialien etwa gleich hoch ist. Im Falle von Gold und Platin ist dies der einzig wirksame Mechanismus, woraus resultiert, dass der Elektrodenverschleiß dieser Metalle unabhängig von der Elektrodentemperatur ist. Ein weiterer Beitrag der Oxidation im Funkenfußpunkt basiert auf der Reaktion des Elektrodenmaterials mit Sauerstoff-Radikalen, deren Beitrag mit abnehmender Oxidationsbeständigkeit zunimmt und aufgrund der geringen Aktivierungstemperatur nur leicht, fast linear mit der Temperatur ansteigt. Bei *höheren* Elektrodentemperaturen gewinnt die Oxidation der *Elektrodenoberfläche* zunehmend an Bedeutung. Diese kann aufgrund der notwendigen Abdampfung der Oxidmoleküle nur bei hohen Temperaturen vom Plasma unterstützt werden. Bei wenig oxidationsbeständigen Materialien wie Silber kann auch die konventionelle

Oxidation mit Sauerstoff-Molekülen einen nennenswerten Anteil zur Erosion beitragen.

Nachdem die Oxidation als dominierender Verschleißmechanismus identifiziert und diskutiert wurde, werden die hierbei gewonnenen Erkenntnisse nun angewendet, um die Einflüsse verschiedener Parameter auf das Erosionsverhalten zu erklären. In den beiden folgenden Abschnitten werden für Nickel (Abschnitt 4.9) und Platin (Abschnitt 4.10) jeweils die Abhängigkeit des Elektrodenverschleißes vom Elektrodenabstand, Elektrodendurchmesser, Umgebungsdruck und vom Sauerstoffpartialdruck diskutiert. Daraus werden zusätzliche Informationen über die Vorgänge bei der Erosion gewonnen, so dass die Verschleißmodelle für Nickel und Platin weiter verfeinert werden.

4.9. Diskussion – Erosion von Nickel

Im vorherigen Abschnitt wurde abgeleitet, dass der Verschleiß an Nickel-Elektroden über die Entfernung einer Oxidschicht durch den Zündfunken verursacht wird, welche bei erhöhten Temperaturen an der Elektrodenoberfläche aufwächst. Im Folgenden wird dieses Modell zur Erklärung des Einflusses der untersuchten Einflussparameter verwendet. Dabei werden dessen Anwendbarkeit überprüft und bewertet, sowie weitere Hinweise auf den Erosionsmechanismus abgeleitet.

4.9.1. Einfluss der Zündspannung

Nach dem Gesetz von PASCHEN [16] ist der Elektrodenabstand d direkt mit der Zündspannung U_{ζ} verknüpft. Die Zündspannung bestimmt die in den Kapazitäten des Zündsystems gespeicherte Energie, welche in der instationären Bogenphase umgesetzt wird. Die Abhängigkeit der Erosion von der Zündspannung lässt demnach eine Aussage auf das Erosionspotential der instationären Bogenphase zu. Hierfür wird zunächst die auf die Kathode übertragene Energie betrachtet, abhängig davon, ob der kapazitive oder der induktive Teil des Systems entladen wird und dann mit den Messergebnissen verglichen.

Energieeintrag in die Kathode

Beim Aufprall auf die Kathodenoberfläche gibt jedes einzelne Ion des Funkenstroms seine kinetische Energie an die Elektrode ab. Somit wird die an die Elektrode übertragene Energie durch die Anzahl der Ionen N_{ion} und deren durchschnittliche Energie E_{ion} , welche durch Beschleunigung im Kathodenfallraum aufgenommen wird, bestimmt:

$$E_K = N_{ion} \cdot E_{ion} = N_{ion} \cdot q \cdot U_K = Q \cdot U_K \quad (4.14)$$

wobei q die Ladung eines Ions, Q die Gesamtladung und U_K die Kathodenfallspannung ist.

Energieeintrag während der instationären Bogenphase

Während der *instationären Bogenphase* wird die Gesamtkapazität C des Zündsystems einschließlich der Zündkerze entladen. Die Zündspannung U_z bestimmt die in den Kondensatoren gespeicherte Ladung:

$$Q = C \cdot U_z \quad (4.15)$$

Somit hängt die Energie, die während der instationären Bogenphase an die Kathode übertragen wird, linear von der Zündspannung ab:

$$E_K = C \cdot U_K \cdot U_z \quad (4.16)$$

Diese Energie ist demnach unabhängig von den Widerständen des Zündsystems (Abbrand- und Plasmawiderstand). Dadurch bleibt auch ein durch die Variation des Elektrodenabstandes veränderter Plasmawiderstand (über die unterschiedliche Länge des Plasmakanals) ohne Auswirkung. Energie, welche nicht an die Elektroden abgegeben wird, dissipiert in den Widerständen des Zündsystems entsprechend ihrer Verhältnisse. Hierzu zählt vor allem die Differenz der in den Kondensatoren gespeicherten und der tatsächlich an die Elektroden übertragenen Energie (vgl. Gleichungen (2.7) und (4.16)).

Den Ausführungen in Abschnitt 2.2.2 zufolge müssten neben der kinetischen Energie noch weitere Energiebeiträge (z.B. Ionisierungs- und Kondensationsenergie) berücksichtigt werden. Es zeigte sich jedoch, dass diese keine Auswirkung auf die lineare Abhängigkeit der übertragenen Energie von der Zündspannung haben und wurden der besseren Darstellbarkeit halber weggelassen.

Energieeintrag während der Nachentladungsphase

Der Einfluss der Zündspannung auf die *Nachentladungsphase* ist zu vernachlässigen. Zum einen wird nur ein geringer Anteil der in der Spule gespeicherten Energie zur Ladung der Kondensatoren benötigt, so dass die Energie in der Nachentladungsphase in erster Näherung konstant ist. Zum anderen kann der Energieverlust an einem – sich durch unterschiedliche Elektrodenabstände ändernden – Plasmawiderstand (10-100 Ω) verglichen mit dem viel größeren Abbrandwiderstand (5 k Ω) vernachlässigt werden. Damit wird, unabhängig vom Elektrodenabstand, immer etwa dieselbe Ladungsmenge Q an die Elektroden übertragen ($Q=\text{const.}$).

Bedeutung für die Erosion von Nickel

Gemäß des PASCHEN-Gesetzes [16] ist der Verschleiß von Nickel nicht nur vom Elektrodenabstand (Bild 4.6), sondern demzufolge auch von der Zündspannung unabhängig. Da die Energie, die in der instationären Bogenphase übertragen wird, eine Funktion der Zündspannung ist, ist der Einfluss dieser Phase folglich zu vernachlässigen. Demnach wird der Verschleiß von Nickel hauptsächlich durch die Nachentladung verursacht, welche analog zu ihrer Energie, nicht

von der Zündspannung abhängt. Bezogen auf das vorgestellte Erosionsmodell von Nickel bedeutet dies, dass die instationäre Bogenphase nur eine geringe Schädigung an der Oxidschicht verursacht. Zur *Entfernung der Schicht* im Funkenfußpunkt ist demzufolge eine ausgeprägte *stationäre Bogenentladung* erforderlich.

4.9.2. Einfluss des Durchmessers

Modellierung des Durchmessereinflusses

Dem Erosionsmodell von Nickel und den Untersuchungen in Abschnitt 4.3 zufolge setzt sich der Verschleiß von Nickel aus zwei Beiträgen zusammen: der eine ist von der Elektrodentemperatur abhängig, der andere unabhängig. Der temperaturunabhängige Beitrag wird durch Erosion im Funkenfußpunkt verursacht und beträgt etwa $V_{S,Ni}=40 \mu\text{m}^3/\text{Funke}$ (vgl. Bild 4.1). Bei erhöhten Elektrodentemperaturen resultiert ein weiterer Verschleißbeitrag, der in der Bildung und Entfernung der Oxidschicht begründet ist (siehe Abschnitt 4.8.3.1):

$$V_{E,Ni} = \frac{M_{NiO}}{\rho_{NiO} \cdot M_O} \cdot \sqrt{\frac{\pi \cdot A_S \cdot k_{p,0} \cdot e^{\frac{E_{a,Ni}}{RT_E}}}{f}} \cdot r_E \quad (4.2)$$

Nach Gleichung (4.2) hängt der Verschleiß durch Oxidation der Elektrodenfläche linear vom Elektrodendurchmesser ab. Je größer der Elektrodendurchmesser, desto länger dauert es, bis der Funke wieder an derselben Stelle einschlägt. Dies bedeutet, dass der Oxidschicht mehr Zeit zum Wachstum zur Verfügung steht. Dadurch wird sie dicker und das erodierte Volumen somit größer. Unter Berücksichtigung beider Verschleißbeiträge und der Durchmesserunabhängigkeit der Erosion im Funkenfußpunkt $V_{E,Ni}$ kann der Verschleiß von Nickel wie folgt beschrieben werden:

$$V_{Ni}(r_E) = V_{E,Ni}(r_E) + V_{S,Ni} \quad (4.17)$$

Verschleißverlauf von Nickel

Der Verschleiß wurde mit Gleichung (4.17) und den in Abschnitt 4.8.3.1 angegebenen Daten für verschiedene Elektrodentemperaturen berechnet und ist zusammen mit den gemessenen Werten aus Abschnitt 4.3 in Bild 4.34 dargestellt.

Für Elektrodentemperaturen von 850°C stimmen die berechneten und gemessenen Daten im Durchmesserbereich zwischen 0,8 und 1,3 mm sehr gut überein. Bei größeren Durchmessern weichen die gemessenen Daten zu geringeren Werten hin ab. Dies ist darin begründet, dass die Wärmekapazität und die Wärmeleitfähigkeit von Elektroden mit größerem Querschnitt zunehmen, so dass die durch den Funken eingebrachte Wärme leichter von der Oberfläche abgeführt wird. Dadurch sinkt die Elektrodentemperatur und die gemessenen Werte bewegen sich auf die für 800°C berechnete Verschleißisotherme zu. Der Verschleißanstieg bei Elektroden mit Durchmessern kleiner als 0,8 mm liegt demselben Sachverhalt

zugrunde. Aufgrund der bei kleinen Elektrodenquerschnitten geringen Wärmeabfuhrung heizt sich die Elektrode stark auf, wodurch dickere Oxidschichten gebildet werden und der Verschleiß somit deutlich ansteigt. Dieser Effekt ist auch bei den Elektroden sichtbar, die bei etwa 200°C befunkt wurden. Aufgrund der durchweg niedrigeren Elektrodentemperaturen ist der Anstieg jedoch schwächer ausgeprägt.

Generell gibt das Erosionsmodell für Nickel den Einfluss des Durchmessers richtig wieder. Die berechneten Werte stimmen für Durchmesser oberhalb 0,8 mm mit den gemessenen Werten gut überein. Bei genauer Kenntnis der Oberflächentemperatur, die speziell bei kleinen Durchmessern experimentell praktisch nicht zugänglich ist, könnte der Verlauf noch präziser vorhergesagt werden.

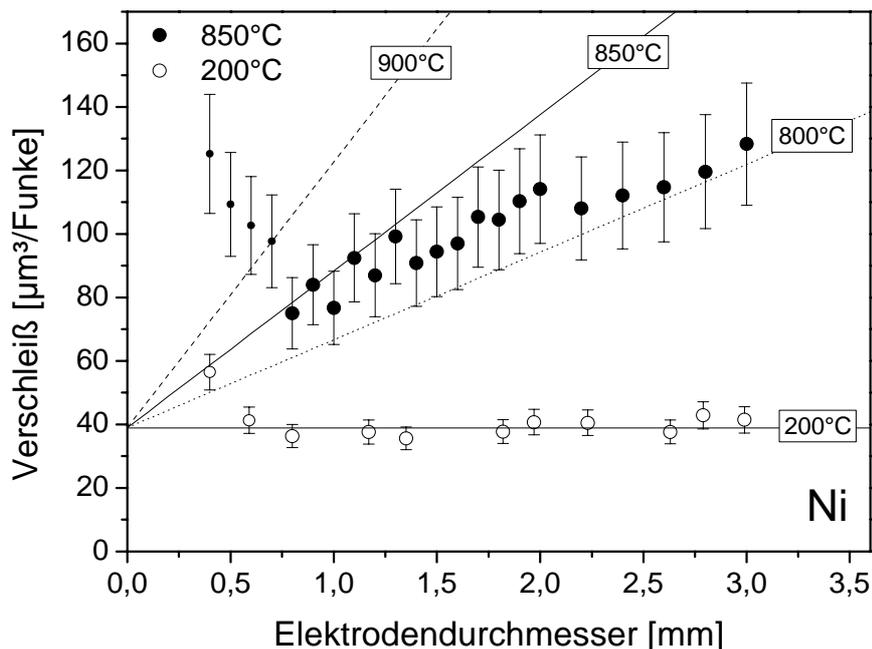


Bild 4.34: Verschleiß von Nickel-Elektroden als Funktion des Elektroden durchmessers bei Elektrodentemperaturen von 200°C und 850°C. Die Experimente wurden bei einem Druck von 7 bar unter Luft durchgeführt. Die eingezeichneten Geraden sind berechnete Verschleißisothermen.

4.9.3. Einfluss des Atmosphärendrucks

Entsprechend des Erosionsmodells von Nickel wird der Elektrodenverschleiß durch die Bildung und anschließende Entfernung einer Oxidschicht im Funkenfußpunkt einer Bogenentladung verursacht. Demzufolge ist die beobachtete Korrelation zwischen dem druckabhängigen Verlauf des Bogenanteils und des Verschleißes (vgl. Abschnitt 4.4) nicht verwunderlich. Sie bestätigt vielmehr das vorgestellte Erosionsmodell von Nickel (Abschnitt 4.8.2).

Die Zunahme des Bogenanteils ist dadurch zu erklären, dass die Plasmasäule und somit auch der Funkenfußpunkt mit zunehmendem Druck komprimiert werden. Folglich steigt die Stromdichte an. Oberhalb eines kritischen Wertes kann die zum Stromfluss notwendige Stromdichte nur noch über thermische Emission bereitgestellt werden, so dass die Dauer der Bogenentladung und somit deren Anteil an der Gesamtentladung zunimmt.

Die Oxidationskinetik ist dem zugrunde liegenden Mechanismus (Abschnitt 2.6.1) zufolge unabhängig vom Druck. Die Oxidationsgeschwindigkeit wird von der Diffusion der Nickel-Ionen durch die gebildete Oxidschicht bestimmt. Ein erhöhtes Angebot an Sauerstoff an der Grenzfläche Oxid-Gas hat demnach keinen Einfluss auf die Oxidationsgeschwindigkeit und die Dicke der Oxidschicht.

Bezogen auf Gleichung (4.2) bedeutet dies, dass mit ansteigendem Druck die mittlere Kraterfläche A_j entsprechend der Zunahme der Bogenanteile erhöht wird, die Aktivierungsenergie E_a über den ganzen Druckbereich jedoch konstant bleibt.

Die hohe Erosionsbeständigkeit von Nickel unterhalb eines Druckes von 3 bar ist durch die Abwesenheit der stationären Bogenentladung zu erklären. Da nach PASCHEN [16] die Zündspannung bei kleinen Drücken niedrig ist, ist auch die in den Kapazitäten gespeicherte Energie, welche in der instationären Bogenphase entladen wird, gering. Demnach wird nahezu die gesamte an die Elektroden übertragene Energie in der Glimmphase umgesetzt. Da unter diesen Bedingungen nur wenig Material abgetragen wird, kann somit *ausgeschlossen* werden, dass die *Glimmentladung* zur Erosion von Nickel beiträgt. Mit zunehmendem Druck nimmt auch die in der instationären Bogenphase umgesetzte Energie zu, wodurch ein leichter Verschleißanstieg zu beobachten ist. Hoher *Elektrodenverschleiß* findet jedoch nur bei Anwesenheit einer ausgeprägten *stationären Bogenentladung* statt. Die instationäre Bogenentladung durchschlägt zwar die Oxidschicht und bildet einen leitfähigen Kanal zwischen Gasraum und Metall. Dennoch ist erst die Energie der stationären Bogenentladung ausreichend, um diesen Kanal zu expandieren und zu erhitzen, was letztendlich zum Abplatzen der Schicht führt.

4.9.4. Einfluss des Sauerstoffpartialdrucks

Oxidationskinetik von Nickel

Gemäß des in Abschnitt 2.6.1 dargestellten Mechanismus, ist die Oxidationsrate von reinem Nickel durch die Diffusion von Nickel-Ionen durch die Oxidschicht bestimmt. NiO ist ein p-Halbleiter [70] und besitzt demnach Nickel-Leerstellen, deren Konzentration $c_{L,Ni}$ wie folgt vom Sauerstoffpartialdruck abhängig ist:

$$c_{L,Ni} = const \cdot p_{O_2}^{1/6} \quad (4.18)$$

Demnach steigt die Oxidationsgeschwindigkeit mit zunehmendem Sauerstoffpartialdruck *leicht* an.

Ist Nickel verunreinigt, wie es bei technisch reinem Nickel der Fall ist, kann das Schichtwachstum auch über die Diffusion von Sauerstoff-Ionen erfolgen [70]. Die Oxidation ist demnach proportional zum Sauerstoffangebot und hängt somit *linear* vom Sauerstoffpartialdruck ab.

Im Anfangsstadium der Oxidation, wenn die Oxidschichten noch sehr dünn sind, erfolgt die Diffusion der Nickel- bzw. Sauerstoff-Ionen sehr schnell. Deshalb wird die Oxidationsrate direkt von der Reaktion zwischen Nickel und Sauerstoff bestimmt und ist daher *stark* vom Sauerstoffpartialdruck abhängig.

Bedeutung für die Partialdruckabhängigkeit der Erosion von Nickel

Der Zustand *geringer Partialdrücke* (Bild 4.15) ist mit dem Anfangsstadium der Oxidation [70] zu vergleichen. Durch das geringe Angebot an Sauerstoff werden die gebildeten Oxidschichten in der Zeit, die zwischen zwei Funkenereignissen an derselben Stelle zur Verfügung steht, nur sehr dünn. Demnach wird die Schichtdicke und somit der Verschleiß von der Reaktion zwischen Nickel und Sauerstoff bestimmt, deren Rate deutlich vom Sauerstoffpartialdruck abhängt. Mit zunehmender Sauerstoffkonzentration werden die Schichten daher, analog zur hohen Oxidationsgeschwindigkeit im Anfangsstadium, schnell dicker (vgl. Bild 4.15). Bei einem Partialdruck von 0,1% beträgt der Verschleiß von Nickel bereits über $20 \mu\text{m}^3/\text{Funke}$.

Ist eine bestimmte Schichtdicke erreicht, so wird die Reaktionsgeschwindigkeit durch die Diffusion von Ionen begrenzt. Der Verschleiß von Nickel ist *oberhalb 15%* unabhängig vom Sauerstoffpartialdruck. Dies stimmt mit dem Oxidationsmechanismus von Nickel zunächst nicht überein (vgl. Gleichung (4.18)), kann aber über die Diffusion von Nickel-Ionen entlang der Korngrenzen erklärt werden. Diese läuft bei Temperaturen um 800°C deutlich schneller [70] als die Volumendiffusion ab und ist weitgehend unabhängig vom Sauerstoffpartialdruck.

4.10. Diskussion – Erosion von Platin

Der abgeleiteten Modellvorstellung zufolge (Abschnitt 4.8) beruht die Erosion von Platin auf der Bildung und Verdampfung flüchtiger Oxidmoleküle. Ein Teil des oxidierten Materials wird allerdings über den Rückpralleffekt wieder an der Elektrodenoberfläche adsorbiert, wodurch das effektive Verschleißvolumen reduziert wird. Wie bereits bei der Diskussion der Erosion von Nickel (Abschnitt 4.9) wird auch im Rahmen dieses Abschnitts das Erosionsmodell über die Diskussion der untersuchten Einflussparameter überprüft und bewertet. Dabei wird das Erosionsmodell über die Modellierung des Rückprallmechanismus erweitert, mit dessen Hilfe die Abhängigkeit der Erosion vom Elektrodendurchmesser und Umgebungsdruck beschrieben wird.

4.10.1. Einfluss der Zündspannung

Bei der Diskussion der Erosion von Nickel (Abschnitt 4.9.1) wurde gezeigt, dass die in der instationären Bogenphase in die Kathode eingebrachte Energie linear von der Zündspannung abhängt, während in der Nachentladungsphase der Einfluss der Zündspannung vernachlässigt werden kann.

In Bild 4.35 ist der Verschleiß von Platin gegen die mittlere Zündspannung aufgetragen, die durch lineare Regression experimentell ermittelter Werte bestimmt wurde. Im Gegensatz zu Nickel steigt der Verschleiß an Platin-Elektroden mit zunehmender Zündspannung linear an.

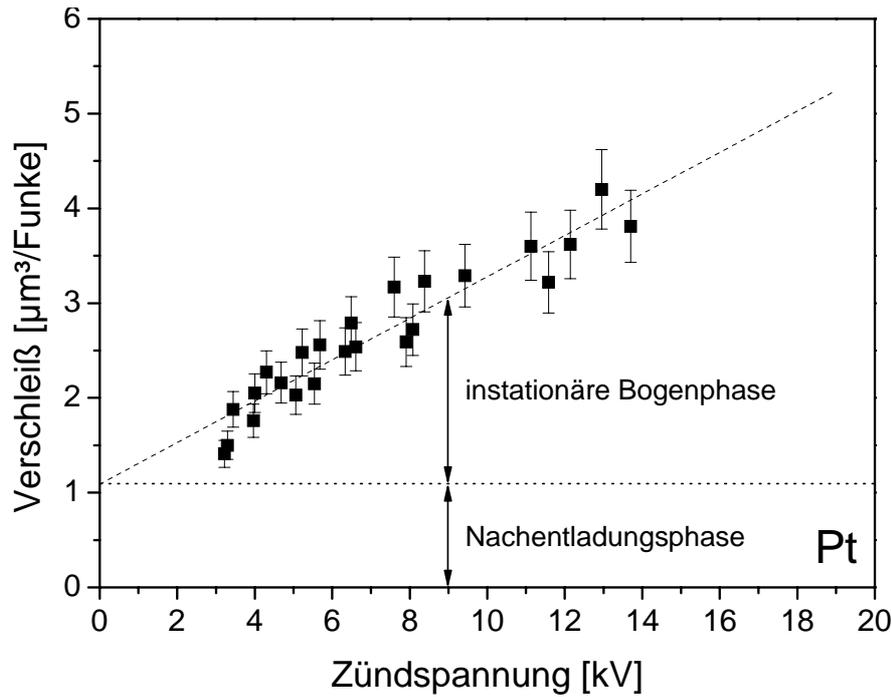


Bild 4.35: Abhängigkeit des Verschleißes an Platin-Elektroden von der Zündspannung. Die Zündspannung wurde durch Änderung des Elektrodenabstandes variiert. Die Untersuchungen wurden an Elektroden mit einem Durchmesser von 0,8 mm einer Temperatur von 850°C unter einem konstanten Druck von 7 bar an Luft durchgeführt.

Wie in Bild 4.35 dargestellt, ergibt die lineare Regression durch die Datenpunkte jedoch keine Ursprungsgerade. Die Extrapolation dieser Geraden zu einer hypothetischen Zündspannung $U_{\tilde{x}}=0$ stellt den Zustand dar, in der nach Gleichung (2.7) keine Energie in den Kapazitäten des Zündsystems gespeichert ist. In diesem imaginären Fall kann der Verschleiß an den Elektroden ausschließlich auf die Nachentladungsphase zurückgeführt werden. Wie gezeigt, ist die induktive Entladung der Zündspule nahezu unabhängig von der Zündspannung und trägt somit einen konstanten Wert V_i zum Verschleiß bei. Entsprechend den oben dargestellten Überlegungen, entstammt der zusätzliche – von der Zündspannung abhängige – Beitrag V_c der kapazitiven Entladung während der instationären Bogenphase:

$$V(U_{\tilde{x}}) = V_i + V_c(U_{\tilde{x}}) = V_i + V'_c \cdot U_{\tilde{x}} \quad (4.19)$$

wobei V'_c die Steigung der Regressionsgeraden ist.

In Bild 4.36 ist die Abhängigkeit des Verschleißes von der Zündspannung für verschiedene Elektrodendurchmesser dargestellt. Dabei ist auf einen Blick zu sehen, dass der Verschleiß mit zunehmendem Elektrodendurchmesser abnimmt. Da die Regressionsgeraden der verschiedenen Elektrodendurchmesser parallel zueinander verlaufen ($V'_c = \text{konstant}$), ist diese Aussage nur für den induktiven Verschleißanteil gültig. Demnach ist die von der *Nachentladungsphase* verursachte Erosion *durchmesserabhängig*, während der durch die *instationäre Bogenphase* bedingte Verschleißanteil *durchmesserunabhängig* ist.

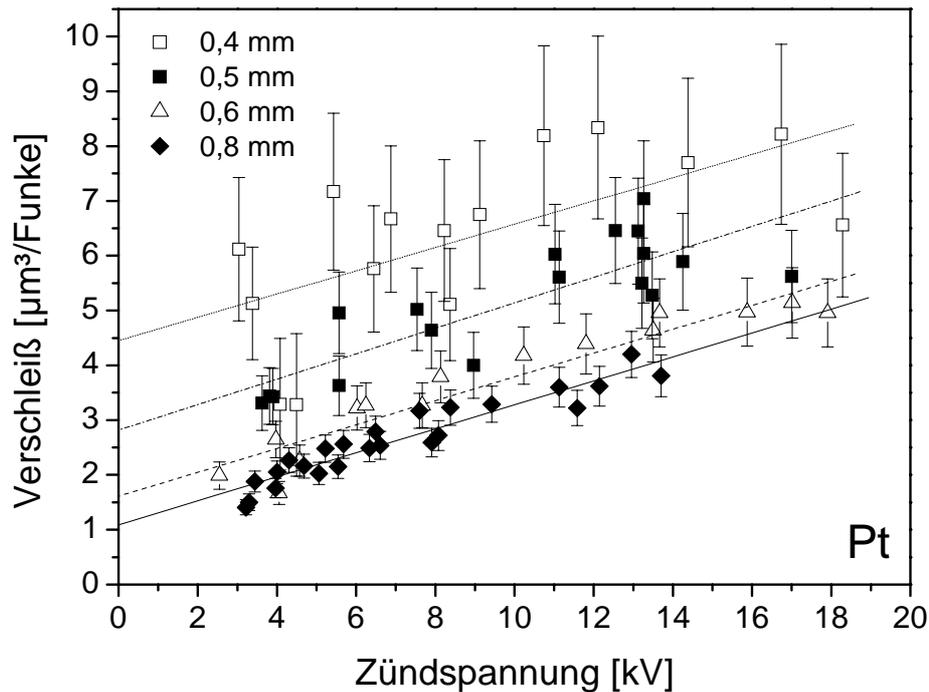


Bild 4.36: Verschleiß an Platin-Elektroden als Funktion der Zündspannung für verschiedene Elektrodendurchmesser. Die Zündspannung wurde durch Änderung des Elektrodenabstandes variiert. Die Untersuchungen wurden bei einer Elektrodentemperatur von 850°C unter einem konstanten Druck von 7 bar an Luft durchgeführt. Die durch die Datenpunkte verlaufenden Geraden wurden durch lineare Regression bestimmt.

4.10.2. Modellierung des Rückprallmechanismus

Wie bereits mehrfach erwähnt, verläuft die Erosion von Platin über die Bildung und Verdampfung flüchtiger Oxide. Entsprechend des in Abschnitt 2.6.2 beschriebenen Mechanismus wird die Oxidation von Platin vom Transport der flüchtigen Oxidmoleküle durch eine gasförmige Grenzschicht beeinflusst. Der Rückprallmechanismus beschreibt dabei die Adsorption von Oxidmolekülen, die als Folge eines Stoßes mit umgebenden Gasmolekülen wieder auf die Elektrodenoberfläche treffen. Dadurch wird der effektive Verschleißbetrag reduziert. Mit zunehmendem Elektrodendurchmesser nimmt die Wahrscheinlichkeit, dass Oxidmoleküle an der Elektrodenoberfläche wiederangelagert werden, zu, d.h. der Verschleiß nimmt ab. Dieses Verhalten wurde bereits qualitativ in Bild 4.36 beobachtet.

Modellierung des Rückpralleffekts

FRYBURG [94] führte zur Beschreibung des Rückpralleffekts bei der Platinoxidation die Größe P_e (*escape probability*) ein, die die Wahrscheinlichkeit ausdrückt, dass ein Molekül von der Oberfläche entkommt ohne wiederangelagert zu werden:

$$P_e = 1 - \beta \quad (4.20)$$

wobei β die Wahrscheinlichkeit ist, dass ein Molekül an der Oberfläche adsorbiert wird und eine Funktion des Elektrodendurchmessers ist.

Das Modell von FRYBURG [94] geht von einer homogenen Oxidation der gesamten Probenfläche aus und berücksichtigt nur die eindimensionale Diffusion senkrecht zu drahtförmigen Proben. Damit ist dieses Modell nicht geeignet, die Erosion von Zündkerzenelektroden zu beschreiben (nahezu punktförmige Erosion im Funkenfußpunkt, komplexere Probengeometrie). Das in Bild 4.37 schematisch dargestellte Modell betrachtet die BROWNSche Bewegung und Anlagerung *einzelner* Moleküle losgelöst von den FICKSchen Gleichungen der Diffusion.

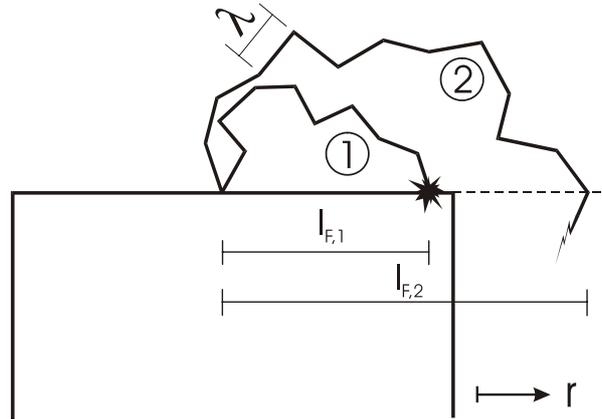


Bild 4.37: Schematische Darstellung der Adsorption gasförmiger Moleküle aufgrund des Rückpralleffekts. Im Gegensatz zu Molekül 2, ist die Flugweite $l_{F,1}$ von Molekül 1 zu klein, um von der Elektrodenoberfläche zu entkommen und trägt somit nicht zum Elektrodenverschleiß bei.

Hierbei ist die Flugweite l_F als die Distanz definiert, die von einem gasförmigen Oxidmolekül zurückgelegt wird, bevor es die – durch die Elektrodenstirnfläche verlaufende – Ebene schneidet. Mit Hilfe des *Random-Walk*-Modells [122], welches zur Beschreibung der BROWNSchen Molekularbewegung entwickelt wurde, kann die mittlere Flugweite aus der Anzahl der Kollisionen N_c mit umgebenden Gasmolekülen und der mittleren freien Weglänge λ berechnet werden:

$$\bar{l}_F = \sqrt{N_c} \cdot \lambda \quad (4.21)$$

Wenn die mittlere Flugweite kleiner als der Elektrodenradius r_E ist, wird das Molekül an der Elektrodenoberfläche adsorbiert. Wenn sie größer ist, entkommt das Molekül. Es wird angenommen, dass im statistischen Mittel ein Molekül vom Mittelpunkt der Elektrodenfläche abdampft.

Die Anzahl der Moleküle, die innerhalb einer Entfernung r vom Elektrodenmittelpunkt auf der Oberfläche adsorbiert werden sei N_a . Ihre Anzahl steigt zwischen r und $r+dr$ entsprechend

$$dN_a = \delta \cdot N_{na} \cdot dr = \delta \cdot (N - N_a) \cdot dr \quad (4.22)$$

an, wobei δ eine Proportionalitätskonstante, N_{na} die Anzahl an Molekülen, welche noch nicht an der Oberfläche adsorbiert wurden und N die Gesamtanzahl, der in die Gasphase übergegangenen Platinoxid-Moleküle ist.

Durch Integration von Gleichung (4.22) kann die Anzahl der adsorbierten Moleküle wie folgt beschrieben werden:

$$N_a(r) = N \cdot (1 - e^{-\delta r}) \quad (4.23)$$

Die Adsorptionswahrscheinlichkeit β ist über den Anteil der adsorbierten Moleküle an der Gesamtanzahl definiert:

$$\beta(r) = \frac{N_a(r)}{N} = 1 - e^{-\delta r} \quad (4.24)$$

Physikalische Bedeutung des Parameters δ

Die mittlere Flugweite kann durch Aufsummieren aller zurückgelegten Wegstrecken r gewichtet nach der Anzahl adsorbierter Moleküle in den jeweiligen Fraktionen berechnet werden:

$$\bar{l}_F = \int_0^{\infty} r \cdot \frac{dN_a(r)}{N} dr \quad (4.25)$$

Durch Kombination der Gleichungen (4.24) und (4.25) ergibt sich:

$$\bar{l}_F = \int_0^{\infty} r \cdot \delta \cdot e^{-\delta r} \cdot dr = \frac{1}{\delta} \quad (4.26)$$

Dies bedeutet, dass der Parameter δ die reziproke mittlere Flugweite darstellt. Die Adsorptionswahrscheinlichkeit kann demnach wie folgt angegeben werden:

$$\beta(r) = 1 - e^{\frac{-r}{\sqrt{N_c} \cdot \lambda}} \quad (4.27)$$

Anwendung des Modells auf die Erosion von Platin

Der Verschleiß von Platin entspricht dem Volumen der – über die Bildung flüchtiger Oxide – verdampften Platinatome, die der Elektrode entkommen ohne wiederangelagert zu werden. Demnach tragen alle Oxidmoleküle zum Verschleiß bei, die nach Durchlaufen einer Wegstrecke r , die dem Elektrodenradius r_E entspricht, nicht an der Elektrodenoberfläche adsorbiert werden:

$$V_i(r_E) = V_{i,0} \cdot P_e(r_E) = V_{i,0} \cdot [1 - \beta(r_E)] \quad (4.28)$$

$$V_i(r_E) = V_{i,0} \cdot e^{\frac{-r_E}{\sqrt{N_c} \cdot \lambda}} = V_{i,0} \cdot e^{\frac{-r_E}{\bar{l}_F}} \quad (4.29)$$

wobei $V_{i,0}$ das durch die induktive Entladung (Nachentladungsphase) erodierte Gesamtvolumen ist, welches der Gesamtanzahl flüchtiger Platinoxid-Moleküle N entspricht.

Im vorherigen Abschnitt wurde gezeigt, dass nur der Verschleißanteil der induktiven Entladung V_i vom Elektrodendurchmesser abhängt, der kapazitive Anteil V_c hingegen durchmesserunabhängig ist:

$$V(r_E) = V_i(r_E) + V_c \quad (4.30)$$

$$V(r_E) = V_{i,0} \cdot e^{\frac{-r_E}{l_F}} + V_c \quad (4.31)$$

Die Unabhängigkeit des Elektrodendurchmessers deutet an, dass die Wahrscheinlichkeit P_e während der instationären Bogenphase nahezu ‚eins‘ ist, d.h. praktisch keine Moleküle auf der Oberfläche adsorbiert werden. Dies kann durch die explosive Ausdehnung des Plasmas mit Geschwindigkeiten von mehreren 1.000 m/s [2, 123, 124] erklärt werden. Die Expansion ereignet sich unmittelbar nach dem Durchbruch und dauert bis zu einigen hundert Nanosekunden. In dieser Zeit gelangt ein großer Teil der in den Kondensatoren gespeicherten Ladung ins Plasma. Die vor dem Abbrandwiderstand gespeicherte Kapazität der Zündkerze wird entsprechend Gleichung (3.2) innerhalb weniger Nanosekunden vollständig entladen. Durch die explosive Expansion des Plasmas werden die in dieser Phase verdampften Platinoxid-Moleküle mit hoher Geschwindigkeit in den Gasraum transportiert, wodurch die Wahrscheinlichkeit der Wiederanlagerung sehr gering ist.

4.10.3. Einfluss des Durchmessers

In Bild 4.38 ist der im Dauerlauf bestimmte Materialabtrag als Funktion des Elektrodendurchmessers dargestellt. Die Funktion aus Gleichung (4.31) wurde numerisch an die gemessenen Datenpunkte angepasst (Bild 4.38, durchgezogene Linie) und gibt den tatsächlichen Verlauf sehr gut wieder, wodurch das zugrunde liegende Modell des Rückprallmechanismus bestätigt wird. Die Summe der Anpassungsparameter $V_{i,0}$ und V_c entspricht dem im Funkenfußpunkt erodierten Bruttovolumen (ohne Berücksichtigung der Wiederanlagerung). Dieses beträgt $22,6 \mu\text{m}^3/\text{Funke}$ und stimmt mit dem von LASAGNI [52] an einzelnen Kratern bestimmten Erosionsvolumen überein. Der für den kapazitiven Verschleißanteil V_c berechnete Wert liegt bei $1,76 \mu\text{m}^3/\text{Funke}$ und zeigt eine gute Übereinstimmung mit dem Wert, der über die Variation des Elektrodenabstandes (Abschnitt 4.10.1) bestimmt werden kann ($V_c=1,8 \mu\text{m}^3/\text{Funke}$).

Das von Platin gezeigte *Verschleißverhalten* wird über die *Modellierung* der durchmesserabhängigen Adsorptionswahrscheinlichkeit flüchtiger Oxidmoleküle *richtig beschrieben*. Die physikalischen Parameter $V_{i,0}$ und V_c des zugrunde liegenden Modells können auch leicht über andere Messungen (WLI an Einzelkratern, Variation des Elektrodenabstandes) bestimmt werden. Die mittlere Flugweite hingegen ist experimentell nicht so einfach zugänglich, könnte aber über spektroskopische Absorptionsmessungen (örtliche Ausdehnung der Platinatome im Elektrodenzwischenraum) ermittelt werden.

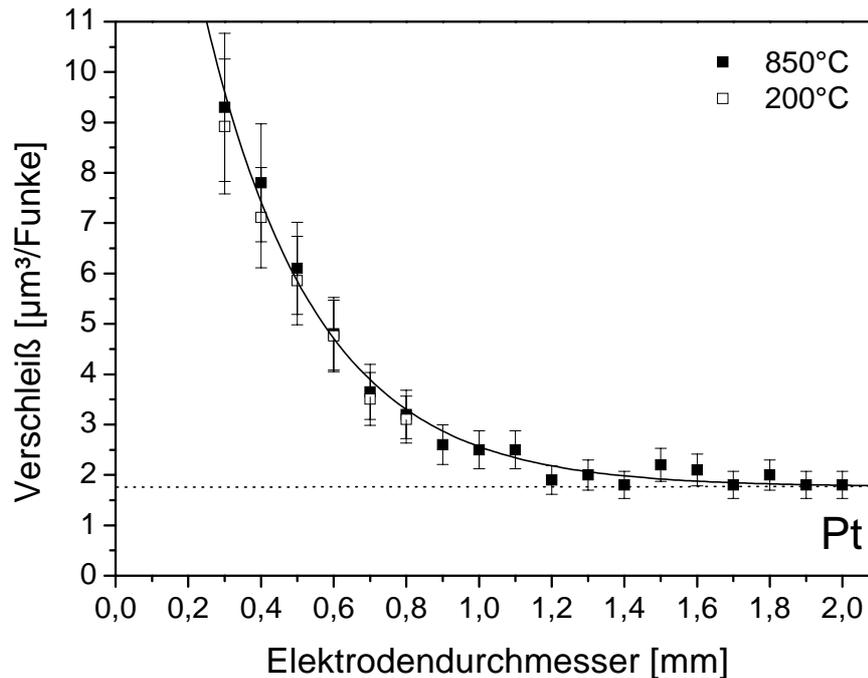


Bild 4.38: Abhängigkeit des Verschleißes von Platin vom Elektrodendurchmesser bei 7 bar in Luft. Die durchgezogene Linie wurde durch numerische Anpassung der Funktion aus Gleichung (4.31) an die gemessenen Werte berechnet ($V_{i,0}=20,86 \mu\text{m}^3/\text{Funke}$; $V_c=1,76 \mu\text{m}^3/\text{Funke}$; $\bar{l}_F=0,153 \mu\text{m}$).

4.10.4. Einfluss des Drucks

Das Minimum in der Verschleißkurve bei etwa 4 bar in Bild 4.9 lässt vermuten, dass die Erosion im gesamten Druckbereich nicht über einen einzigen Prozess abläuft. Im Folgenden werden daher zwei Bereiche unterschieden: mit einem Druck kleiner und größer 3 bar.

Der Druckbereich unterhalb 3 bar ist anwendungstechnisch nicht relevant. Daher werden die Ergebnisse im Rahmen dieser Arbeit nur qualitativ diskutiert. Der Fokus wird auf den Bereich höherer Drücke gerichtet. Hierbei soll der Kurvenverlauf basierend auf dem in Kapitel 4.10.2 abgeleiteten Modell des Rückpalleffekts quantitativ beschrieben werden.

Erosion unterhalb 3 bar

Bei niedrigen Drücken, insbesondere unterhalb 1 bar, ist die Energie der kapazitiven Entladung aufgrund kleiner Zündspannungen sehr gering. Zudem brennt die induktive Entladung ausschließlich in einer Glimmphase (Bild 4.10). Folglich wird praktisch kein heißer Funkenfußpunkt ausgebildet. Vielmehr wird die Elektrode großflächig von einem Glimm plasma überzogen.

Erosionsprozesse, die auf einem heißen Kathodenspot basieren, können demnach für die Erosion bei niedrigen Drücken ausgeschlossen werden. Dies sind neben dem Particle-Ejection-Modell [44] und der Erosion durch Verdampfung [45] auch das auf der Oxidation basierende Verschleißmodell, in der Form wie es in Kapitel 4.8 für Platin abgeleitet wurde. Ein weiterer Hinweis, dass das Oxidations-

modell bei geringen Drücken so nicht angewendet werden kann, ist die Tatsache, dass auch unter Stickstoff Material abgetragen wird (Bild 4.13). Folglich bleibt nur noch Sputtern als potentieller Mechanismus übrig.

Zum *Sputtern* von Platinatomen ist eine Schwellenergie $E_{th} = 25 \text{ eV}$ [119] erforderlich. Während diese Energie im Kathodenfall ($U_K = 10\text{-}15 \text{ V}$) einer Bogenentladung nicht erreicht werden kann, ist dies in einer Glimmentladung ($U_K = 216 \text{ V}$ für Platin in N_2 [27]) durchaus möglich. Durch Beschleunigung im Kathodenfallraum können Ionen innerhalb einer mittleren freien Weglänge nur etwa 2-3 eV aufnehmen. Durch Austausch von Energie und Ladung zwischen den Stoßpartnern kann die im Kathodenfall aufgenommene Energie jedoch akkumuliert werden. Bei diesem Prozess entstehen zusätzlich schnelle Neutralatome. Dadurch sind deutlich höhere Werte im Energiespektrum möglich, die bis zur maximalen, durch die Kathodenfallspannung begrenzten Energie reichen [125].

Die beobachtete Druckabhängigkeit der Erosion unter Stickstoff (Bild 4.13) stimmt qualitativ mit experimentell bestimmten druckabhängigen Sputterraten [126] überein. Bei konstanter Kathodenfallspannung ist der Einfluss des Drucks auf die Energieverteilung der Sputteratome gering [125]. Dies kann dadurch erklärt werden, dass die Ausdehnung des Kathodenfallgebietes in derselben Weise vom Druck abhängt wie die mittlere freie Weglänge. Die Anzahl an Kollisionen im Kathodenfallraum ist somit relativ konstant. Der Einfluss des Drucks resultiert daher hauptsächlich durch Stöße gesputterter Atome mit Gasatomen [126] und ist ähnlich des Rückpralleffekts zu betrachten. Demnach nehmen die Sputterraten mit zunehmendem Druck ab. Der genaue Sputterprozess einer Glimmentladung ist sehr komplex und nach wie vor nicht vollständig geklärt [126], so dass auf eine detaillierte Modellierung an dieser Stelle verzichtet wird.

Die höheren Erosionsraten von Platin im Vergleich zu Nickel (Bild 4.13) können wie folgt erklärt werden. Einerseits ist die Kathodenfallspannung von Nickel kleiner als die von Platin (Pt: 216 V, Ni: 200 V [27]). Obwohl der Unterschied nur gering ist, kann dieser bei Energien, die nahe an der Schwellenergie liegen, einen deutlichen Effekt hervorrufen. Andererseits bildet Restsauerstoff im System eine dünne NiO-Schicht. Da die Bindungsenergie von NiO über der von reinem Nickel und Platin liegt (NiO: 410 kJ/mol, Ni: 203 kJ/mol, Pt: 357 kJ/mol [127]), wird die Schwellenergie zu höheren Werten verschoben, wodurch die Sputterrate aus denselben Gründen reduziert wird.

Unter Stickstoff ist die Erosion von Platin und Nickel unabhängig von der Elektrodentemperatur. Da der Sputterprozess ebenfalls temperaturunabhängig [56] ist, wird dieser als Erosionsmechanismus bei kleinen Drücken bekräftigt.

Unter Luft wird dieses Verhalten nur von Nickel, nicht jedoch von Platin gezeigt (Bild 4.14). Oberhalb 500-600°C steigt der Verschleiß von Platin stark an und geht rasch in eine Sättigung. Demnach spielt Sauerstoff auch bei niedrigen Drücken eine bedeutende Rolle bei der Erosion von Platin.

Bei höheren Sputterenergien dringt das einfallende Atom in das Kristallgitter ein und verbleibt dort (*Ionenimplantation*). Dadurch werden Sauerstoff-Ionen ins

Kristallgitter eingebaut. Folglich wird an der Oberfläche Platinoxid gebildet. Ist die Elektrodentemperatur und somit der Dampfdruck von Platinoxid hoch genug, dampft das Oxid ab. Es kann jedoch lediglich die Menge verdampfen, die zuvor durch die Implantation von Sauerstoff-Ionen gebildet wurde. Demnach steigt der Verschleiß bei erhöhten Temperaturen stark an, erreicht dann aber schnell einen Sättigungswert. Dies stimmt sehr gut mit dem experimentell ermittelten Erosionsverhalten überein (Bild 4.14). Die Temperatur, bei der die Abdampfung der Oxide bei einem Druck von 0,4 bar beginnt, liegt wesentlich niedriger als bei einem Druck von 7 bar (vgl. Kapitel 4.1). Ansonsten würde die Implantation bei Temperaturen unterhalb 900°C keinen Materialverlust verursachen. Wie bereits erwähnt sind die Sputterprozesse schwer zu modellieren, so dass der Verschleiß unterhalb 3 bar mit einer Exponentialfunktion numerisch angepasst wurde. (Bild 4.39 ①).

Modellierung der Erosion oberhalb 3 bar

Da die Erosionsraten unter Stickstoff bei 3 bar bereits sehr gering sind (Bild 4.13), kann Sputtern oberhalb 3 bar nicht mehr als Mechanismus für die Erosion in Betracht gezogen werden. Demnach basiert die Erosion in diesem Druckbereich, wie in Kapitel 4.8 beschrieben, auf der Bildung und Verdampfung flüchtiger Oxide im Funkenfußpunkt. Im Folgenden wird das Verschleißverhalten auf Grundlage des Oxidationsmodells und des Rückprallmechanismus modelliert.

Berücksichtigt man dass $V_{i,0}$, V_c und λ Funktionen des Drucks sind und der Durchmesser konstant gehalten wird ($r_E = \text{konstant}$) kann Gleichung (4.31) wie folgt geschrieben werden:

$$V(p) = V_{i,0}(p) \cdot e^{\frac{-r_E}{\sqrt{N_C} \cdot \lambda(p)}} + V_c(p) \quad (4.32)$$

Die mittlere freie Weglänge λ ist reziprok vom Druck abhängig. Bezogen auf einen Referenzzustand (Index ‚R‘; in dieser Arbeit 7 bar) kann das Erosionsvolumen dann geschrieben werden als:

$$V(p) = V_{i,0}(p) \cdot e^{\frac{-r_E}{\sqrt{N_C} \cdot \lambda_R} \cdot \frac{p}{p_R}} + V_c(p) = V_{i,0}(p) \cdot P_{e,R}^{\frac{p}{p_R}} + V_c(p) \quad (4.33)$$

Entsprechend des Verschleißmodells aus Abschnitt 4.8 wird die Erosion von Platin durch die Reaktion von Sauerstoff-Ionen mit Platinatomen im Funkenfußpunkt verursacht. Der Strom und somit auch die Anzahl der Ionen sind in erster Näherung druckunabhängig. Folglich wird die Oxidationsreaktion selbst vom Druck nicht beeinflusst. Mit zunehmendem Druck steigt jedoch der Anteil der Bogenentladung $x_B(p)$ an (Bild 4.10). Dies bedeutet, dass die für die Oxidation zur Verfügung stehende Anzahl an Ionen analog zum Anteil der Bogenentladung zunimmt. Der lineare Zusammenhang gilt näherungsweise für kleine Bogenanteile ($x_B < 0,15$). Demnach beträgt das Bruttoerosionsvolumen der induktiven Entladung:

$$V_{i,0}(p) = \frac{V_{i,R}}{x_{B,R}} \cdot x_B(p) \quad (4.34)$$

Nach dem Gesetz von PASCHEN [16] hängt die Zündspannung auf gleiche Weise vom Druck wie vom Elektrodenabstand ab. Wie in Abschnitt 4.10.1 dargestellt, steigt die Erosion der kapazitiven Entladung mit zunehmender Zündspannung linear an, während die Erosion der induktiven Entladung unabhängig von der Zündspannung ist. Da die Wahrscheinlichkeit P_e in der instationären Bogenphase nahezu ‚eins‘ ist, ist die Druckabhängigkeit der kapazitiven Entladung nur auf die mit zunehmendem Druck höhere Zündspannung zurückzuführen:

$$V_C(p) = \frac{V_{c,R}}{p_R} \cdot p \quad (4.35)$$

Einsetzen der Gleichungen (4.34) und (4.35) in (4.33) ergibt:

$$V(p) = \frac{V_{i,R}}{x_{B,R}} \cdot x_B(p) \cdot P_{e,R}^{\frac{p}{p_R}} + \frac{V_{c,R}}{p_R} \cdot p \quad (4.36)$$

Bezogen auf einen Referenzzustand von $p=1$ bar, welcher als Standardzustand (hochgestellter Index ‚0‘) bezeichnet wird, kann Gleichung (4.36) wie folgt dargestellt werden:

$$V(p) = V_i^0 \cdot x_B(p) \cdot (P_e^0)^{\frac{p}{p_R}} + V_c^0 \cdot p \quad (4.37)$$

wobei V_i^0 das Bruttoverschleißvolumen der induktiven Entladung und V_c^0 das Verschleißvolumen der kapazitiven Entladung jeweils unter Standardbedingungen ($p=1$ bar) darstellt.

Vergleich mit experimentellen Daten

Das auf Basis von Gleichung (4.36) bzw. (4.37) berechnete Verschleißvolumen ist in Bild 4.39 dargestellt (Kurve ④). Das Volumen wurde ausschließlich auf Grundlage der in den Abschnitten 4.4, 4.10.1 bzw. 4.10.3 bei einem Druck von $p=7$ bar (Referenzzustand) experimentell ermittelten Verschleißvolumina $V_{i,R}$ und $V_{c,R}$, der Wahrscheinlichkeit der Nichtwiederanlagerung $P_{e,R}$ und des druckabhängigen Verlaufs der Bogenanteile $x_B(p)$ berechnet.

Die sehr gute Übereinstimmung des berechneten Kurvenverlaufs mit experimentellen Daten ist eine weitere *Bestätigung für das Oxidationsmodell*: der Bildung, Verdampfung und partiellen Wiederanlagerung flüchtiger Oxide nach dem Rückprallmechanismus. Das Verschleißplateau ist die Folge der gegenseitigen Kompensierung einzelner Mechanismen. Obwohl der Rückpralleffekt die Erosion mit zunehmendem Druck verringert, steigt der Beitrag der induktiven Entladung ③ zunächst an. Hierfür ist der mit steigendem Druck zunehmende Anteil der Bogenphase an der Entladung verantwortlich. Ohne diesen Effekt könnte der Kurvenverlauf nicht erklärt werden. Die Annahme, dass die Glimmphase keinen Erosionsbeitrag leistet, wird hierdurch bestätigt. Das Verschleißplateau entsteht aber letztlich nur aufgrund der linearen Zunahme des kapazitiven Anteils ② als Folge höherer Zündspannungen, wie sie bereits bei der Variation des Elektroden-

abstandes und -durchmessers diskutiert wurde. Da der kapazitive Anteil sehr schnell entladen wird, werden die zu dieser Zeit gebildeten flüchtigen Oxide durch die explosive Expansion des Plasmas sehr effektiv von der Elektrodenoberfläche abtransportiert. Folglich ist eine Wiederanlagerung unwahrscheinlich und der Rückprallmechanismus bleibt ohne Einfluss auf den kapazitiven Beitrag.

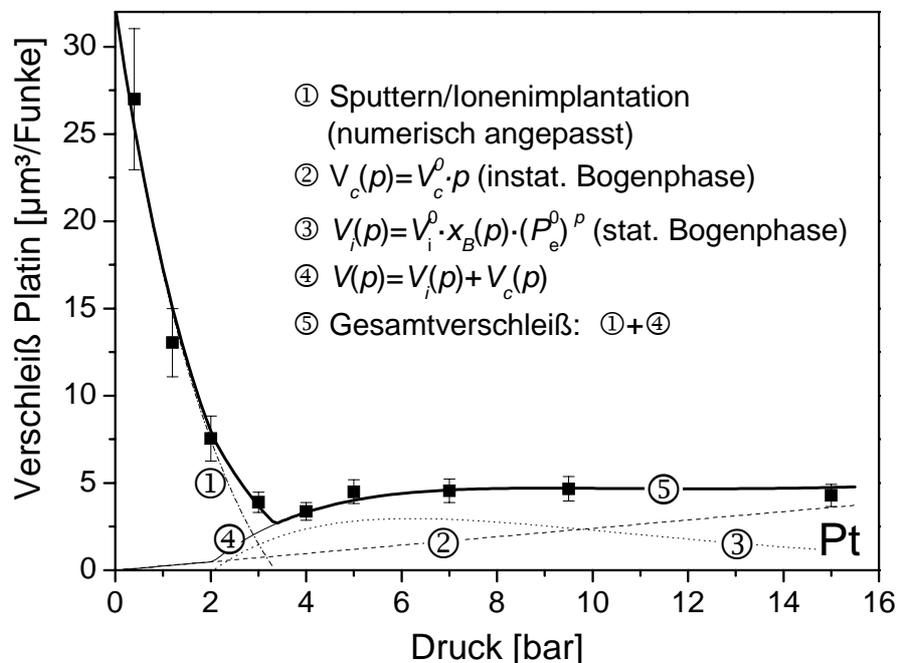


Bild 4.39: Modellierung der Druckabhängigkeit des Verschleißes von Platin (durchgezogene Linie): ① Verschleiß durch Sputtern/Ionenimplantation bei geringen Drücken (numerisch angepasster Verlauf); ② Verschleiß der instationären Bogenphase (kapazitive Entladung), linearer Verlauf; ③ Verschleiß der stationären Bogenphase; ④ Modellierter Verschleiß nach Gleichung (4.36), Summe der Kurven ,2' und ,3'; ⑤ Gesamtverschleiß

4.10.5. Einfluss des Sauerstoffpartialdrucks

Nach Gleichung (2.16) hängt die Sauerstoffpartialdruckabhängigkeit der Oxidationsgeschwindigkeit von der Spezies des gebildeten Oxids ab. Bei der Bildung von PtO_2 ist die Oxidationsrate linear vom Sauerstoffpartialdruck abhängig, entsteht PtO gehorcht sie einem Wurzelgesetz.

Beide Proportionalitäten beschreiben die Oxidation von Platin auf der Grundlage einer Reaktion mit *Sauerstoff-Molekülen* oder *Sauerstoff-Radikalen* und können den experimentell bestimmten Verschleißverlauf nicht erklären (Bild 4.40). Der Verlauf wird noch am ehesten durch die Bildung von PtO beschrieben. Die Bildung von PtO_2 über die Reaktion mit molekularem Sauerstoff, welche in der Literatur [97] als die wahrscheinlichere Reaktion angesehen wird, kann in diesem Zusammenhang definitiv ausgeschlossen werden.

Im Gegensatz zu Sauerstoff-Molekülen und -Radikalen steigt die Zahl der Sauerstoff-Ionen nicht proportional zum Sauerstoffpartialdruck an. Aufgrund unterschiedlicher Ionisierungsenergien ist die Wahrscheinlichkeit, dass Sauerstoff im Plasma ionisiert wird, deutlich höher. Neben Stickstoff- und Sauerstoff-Ionen

tragen noch andere Ionen (O_2^+ , N_2^+ , NO^+) zum Stromfluss bei. Oxidative Erosion kann jedoch nur von denjenigen Ionen verursacht werden, die ein Sauerstoffatom beherbergen: O^+ , O_2^+ und NO^+ . Die Gesamtanzahl der Ionen ist durch den Funkenstrom bestimmt und ist sowohl vom Partialdruck als auch vom Gesamtdruck unabhängig. Die Oxidationsrate hängt somit ausschließlich vom Anteil der oxidierenden Ionen im Plasma x_{Ox} ab.

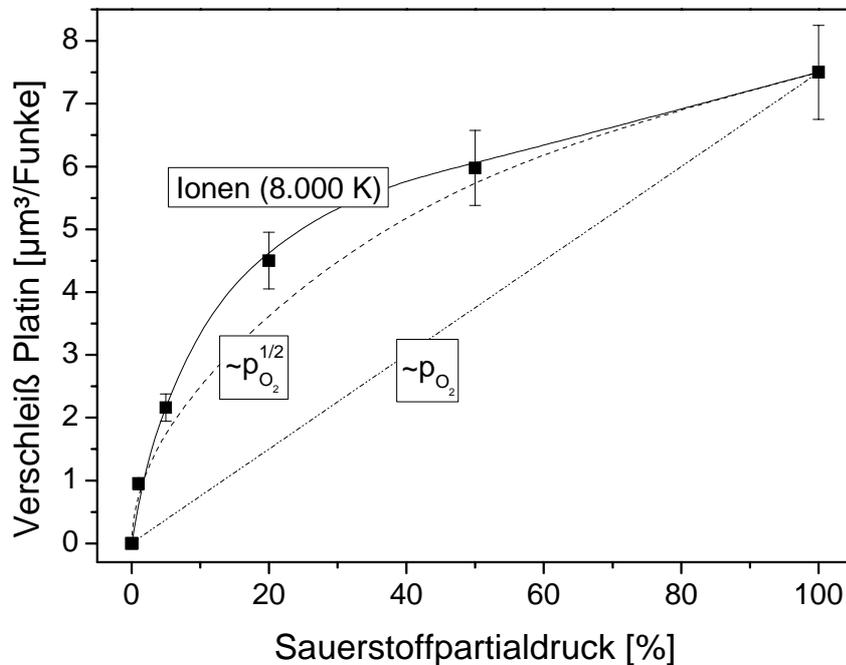


Bild 4.40: Darstellung verschiedener Modelle zur Erklärung der Abhängigkeit der Platinerosion vom Sauerstoffpartialdruck. Die durchgezogene Kurve beruht auf der Oxidation von Platin durch Sauerstoff-Ionen, die beiden anderen Kurven repräsentieren die Oxidation von Platin durch Sauerstoff-Moleküle bzw. -Radikale (gestrichelt: Bildung von PtO, strichpunktiert: Bildung von PtO₂).

Mit Hilfe der Software IVTANTHERMO (NIST, 1993) wurde der Anteil der oxidierenden Ionen am Ionenstrom x_{Ox} für verschiedene Sauerstoffpartialdrücke und Plasmatemperaturen bei einem Gesamtdruck von 7 bar berechnet. Bei einem Partialdruck von 100% wird der Strom ausschließlich durch O^+ - und O_2^+ -Ionen getragen. Ihr Anteil am Ionenstrom beträgt somit $x_{Ox}=1$. Dies entspricht der bei diesen Bedingungen gemessenen Verschleißrate. Die Erosion bei den anderen Partialdrücken kann nun, entsprechend den berechneten Werten für x_{Ox} relativ zu dieser Verschleißrate ermittelt werden. Die beste Übereinstimmung zwischen berechneten und gemessenen Werten wurde für eine Plasmatemperatur von 8.000 K erzielt. Diese liegt im Bereich der Temperaturen eines Bogenplasmas (4.000-10.000 K [5]). Werden geringere Temperaturen angenommen, verläuft die Kurve steiler.

Der Verlauf der Platinerosion in Abhängigkeit des Partialdrucks *bestätigt*, dass der Erosionsmechanismus auf der Reaktion von Platin mit *Ionen* beruht. Die Reaktion findet ausschließlich im Funkenfußpunkt während der Bogenentladung statt. Temperaturen, wie sie bei der Glimentladung vorherrschen (3.000 K [4]), können den Kurvenverlauf nicht erklären. Die Aussage, dass die *Glimentladung nicht* zur Erosion von Platin *beiträgt*, kann somit ebenfalls bestätigt werden.

4.11. Diskussion – Kugelbildung

Entstehungsbedingungen

Kugeln auf Edelmetallelektroden werden aus Materialansammlungen gebildet, indem ein oder mehrere Funken so viel Energie in diese Bereiche einkoppeln, dass sie aufschmelzen und schließlich die Form der geringsten Oberflächenenergie (Kugel) annehmen. Dies wird durch die dendritische Gussstruktur des Kugelgefüges und durch die in-situ Beobachtungen belegt.

Um die Materialansammlungen zu bilden, ist ein hoher *Materialtransport* notwendig. Dieser scheint jedoch nur in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre möglich zu sein. Es kommen generell zwei Transportmechanismen in Betracht: Transport über die Emission von Schmelztröpfchen (Particle-Ejection) und Transport über die Gasphase (Bildung und Wiederanlagerung flüchtiger Oxide). Zuletzt genannter Mechanismus ist nur bei der Anwesenheit von Sauerstoff möglich, so dass einiges für diesen Prozess spricht. Die Frage ist dennoch, ob ausreichend Material über den Particle-Ejection-Mechanismus transportiert werden kann. Das EDX-Mapping an einer Kugel gibt darüber Aufschluss (Bild 4.24). Die Elektrode besteht aus einer PtNi10-Legierung. Material, welches über den Particle-Ejection-Mechanismus umgelagert wird, verändert sich in seiner Zusammensetzung nicht. Wird Material jedoch über den Oxidationsmechanismus bewegt, so wird ausschließlich Platin transportiert, da nur dieses mit Sauerstoff flüchtige Oxide bildet. Als Folge bleibt Nickel an der Stelle des Materialabtrages zurück. Genau diese beiden Vorgänge werden beobachtet: Die Kugel besteht hauptsächlich aus Platin und es reichert sich Nickel an der Elektrodenoberfläche an (Bild 4.24). Demnach wird über den Oxidationsmechanismus präferentiell Platin abgetragen (Oxidbildung), welches an anderer Stelle wieder angelagert wird (Rückprallmechanismus). Die Wiederanlagerung ereignet sich bevorzugt an höher gelegenen Stellen, wodurch sich Bereiche größerer Materialansammlung ergeben. Der Particle-Ejection-Mechanismus trägt nur geringfügig zur Materialumlagerung bei. Demnach ist die Präsenz von Sauerstoff notwendig, damit ein hoher Materialtransport über die Bildung und Wiederanlagerung flüchtiger Oxide stattfinden kann.

Um die Bereiche erhöhter Materialansammlung aufzuschmelzen, ist ein *ausreichender, lokaler Energieeintrag* notwendig. Dafür ist eine Bogenentladung erforderlich. Eine Glimmentladung führt zur großflächigen Erwärmung der Elektrode. Je mehr Energie während der Bogenphase in die Elektrode eingebracht wird, d.h. je höher der Bogenanteil der Entladung, desto größer können die gebildeten Kugeln werden. Folglich werden bei geringem Druck, wenn keine Bogenentladung auftritt, keine Kugeln gebildet. Mit zunehmendem Druck nehmen die Bogenanteile zu, wodurch die Kugelgröße ansteigt (vgl. Bild 4.11 und Bild 4.19).

Damit die Kugeln aber überhaupt aufgeschmolzen werden können, darf nur eine *geringe Wärmeabgabe* an die Elektrode erfolgen. Der Wärmefluss in die Elektrode

ist dabei umso geringer, je stärker der Wärmedurchgang durch Poren und Risse beeinträchtigt (vgl. Abschnitt 4.7) und je höher die Grundtemperatur der Elektrode ist. Bei hohen Elektrodentemperaturen ist der Temperaturgradient zur Kugel kleiner und der Wärmefluss somit geringer. Außerdem muss weniger Energie zum Erwärmen der Kugel aufgebracht werden. Deshalb nimmt der Kugeldurchmesser mit steigender Elektrodentemperatur zu (vgl. Bild 4.3).

Ein *geringer Schmelzpunkt* ermöglicht zudem, dass weniger Energie zum Aufschmelzen benötigt wird. Folglich nimmt die Kugelgröße mit zunehmendem Schmelzpunkt ab (vgl. Bild 4.2). Dadurch können bei Gold- oder Silber-Elektroden deutlich größere Kugeln gebildet werden als bei Rhodium-Elektroden.

Für die Entstehung von Kugeln müssen *alle* diese Bedingungen erfüllt sein. Dabei spielt das in den vorherigen Abschnitten diskutierte Erosionsmodell der Bildung, Verdampfung und Wiederanlagerung flüchtiger Oxide eine wichtige Rolle. Durch die Verschmelzung zweier Kugeln kann es passieren, dass die Masse der resultierenden Kugel so groß ist, dass die Energie des Funkens nicht mehr ausreicht, diese aufzuschmelzen. Dann muss erst so viel Material durch die Funkenerosion abgetragen werden, bis die Bedingungen wieder erfüllt sind.

Gerichtete Erstarrung der Kugeln

Sobald keine Funken mehr in die Kugel einschlagen, fällt die Temperatur im Innern ab und die Kugel erstarrt. Die Wärme wird dabei hauptsächlich an die Elektrode abgeführt, so dass sich zwischen Kugelpol und Kontaktfläche ein Temperaturgradient ausbildet. Demnach beginnt die Erstarrung an der Kontaktfläche und verläuft entlang des Gradienten in Richtung Pol. Dadurch sind auch die Körner und deren Korngrenzen longitudinal in Polrichtung orientiert (Bild 4.21). Da die Erstarrung mit einer Volumenkontraktion verbunden ist und am Kugelpol endet, ist die Kugel an dieser Stelle leicht eingedellt.

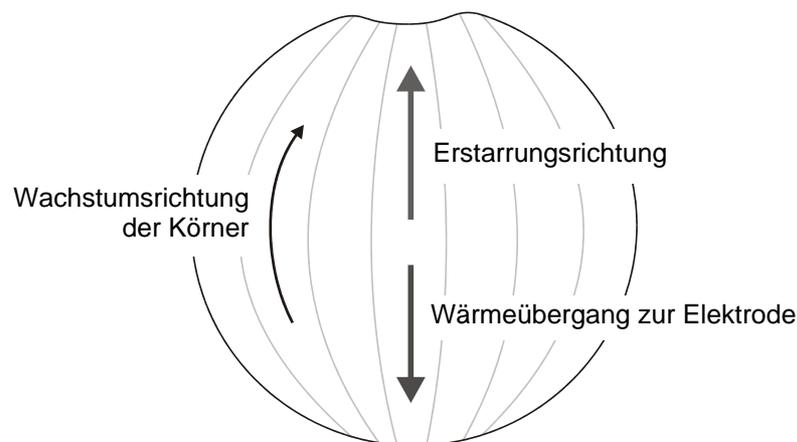


Bild 4.41: Erstarrungsmodell: Die Wärme in den Kugeln wird von der Elektrode abgezogen. Dadurch ist die Temperatur an der Kontaktfläche zur Elektrode am geringsten, so dass die Erstarrung dort beginnt. Die Erstarrung erfolgt demnach entlang des Temperaturgradienten in Richtung des Kugelpols, wodurch die Körner in longitudinaler Richtung orientiert sind.

4.12. Zusammenfassung

Bei Abwesenheit von Sauerstoff in der Gasatmosphäre wurde beobachtet, dass oberhalb eines Drucks von 3 bar alle untersuchten Elektrodenmaterialien völlig resistent gegen Funkenerosion sind, d.h. der Verschleiß nicht messbar war. Dieses Verhalten kann mit Hilfe der in der Literatur [44-46] diskutierten Erosionsmechanismen nicht erklärt werden. Demnach spielt die Oxidation bei der Erosion des Elektrodenmaterials eine wichtige Rolle. Auf dieser Basis wurden für Nickel und Platin unterschiedliche Erosionsmodelle entwickelt, die im Folgenden zusammengefasst werden.

Erosion von Nickel

Nickel bildet bei erhöhten Temperaturen durch die Reaktion mit Sauerstoff eine Oxidschicht, welche die gesamte Elektrodenoberfläche bedeckt. Diese stellt für den Funken eine dielektrische Barriere dar. Um den Funkenstrom über die Elektroden führen zu können, muss die Schicht vom Funken durchbrochen werden. Dabei bildet sich in der Schicht ein leitfähiger Kanal aus, der während der Bogenphase expandiert. Als Folge dessen wird die Schicht im Funkenfußpunkt bis zum Metall entfernt und geht der Elektrode als erodiertes Volumen verloren. Die Bildungsgeschwindigkeit der Oxidschicht wird von der Diffusion von Nickel-Ionen durch die Schicht bestimmt. Dies wurde durch die Untersuchungen zur Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck bestätigt. Da die Diffusion ein thermisch aktivierter Prozess ist, steigt der Verschleiß mit zunehmender Elektrodentemperatur an. Zusätzlich zur Oxidation der Elektrodenoberfläche findet bei Nickel bereits bei geringen Elektrodentemperaturen Erosion im heißen Funkenfußpunkt statt. Der genaue Mechanismus konnte nicht geklärt werden, basiert jedoch ebenfalls auf der Oxidation von Nickel.

Zur Entfernung der Oxidschicht ist eine ausgeprägte Bogenphase erforderlich. Hinweise darauf folgen aus der Unabhängigkeit des Verschleißes von der Zündspannung und der direkten Korrelation der Erosion mit der Dauer der Bogenentladung, wie sie bei der Variation des Umgebungsdrucks festgestellt wurde. Die Bedeutung der stationären Bogenphase wird vor allem bei geringen Drücken sichtbar. Hier stellt sich in unmittelbarem Anschluss an die instationäre Bogenphase eine Glimmentladung ein. Aufgrund der Abwesenheit der stationären Bogenentladung wird vergleichsweise wenig Material erodiert. Die Glimmentladung kann somit für den Verschleiß von Nickel vernachlässigt werden. Die instationäre Bogenphase führt ebenfalls nur zu einem geringen Materialabtrag.

Gute Erosionseigenschaften zeigen Legierungen, deren Oxidschichten im Anfangsstadium langsam wachsen und gleichzeitig eine gute Haftung mit der Metalloberfläche eingehen. Dies bedeutet, dass Legierungen, die in diversen technischen Anwendungen durch eine rasche Bildung einer dichten passivierenden Oxidschicht eine hervorragende Oxidationsbeständigkeit aufweisen, nicht auch automatisch eine hohe Funkenerosionsbeständigkeit zeigen.

Erosion von Platin

Der Abtrag von *Platin* wird durch die Bildung und Verdampfung flüchtiger Oxide verursacht. Ein Teil des erodierten Materials wird jedoch wieder an der Elektrodenoberfläche adsorbiert. Das Ausmaß der Wiederanlagerung ist vom Elektrodendurchmesser und Umgebungsdruck abhängig. Beide Abhängigkeiten konnten durch die Modellierung der Wiederanlagerung auf Basis der BROWNSchen Molekularbewegung nachgebildet werden.

Da Platin keine passivierende Oxidschicht bildet, ist die Elektrodenoberfläche der stark oxidierenden Wirkung des Plasmas schutzlos ausgesetzt. Dadurch können nennenswerte Mengen des sonst sehr beständigen Platins oxidiert werden. Die Reaktion mit oxidierenden Ionen konnte unter anderem über den Verlauf der Verschleißkurve in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks nachgewiesen werden. Weiterhin ist sie die einzig plausible Erklärung für die Unabhängigkeit der Erosion von der Elektrodentemperatur, da die Reaktion mit Ionen keine thermische Aktivierung erfordert. Im Gegensatz zu Nickel verliert die Elektrode bereits in der sehr kurzen instationären Bogenphase deutlich an Material. Ein weiterer Abtrag derselben Größenordnung wird durch die Nachentladungsphase verursacht. Dies konnte durch den Einfluss des Elektrodenabstandes bzw. der Zündspannung gezeigt werden. Die Glimmentladung wirkt sich, wie auch bei Nickel, nicht auf die Erosion aus. Hinweise darauf ergeben sich aus dem von der Elektrodentemperatur unabhängigen Verlauf des Verschleißes und der Untersuchung zur Sauerstoffpartialdruckabhängigkeit. Weitere Anzeichen gehen aus der Modellierung der Druckabhängigkeit der Erosion hervor. Diese beruht auf der Annahme, dass ausschließlich die Bogenphase zum Verschleiß beiträgt.

Demnach zeichnen sich solche Materialien durch eine hohe Verschleißfestigkeit aus, die eine hohe Beständigkeit gegen das Abdampfen flüchtiger Oxide (geringe Bildungsgeschwindigkeit, geringer Dampfdruck) aufweisen.

Unterschiede im Erosionsverhalten zwischen Nickel und Platin

Besonders deutlich und anschaulich werden die Unterschiede der Erosionsmechanismen von Nickel und Platin bei der Betrachtung der Abhängigkeit vom Elektrodendurchmesser. Bei *Nickel* nimmt der Verschleiß mit zunehmendem Elektrodendurchmesser zu. Je größer der Elektrodendurchmesser, desto seltener schlägt der Funke an derselben Stelle ein. Folglich verlängert sich die zur Verfügung stehende Oxidationszeit Δt , die Oxidschicht wird dicker und der resultierende Verschleiß nimmt somit zu. *Platin* hingegen zeigt ein dazu entgegengesetztes Verhalten: mit zunehmendem Elektrodendurchmesser nimmt die Erosion ab. Dies kann ebenfalls mit Hilfe des Erosionsmodells von Platin erklärt werden. Je größer der Elektrodendurchmesser ist, desto höher ist die Wahrscheinlichkeit, dass ein flüchtiges Oxidmolekül wieder auf die Oberfläche trifft, wodurch der Verschleiß reduziert wird.

Im technisch relevanten Druckbereich ($p=8-15$ bar [1]) ist der Verschleiß nahezu konstant. Die Unabhängigkeit beruht jedoch auf unterschiedlichen

Gründen. Bei Nickel erreicht die Dauer der Bogenentladung oberhalb 4 bar ein Sättigungsniveau. Bei Platin ist das Verschleißplateau die Folge gegenseitiger Kompensierung einzelner Wirkmechanismen. In beiden Fällen wird die Lebensdauer einer Zündkerze durch die Erhöhung des Drucks nicht beeinflusst.

Die unterschiedlichen Abhängigkeiten des Verschleißes von Nickel und Platin vom Elektrodenabstand und -durchmesser, sowie vom Druck verdeutlicht, dass die Erosion auf zwei unterschiedlichen Mechanismen beruht. Dementsprechend müssen zur Erhöhung der Verschleißbeständigkeit verschiedene Maßnahmen ergriffen werden.

Im Gegensatz zu Nickel, trägt die instationäre Bogenphase bei Platin einen beträchtlichen Anteil zum Elektrodenverschleiß bei. Folglich kann die Erosionsbeständigkeit von Platin erhöht werden, indem die Kapazitäten im Zündsystem reduziert werden. Insbesondere eine Verringerung der Kerzenkapazität vor dem Abbrandwiderstand hätte eine große Auswirkung auf die Verschleißbeständigkeit. Die hierin gespeicherte Ladung weist eine sehr hohe Verschleißeffizienz auf, da sie vollständig in der Expansionsphase des Plasmas nach dem Durchbruch entladen wird und eine Wiederanlagerung erodierten Materials praktisch nicht stattfindet. Eine solche Maßnahme hat jedoch keine Auswirkung auf den Verschleiß von Nickel-Elektroden, da hier die stationäre Bogenphase verschleißbestimmend ist.

Trotz der bei kleinen Elektrodendurchmessern höheren Verschleißbeständigkeit von Nickel ist die Verwendung größerer Durchmesser sinnvoll. Da bei der Herstellung die Kosten von Nickel im Vergleich zu Platin praktisch vernachlässigbar sind, wird eine hohe Lebensdauer von Nickel-Elektroden letztendlich durch den Einsatz eines höheren Materialvolumens erreicht. Die Beständigkeit von Platin steigt hingegen mit zunehmendem Elektrodendurchmesser an. Vor allem im Bereich unterhalb 0,6 mm nimmt der Materialabtrag stark zu. Durch den Einsatz größerer Elektrodendurchmesser kann die Lebensdauer im Verhältnis zum eingesetzten Platinvolumen überproportional gesteigert werden. Beträgt die Lebensdauer einer Zündkerze mit einem Elektrodendurchmesser von 0,8 mm 100.000 km, so werden mit einer 0,4 mm-Elektrode nur etwa 10.000 km erreicht, obwohl die Querschnittsflächen beider Elektroden nur um den Faktor 4 differieren.

Kapitel 5

Erosion von Platin- Verbundwerkstoffen

Metallmatrix-Verbundwerkstoffe (MMC) zeigen in vielen Anwendungsbereichen äußerst günstige Eigenschaften [128], indem sie die positiven Merkmale zweier Materialklassen kombinieren. Ein bekanntes Beispiel sind ODS-Legierungen (*oxide dispersion strengthened*), deren Hochtemperaturfestigkeit durch mechanisches Legieren mit keramischen Partikeln verbessert wird. Dieses Konzept soll nun auf Edelmetallelektroden übertragen werden. In Kapitel 4 wurde die Oxidationsbeständigkeit als derjenige Materialparameter identifiziert, der die Erosionsbeständigkeit von Zündkerzenelektroden maßgeblich beeinflusst. Es liegt demnach nahe, die Oxidationsbeständigkeit zu erhöhen, indem ein Teil des Elektrodenvolumens durch eine oxidationsresistente Zweitphase ersetzt wird. Dafür eignen sich Metalloxide, die bereits in ihrer höchsten Oxidationsstufe vorliegen. Als Elektrodenwerkstoff kommen keramische Materialien aufgrund ihrer geringen elektrischen Leitfähigkeit zwar nicht in Frage, in einem Verbundwerkstoff kann diese Aufgabe jedoch von der metallischen Phase übernommen werden.

Im folgenden Kapitel soll geklärt werden, ob durch den Zusatz von oxidischen Partikeln eine Verbesserung der Erosionsbeständigkeit von Platin erzielt werden kann. Zunächst werden die Herstellung und Charakterisierung von Metall-Matrixverbundwerkstoffen auf Platin-Basis (Pt-MMCs) beschrieben (Abschnitt 5.2). Die Erosionseigenschaften der Materialien werden anhand von Einzelbefunktungs- und Dauerlaufversuchen charakterisiert (Abschnitt 5.3). Aus den beobachteten Erosionsphänomenen wird im Verlauf von Abschnitt 5.4 ein Modell abgeleitet, welches das Verschleißverhalten der Platin-MMCs beschreibt.

5.1. Ansätze in der Literatur

Ähnliche Ansätze werden bereits bei der Entwicklung von erosionsbeständigen Materialien verfolgt. Breite Anwendung findet dieses Konzept bei

Kontaktwerkstoffen auf Silberbasis [129]. Ebenso werden MMCs auf Ir-Basis als Elektrodenmaterialien für Zündkerzen verwendet [64].

Schaltkontakte werden ähnlich wie Zündkerzenelektroden von einer Bogenentladung geschädigt. Der Mechanismus der Kraterbildung läuft analog zum Particle-Ejection-Mechanismus ab. Durch die Zugabe von oxidischen Teilchen (SnO_2 , CdO , etc.) zu reinem Silber wird die Erosionsbeständigkeit erhöht. Elektrische Entladungen verursachen bei Anwesenheit von Partikeln deutlich kleinere und flachere Krater [55, 130, 131]. Der Grund liegt in der Erhöhung der effektiven Viskosität der Schmelze [55], wodurch weniger Material in Form von Tröpfchen aus dem Krater emittiert werden kann. Die Voraussetzung hierfür ist, dass der Schmelzpunkt der Partikel höher als der des Basismaterials ist. Eine weitere Möglichkeit, die Erosionsbeständigkeit zu erhöhen, besteht in der Zugabe von Partikeln, die eine Sublimationstemperatur aufweisen, die unterhalb der Schmelztemperatur des Matrixmaterials liegt. Durch die Sublimation einzelner Partikel, wie z.B. CdO wird der Schmelze Energie entzogen und diese somit gekühlt. Dadurch wird die Menge des geschmolzenen und emittierten Materials reduziert [55, 132].

Zur Erhöhung der Erosionsbeständigkeit von *Elektrodenmaterialien* auf Iridium- und Rutheniumbasis werden Al_2O_3 , MgO , sowie Seltenerdmetalloxide, überwiegend Y_2O_3 und La_2O_3 zugesetzt [133, 134]. Zur Wirksamkeit werden hauptsächlich zwei Theorien diskutiert. Zum einen hemmen die Oxide die Oxidation des Basismetalls [133, 135], zum anderen erschweren sie aufgrund ihres hohen Atomgewichts (im Fall der Seltenerdmetalle) das Sputtern von Elektrodenmaterial [64].

5.2. Probenherstellung- und charakterisierung

5.2.1. Auswahl der Oxide

Die Untersuchungen wurden an Platinverbunden mit vier unterschiedlichen Metalloxiden durchgeführt, die unter dem Hintergrund der in der Literatur diskutierten Wirkungsmechanismen (siehe Abschnitt 5.1) ausgesucht wurden. Drei davon weisen einen hohen Schmelzpunkt auf. Um den Einfluss eines potentiellen Sputtereffekts zu studieren, wurden Metalloxide unterschiedlicher Atomgewichte ausgewählt: Magnesium als leichtes ($M_{\text{Mg}}=24,3$ g/mol), Cer als schweres Element ($M_{\text{Ce}}=140,1$ g/mol) und dazwischen liegend Zirkonium ($M_{\text{Zr}}=91,2$ g/mol). Die Schmelztemperaturen der korrespondierenden Metalloxide liegen im Bereich zwischen 2400°C und 2826°C [136, 137] und somit deutlich oberhalb der Schmelztemperatur von Platin. Das vierte Oxid, SnO_2 , wurde aufgrund seiner Sublimationstemperatur von 1625°C [137] ausgesucht, welche leicht unterhalb der Schmelztemperatur von Platin liegt. Dadurch soll überprüft werden, ob auch bei Platin ein ähnlicher Mechanismus auftritt, wie er bei Ag/CdO beobachtet wird.

5.2.2. Pulveraufbereitung

Die Herstellung der Platin-Metalloxid-Verbundelektroden erfolgte über eine pulvermetallurgische Route. Hierzu wurden chemisch vorlegierte Pulver verwendet, die über einen Sprühpyrolyseprozess hergestellt wurden. Dabei werden Salze der entsprechenden Metallkationen zusammen mit einem Platinsalz in Lösung gebracht und in eine Reaktionskammer versprüht. Die Metalloxidpartikel sind dabei nanodispers (<50 nm) in den entstehenden Pulverpartikeln verteilt. Im Vergleich zu einer mechanisch legierten Pulvermischung kann dadurch eine sehr homogene Verteilung der Metalloxidpartikel in der Platinmatrix erzielt werden [138]. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Verbunde Pt/MgO, Pt/ZrO₂, Pt/CeO₂ und Pt/SnO₂, sowie reines Platin, welches als Referenz dient, hergestellt. Charakteristische Daten der verwendeten Pulver (Klopfichte, mittlere Partikelgröße, BET) sind im Anhang in Tabelle A.2 aufgeführt.

Aufgrund des hohen Platinpreises wurde eine Herstellungsrouten für kleine Ansätze (10 g Pulver, entspricht 0,5 ml) verwendet. Die Pulver wurden hierzu zuerst in Benzylalkohol mit einem Ultraschallgerät (Bandelin™ Sanoplus UW2200) dispergiert. Zuvor wurde der Alkohol mit Ethylcellulose (6,7 vol.%) versetzt, welche als Binder fungiert. Die homogenisierte Suspension wurde anschließend in einem Trockenschrank bei 80°C getrocknet und durch einen 63 µm-Sieb zwangspassiert. Danach wurden die Pulver uniaxial unter einem Druck von 100 MPa zu zylindrischen Proben mit einem Durchmesser von 5-6 mm gepresst (Schenck™, RSA 100). Typische Gründichten lagen bei etwa 60% relativer Dichte.

Die Untersuchungen zum Sinterverhalten wurden in einem Rohrofen (Gero™ HAT-RH 70-300/16) durchgeführt. Zur Entbinderung wurde der Ofen mit einer geringen Heizrate von 60 K/h auf 600°C erhitzt. Danach wurde mit einer Heizrate von 300 K/h unter Vakuum (10^{-3} mbar) bis zur Sintertemperatur fortgefahren. Dadurch sollte vermieden werden, dass während des Verdichtungsprozesses Gas in Poren eingeschlossen wird. Anschließend wurde der Ofen belüftet und die Temperatur 2 Stunden lang gehalten. Zur weiteren Verdichtung wurden die Proben mit einer Druckspannung von 1200 MPa belastet (Fontijne™ TP 400). Um Risse zu vermeiden, wurden zuvor um alle Proben individuell angepasste Stahlumfassungsringe angelegt. Abschließend wurden die Proben in einer zweiten Sinterung nochmals 2 Stunden bei derselben Temperatur ausgelagert.

5.2.3. Sinterverhalten und Gefügecharakterisierung

Gefügeentwicklung nach der ersten Sinterung

Das Sinterverhalten der Platinverbundwerkstoffe wurde im Vergleich zu reinem Platin untersucht. Bild 5.1 stellt die relative Dichte der Proben in Abhängigkeit der Sintertemperatur dar. Die Sinteraktivität von reinem Platin ist am höchsten. Bereits bei 1000°C konnte eine relative Dichte von 95% erreicht werden. Die Aktivitäten der Platinverbundwerkstoffe sind weitaus geringer, wobei Pt/SnO₂ die höchste Verdichtung zeigt. Bei Temperaturen um 1000°C verdichteten sich die

Platinverbunde ausgehend von ihrer Gründichte nur geringfügig. Pt/SnO₂ zeigte bereits bei 1400°C und Pt/MgO bei 1600°C eine relative Dichte von etwa 95%. Bei Pt/ZrO₂ und Pt/CeO₂ waren hierzu über 1700°C notwendig.

Reines Platin zeigt bei 1200°C eine maximale relative Dichte von 98 %. Oberhalb 1200°C fällt die Dichte stark ab. Bei dieser Temperatur bilden sich große Poren mit einer Größe von über 50 µm. Die Platinverbunde zeigen dieses Verhalten allesamt nicht. Die hohe Sinteraktivität des reinen Platinpulvers führt schon unterhalb von 1000°C zu einer geschlossenen Porosität. Dadurch können Reste von Kohlenwasserstoffen (Lösungsmittel, Binder) in den Poren eingeschlossen werden. Bei höheren Temperaturen zersetzen sich diese Reste in gasförmige Produkte, die zu einer Aufblähung der Probe führen. Bei den Platinverbunden wird eine geschlossene Porosität erst bei Temperaturen erreicht, bei der diese Zersetzungs Vorgänge bereits abgeschlossen sind, wodurch der Aufbläheffekt somit nicht auftritt.

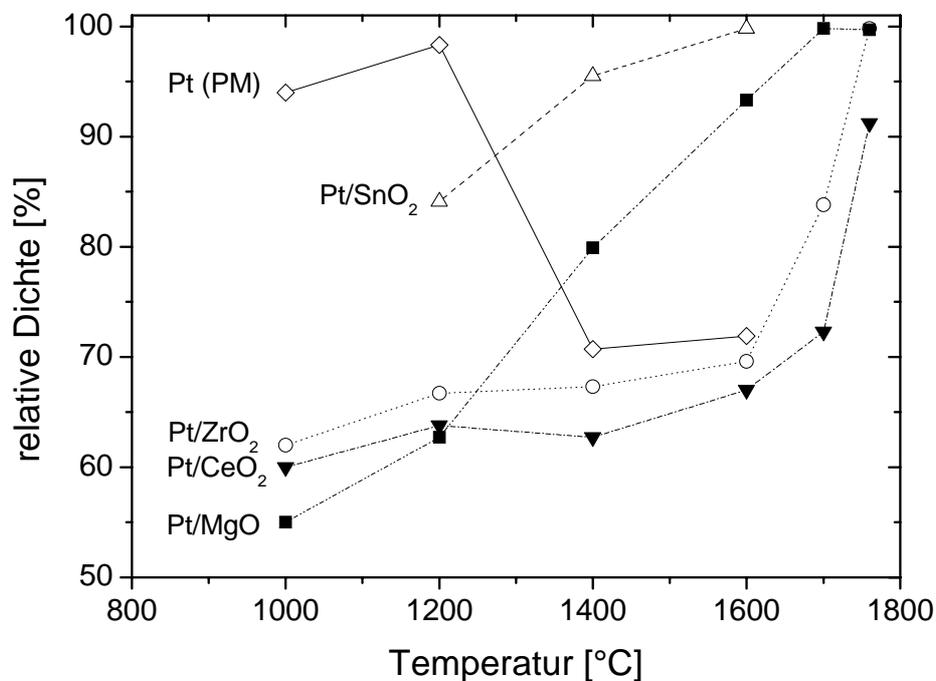


Bild 5.1: Sinterverhalten der Grünkörper: Der erste Sinterschritt führt bei reinem Platin schon bei 1200°C zu einer fast vollständigen Verdichtung. Bei höheren Sintertemperaturen fällt die Dichte allerdings stark ab. Die Sinteraktivität der Platinverbunde ist geringer als die von reinem Platin, wobei die Aktivität von Pt/SnO₂ am besten ist. Bei Temperaturen von 1400°C konnte bereits eine relative Dichte von 95% erreicht werden.

In Bild 5.2 ist exemplarisch die Gefügeentwicklung von Pt/ZrO₂ dargestellt. Bei einer Temperatur von 1200°C bildet sich ein feines Porengerüst aus. Mit zunehmender Temperatur vergrößert die Porenstruktur. Oberhalb 1700°C bildet sich eine geschlossene Porosität aus. Zwischen den Poren sind bereits bei 1600°C kleine ZrO₂-Partikel zu erkennen, die mit höherer Temperatur ebenfalls an Größe gewinnen. Erst bei Temperaturen leicht unterhalb des Schmelzpunktes von Platin findet eine vollständige Verdichtung statt. Im Gefüge sind etwa 5-10 µm große ZrO₂-Partikel in einer dichten Platin-Matrix zu erkennen.

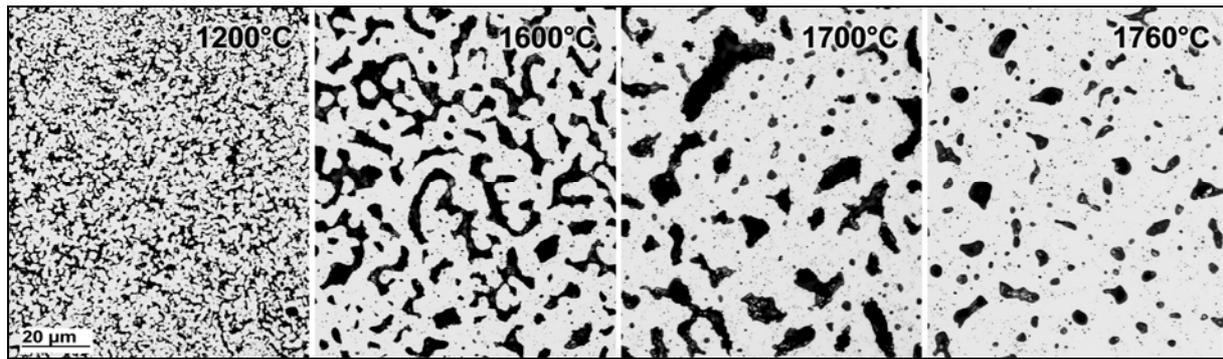


Bild 5.2: Entwicklung der Gefügestruktur von Pt/ZrO₂ nach der ersten Sinterung. Bei 1200°C ist ein feines Porennetzwerk sichtbar. Mit zunehmender Temperatur vergrößert die Porenstruktur. Bei 1760°C ist vollständige Verdichtung erreicht, die Poren sind verschwunden. Unterhalb 1600°C sind lichtmikroskopisch keine ZrO₂-Partikel zu erkennen. Bei 1600°C sind kleine Poren (1-2 µm) zwischen dem Porennetzwerk sichtbar, welche mit steigender Temperatur wachsen. Bei Temperaturen knapp unterhalb des Schmelzpunktes von Platin beträgt die Partikelgröße etwa 5-10 µm.

Gefügeentwicklung nach der zweiten Sinterung

Um neben einer vollständigen Verdichtung kleine Partikelgrößen zu erreichen, wurden die Proben mit einer hohen Presskraft nachverdichtet und einer zweiten Sinterung unterzogen. Dadurch konnten auch bei niedrigen Sintertemperaturen, bei denen die OSTWALD-Reifung der Metalloxidpartikel nicht merklich einsetzt, hohe Dichten erzielt werden. In Bild 5.3 sind die Gefüge der bei 1400°C gesinterten Platinverbunde nach der zweiten Sinterung dargestellt. Die Partikel in Pt/MgO sind im Vergleich zu den anderen Pt/MeO-Verbunden deutlich größer. Trotz der höheren Sinteraktivität von Pt/SnO₂ sind die SnO₂-Partikel kleiner als die MgO-Teilchen. In der Literatur liegen praktisch keine Daten über diese Systeme vor. Es ist jedoch wahrscheinlich, dass dieses Verhalten das Ergebnis unterschiedlicher Grenzflächenenergien ist.

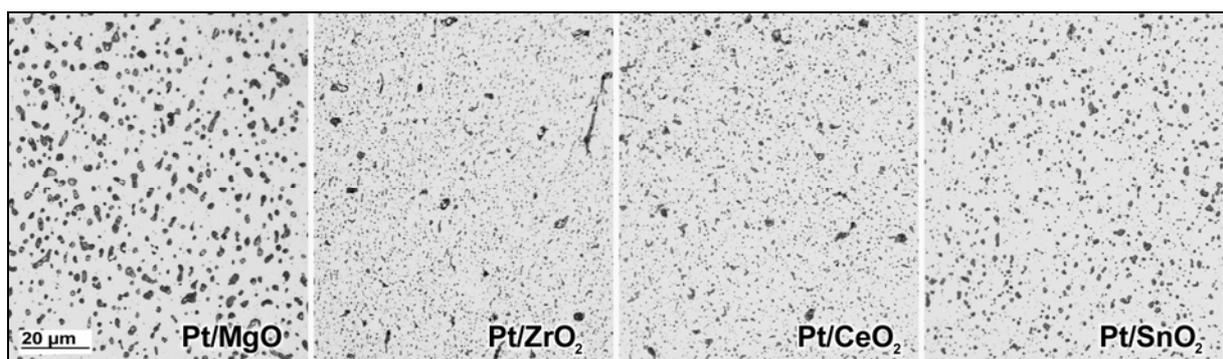


Bild 5.3: Vergleich der Gefüge der Pt/MeO-Verbunde nach der zweiten Sinterung bei 1400°C. Pt/MgO zeigt im Vergleich zu den anderen Verbunden größere Partikel.

Variation der Partikelgrößen und der spezifischen Grenzfläche

Über die Variation der Sintertemperatur und der Auslagerungszeit können innerhalb einer bestimmten Bandbreite beliebige Partikelgrößen und somit auch verschiedene spezifische Grenzflächen eingestellt werden. Beide Werte wurden mittels quantitativer Gefügeanalyse ermittelt. In Bild 5.4 ist die spezifische Grenz-

fläche als Funktion der Sintertemperatur für Pt/MgO und Pt/SnO₂ dargestellt. Zusätzlich sind zu den jeweiligen Grenzflächen die korrespondierenden Partikelgrößen angegeben. Mit zunehmender Temperatur steigt die Partikelgröße an, wodurch die spezifische Grenzfläche zwischen den Partikeln und der Platinmatrix abnimmt. Bei 1600°C wurden die Proben zusätzlich für 8 Stunden ausgelagert. Dabei konnte jedoch nur eine geringfügige Vergrößerung der Partikel erreicht werden.

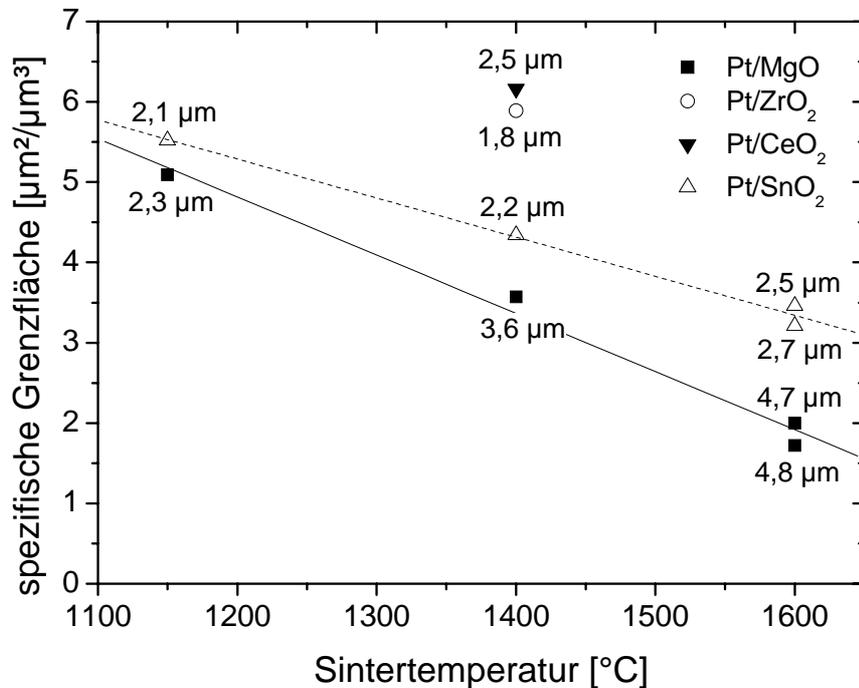


Bild 5.4: Abhängigkeit der spezifischen Grenzfläche der Metalloxidpartikel von der Sintertemperatur. Mit zunehmender Temperatur nimmt die Grenzfläche zwischen den Partikeln und Platin ab, wobei die Partikelgröße zunimmt. Die Werte bei 1400°C wurden aus den Gefügen in Bild 5.3 ermittelt.

5.3. Verschleißcharakterisierung

In den folgenden Abschnitten werden die Ergebnisse der Dauerlaufversuche, der Untersuchungen an Einzelfunkenkratern, sowie der Emissionsspektroskopie an Zündfunken in Abhängigkeit der verschiedenen Platinverbunde dargestellt.

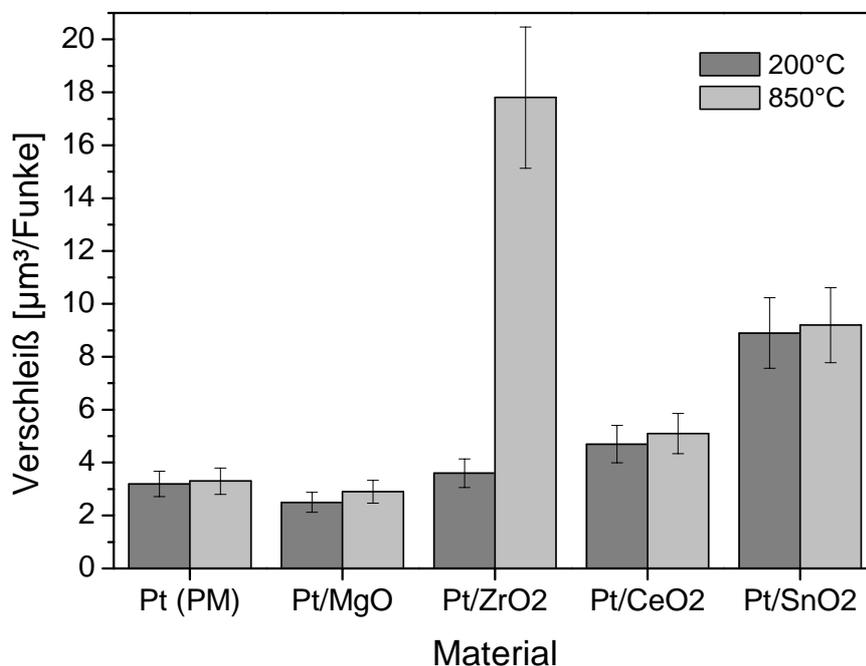
5.3.1. Dauerlaufuntersuchungen

Verschleißmessung

Zur Bewertung der Erosionsbeständigkeit wurden die Platinverbundwerkstoffe zusammen mit einer über dieselbe Route hergestellten Platinprobe einer Dauerlaufprüfung unterzogen. Dabei wurden die Proben in jeweils mehreren Versuchen bei unterschiedlichen Bedingungen etwa 35 Mio. Funken ausgesetzt. Die Mittelwerte der Ergebnisse sind in Tabelle 5.1 sowie in Bild 5.5 dargestellt. Dabei sind zur direkten Vergleichbarkeit Werkstoffverbunde ähnlicher Partikelgrößen gegenübergestellt (siehe auch Abschnitt 5.2.3).

Tabelle 5.1: Ergebnisse der Verschleißmessung nach der Dauerlaufprüfung. Weiterhin sind die Zündspannungswerte aufgeführt. (Pt PM: pulvermetallurgisch hergestelltes Platin)

Material	Partikelgröße D50 [µm]	Verschleiß Luft [µm ³ /Funke]		Verschleiß Stickstoff [µm ³ /Funke]		Zündspannung [kV]
		200°C	850°C	200°C	850°C	
Pt (PM)	-	3,2 ± 0,5	3,3 ± 0,5			13,4 ± 1,2
Pt/MgO	2,3	2,5 ± 0,4	2,9 ± 0,4	Verschleiß unterhalb der Nachweisgrenze		12,7 ± 1,1
Pt/ZrO ₂	2,5	3,6 ± 0,5	17,8 ± 2,7			13,2 ± 1,2
Pt/CeO ₂	1,8	4,7 ± 0,7	5,1 ± 0,8	(<0,1-0,2 µm ³ /Funke)		13,6 ± 1,3
Pt/SnO ₂	2,2	8,9 ± 1,5	9,2 ± 1,4			12,9 ± 1,1

**Bild 5.5** Darstellung der Erosionsbeständigkeit der vier verschiedenen Platinverbundwerkstoffe (Pt/MgO, Pt/ZrO₂, Pt/CeO₂ und Pt/SnO₂) im Vergleich mit pulvermetallurgisch hergestelltem Platin (Pt (PM)). Die Dauerlaufversuche wurden bei einer Elektrodentemperatur von 200°C bzw. 850°C unter 7 bar Luft bei einer Frequenz von 60 Hz durchgeführt.

Probenmorphologie

Analog zu reinen Platin-Elektroden zeigen die Platinverbunde auf ihrer Stirnfläche ebenfalls – je nach Werkstoffkombination unterschiedlich große – Kugeln (Bild 5.6). Insbesondere bei Pt/MgO und Pt/SnO₂ sind diese deutlich ausgeprägt. Kleinere Kugeln sind teilweise mit einer Schicht des jeweilig zulegierten Metalloxids bedeckt. Bei den größeren Kugeln ist eine solche Schicht meist nicht vorhanden.

In Bild 5.7 sind exemplarisch Längsschliffe durch befunkte Elektroden der Verbunde Pt/ZrO₂ und Pt/SnO₂ dargestellt. In beiden Fällen ist deutlich zu sehen, dass die Kugeln frei von Oxiden sind. Aufgrund der Unterschiede in der Dichte und der Oberflächenspannung zwischen den Metalloxidpartikeln und Platin werden

die Partikel in der flüssigen Platinmatrix an die Oberfläche getrieben, wo sie teilweise eine geschlossene Schicht bilden und durch den Funken gegebenenfalls wieder entfernt werden. Die Entfernung dieser Oxidschicht erfolgt vor allem an den größeren Kugeln, die vermehrt von Funken getroffen werden und dadurch eine blanke Platinoberfläche aufweisen (Bild 5.6).

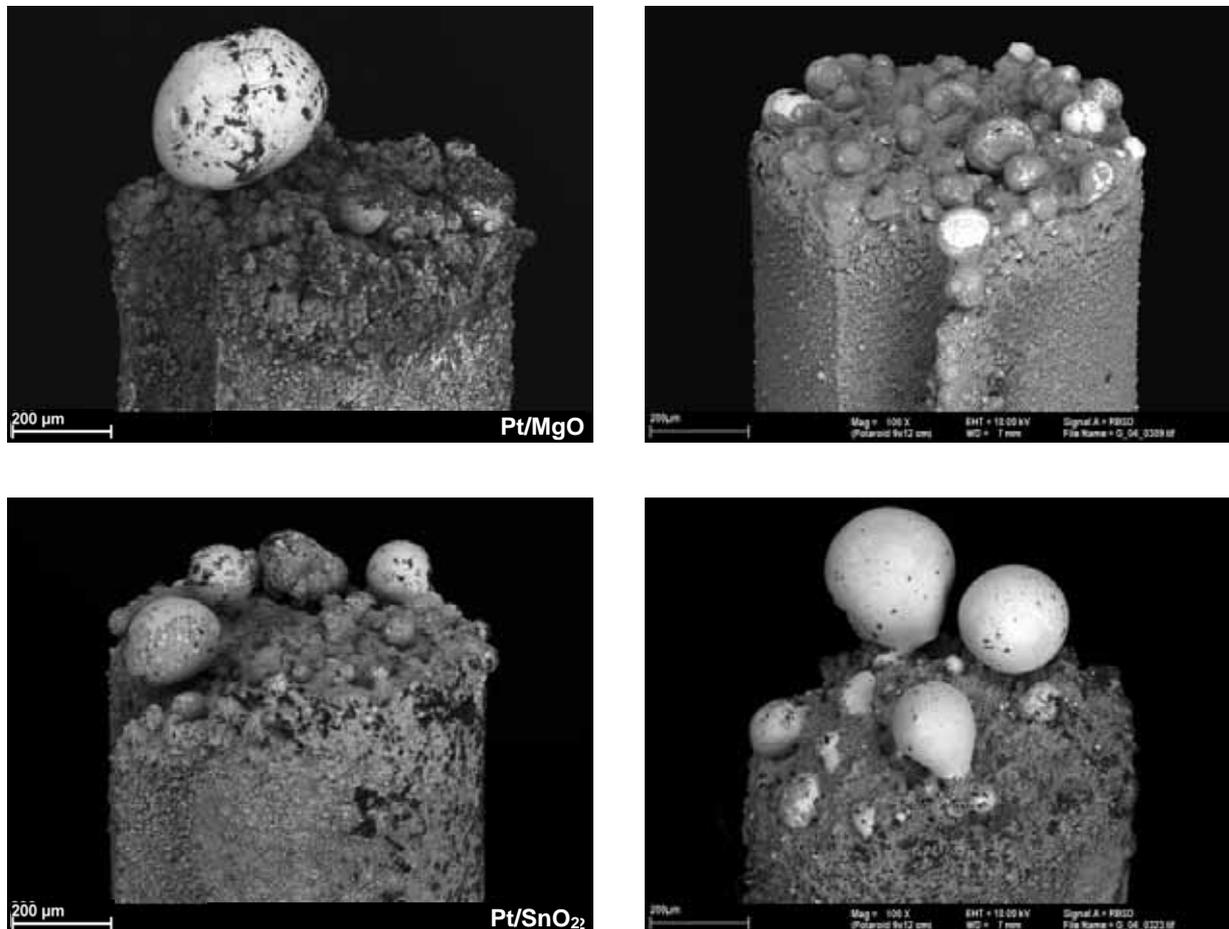


Bild 5.6 Morphologie der bei 850°C unter Luft befunkenen Proben. Auf der befunkenen Stirnfläche der Pt/MgO- und Pt/SnO₂-Proben sind wenige große Schmelzkugeln vorhanden. Pt/CeO₂ und Pt/ZrO₂ hingegen weisen zahlreichere, jedoch kleinere Kugeln auf.

Beim Vergleich der beiden Schlibfbilder in Bild 5.7, insbesondere im Kontaktbereich zwischen einer Kugel und der Elektrode, wird deutlich, dass die Benetzung zwischen Platin und ZrO₂ weitaus besser ist als zwischen Platin und SnO₂. Risse und Poren in der Platinmatrix werden durch ZrO₂ geschlossen, wohingegen SnO₂ diese Fähigkeit nicht zeigt. Ein jeweils ähnliches Verhalten wurde bei Pt/CeO₂ (gute Benetzung) und Pt/MgO (eher schlechte Benetzung) beobachtet.

Im Falle von Pt/ZrO₂ wird die für die Kugelbildung erforderliche Beeinträchtigung des Wärmedurchgangs (vgl. Kapitel 4.7) durch die gute Benetzung in Poren und Rissen verringert. Dadurch kann die über den Funken eingebrachte Energie leichter an das Elektrodenmaterial abgegeben werden, wodurch nur kleine Kugeln gebildet werden können. Die Benetzung zwischen Platin und SnO₂ ist prinzipiell eher gut (vgl. Bild 5.10). Das Metalloxid ist jedoch

spröde, porös und rissig. Der Wärmedurchgang wird, wie auch bei reinem Platin, stark behindert, wodurch die Bildung großer Kugeln möglich ist (vgl. Bild 5.6). Diese Erklärung kann auf Pt/CeO₂ (kleine Kugeln) und Pt/MgO (große Kugeln) übertragen werden. Indirekt können damit auch die, je nach Material unterschiedlich ausgeprägten Bogenphasen, erklärt werden. Die Unterschiede betragen bis zu 15%, bezogen auf die Dauer der Bogenphase bei reinem Platin. Lange Bogenphasen treten bei den Elektroden auf, die große Kugeln bilden. Der Funke trifft bevorzugt immer auf dieselbe Stelle und heizt das Material über den Schmelzpunkt hinaus auf. Bereits heiße Stellen begünstigen die Bedingungen einer Bogenentladung, so dass diese länger aufrecht erhalten werden kann.

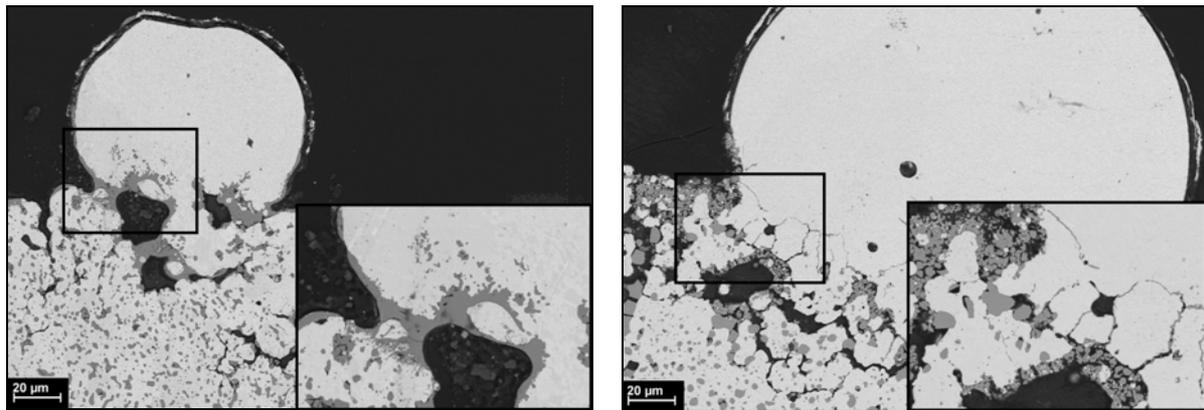


Bild 5.7 Längsschliff durch eine Kugel und Elektrode: Pt/ZrO₂ (links) zeigt eine gute Benetzung zwischen Platin und ZrO₂ während Pt/SnO₂ (rechts) eine poröse und rissige Struktur in der Metalloxidphase zeigt. Die Folge sind unterschiedlich große Kugeln.

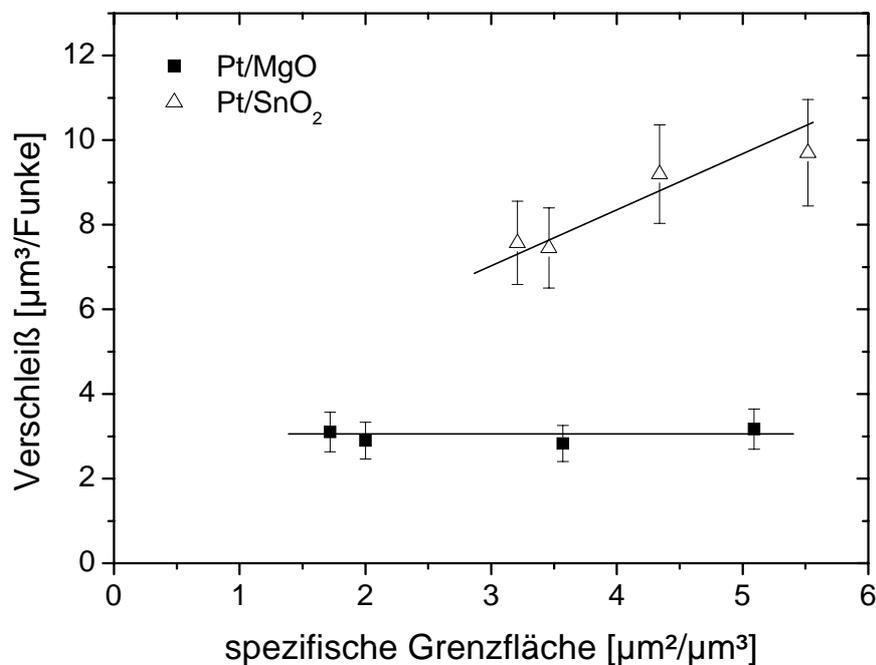


Bild 5.8 Abhängigkeit des Elektrodenverschleißes von Pt/SnO₂ und Pt/MgO von der spezifischen Grenzfläche der Metalloxidpartikel. Während Pt/MgO keine Abhängigkeit zeigt, steigt der Verschleiß von Pt/SnO₂ mit zunehmender Grenzfläche an.

Variation der Partikelgröße und der spezifischen Grenzfläche

Der Einfluss der Partikelgröße auf die Erosionsbeständigkeit wurde an Pt/MgO und Pt/SnO₂ untersucht. Die Partikelgröße hängt direkt mit der spezifischen Grenzfläche zwischen der Platinmatrix und den Metalloxidpartikeln zusammen und ist von der Sintertemperatur abhängig (vgl. Bild 5.4). Hierzu ist in Bild 5.8 die Abhängigkeit des Verschleißes von der Grenzfläche dargestellt. Während Pt/MgO keine Abhängigkeit zeigt, steigt der Verschleiß von Pt/SnO₂ mit zunehmender Grenzfläche der SnO₂-Partikel an.

5.3.2. Einzelbefunkung - Charakterisierung der Krater

Charakterisierung der Krater mit WLI und REM

Neben der Charakterisierung des Elektrodenverschleißes im Dauerlauf wurde die Schädigung einer polierten Materialoberfläche durch einzelne Funken untersucht. Pro Material wurden jeweils 20 Funken sowohl an Luft als auch in Stickstoff erzeugt. Die Funkenkrater wurden über WLI quantifiziert und zusätzlich mittels REM charakterisiert. Pro Variante ist jeweils eine elektronenmikroskopische Aufnahme und ein WLI-Höhenprofil eines typischen Kraters dargestellt (Bild 5.11 - Bild 5.20, nächste Doppelseite). Bei Gegenüberstellung der Aufnahmen erkennt man, dass die Krater an Luft, insbesondere bei Pt/ZrO₂, größer sind als unter Stickstoff. Der Kraterdurchmesser stellt eine geeignete Größe zur Quantifizierung der Schädigung dar. Das Kratervolumen kann aufgrund der flachen Kraterstruktur nur mit einem großen Fehler behaftet angegeben werden, so dass auf eine Darstellung verzichtet wurde. Die Kraterdurchmesser sind in Bild 5.9 gegenübergestellt.

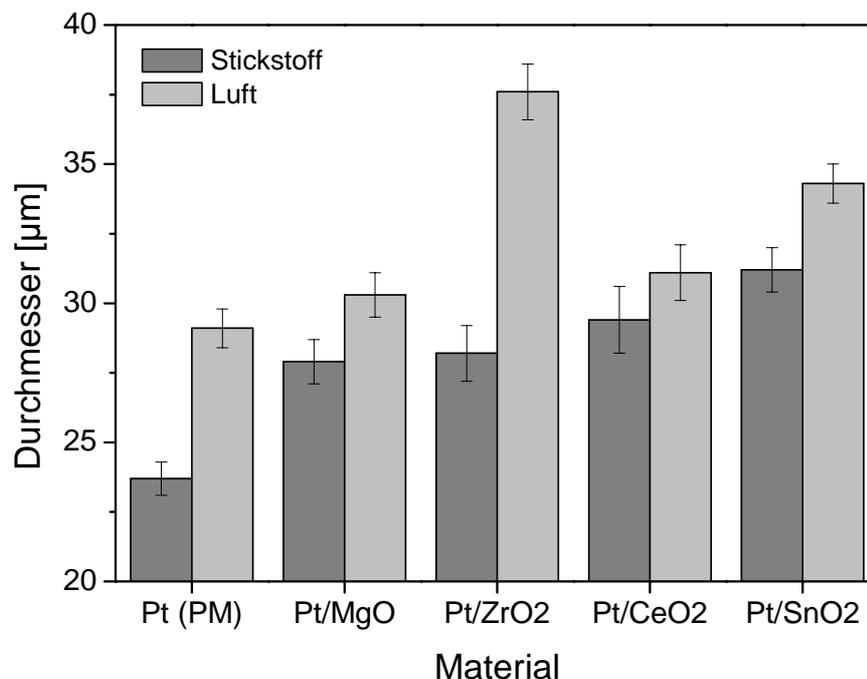


Bild 5.9 Durchmesser der Krater, welche durch einzelne Funken auf der Krateroberfläche in den verschiedenen Materialien entstanden sind. Die Krater sind bei 25°C, 7 bar in Luft bzw. unter Stickstoffatmosphäre entstanden.

Bestimmung der Rauigkeit über die ISO-Flatness

Auffallend ist, dass die Krater in Pt/MgO gegenüber den anderen Materialien deutlich tiefer und rauer sind. Eine Möglichkeit, diese Rauigkeit zu quantifizieren, ist die Messung der *ISO-Flatness* [139], welche die Abweichung von einer perfekt flachen Oberfläche angibt. In Tabelle 5.2 sind die Rauigkeitswerte der unter Stickstoff und Luft erzeugten Krater dargestellt.

Tabelle 5.2: *ISO-Flatness*, der bei 25°C, 7 bar in Luft bzw. unter Stickstoff erzeugten Krater in µm.

	Pt (PM)	Pt/MgO	Pt/ZrO ₂	Pt/CeO ₂	Pt/SnO ₂
Luft	1,51	3,29	1,74	1,24	2,03
Stickstoff	1,27	3,25	1,97	1,38	2,11

Charakterisierung eines Kraters in Pt/SnO₂ mit dem FIB

In Bild 5.10 ist ein FIB-Schnitt durch den Krater aus Bild 5.15 dargestellt. Die SnO₂-Partikel sind auch nach dem Funkeneinschlag sowohl an als auch unterhalb der Krateroberfläche vorhanden. Eine Sublimation der Partikel hat nicht stattgefunden. Die Probe ist in diesem Bereich sehr feinkörnig (~1 µm). Eine Abgrenzung zwischen festem und aufgeschmolzenem Material kann nicht beobachtet werden und lässt somit keine Rückschlüsse auf die Tiefe des Schmelzesees zu. Die Beschaffenheit der Kontaktfläche zwischen Platin und SnO₂ lässt auf eine gute Benetzung schließen.

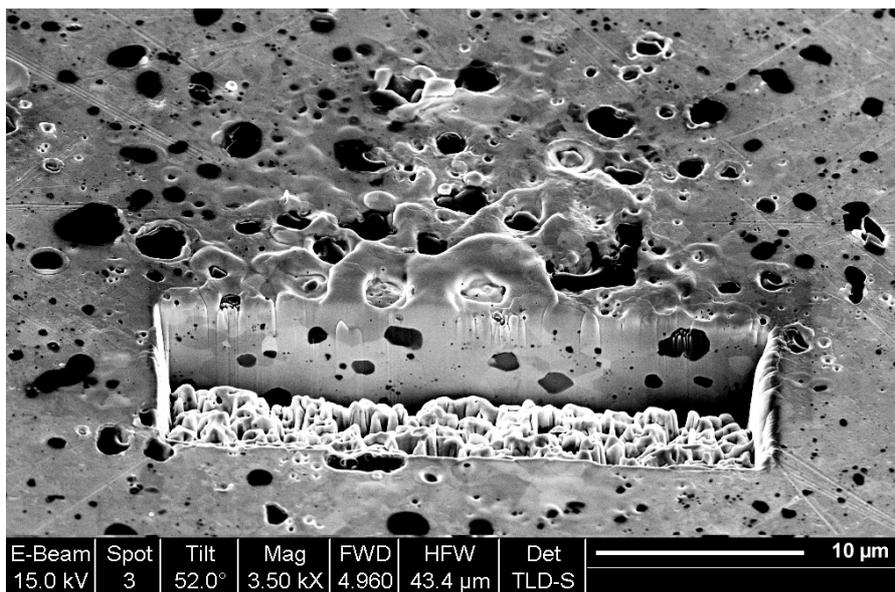


Bild 5.10: Schnitt durch einen Krater in Pt/SnO₂ mittels FIB. Die SnO₂-Partikel sind auch nach dem Funkeneinschlag im Kraterbereich vorhanden. Es findet keine Sublimation der Partikel statt, wie sie bei Kontaktwerkstoffen auf Ag/CdO-Basis festzustellen ist.

Bild 5.11 Krater in Pt an Luft: WLI-Höhenprofil (links) und REM-Aufnahme (rechts)

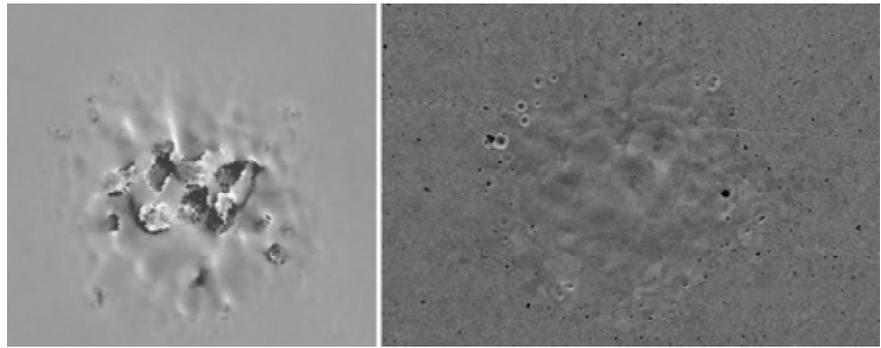


Bild 5.12 Krater in Pt/MgO an Luft: WLI-Höhenprofil (links) und REM-Aufnahme (rechts)

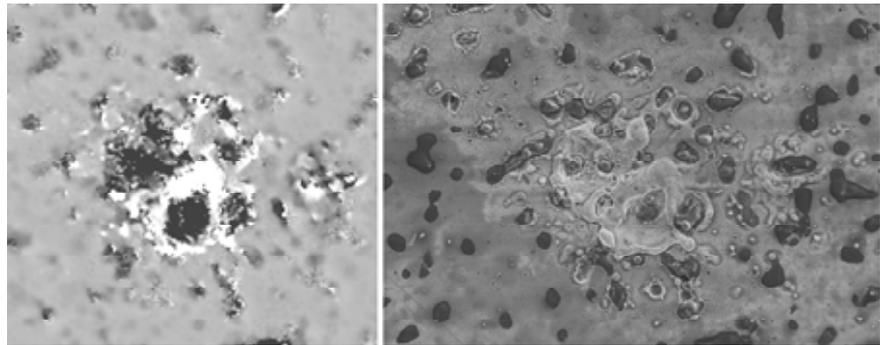


Bild 5.13 Krater in Pt/ZrO₂ an Luft: WLI-Höhenprofil (links) und REM-Aufnahme (rechts)

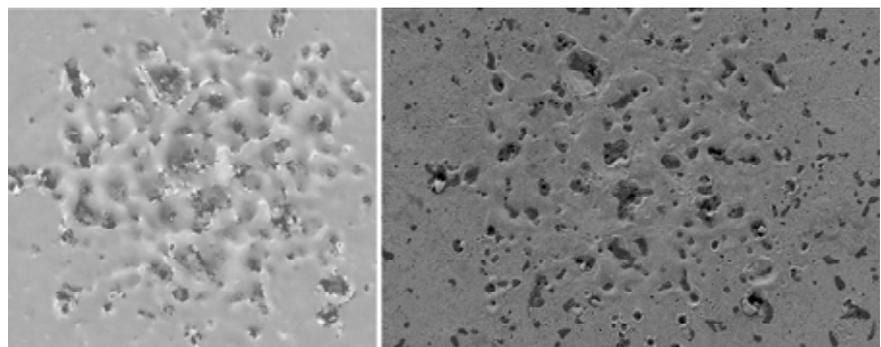


Bild 5.14 Krater in Pt/CeO₂ an Luft: WLI-Höhenprofil (links) und REM-Aufnahme (rechts)

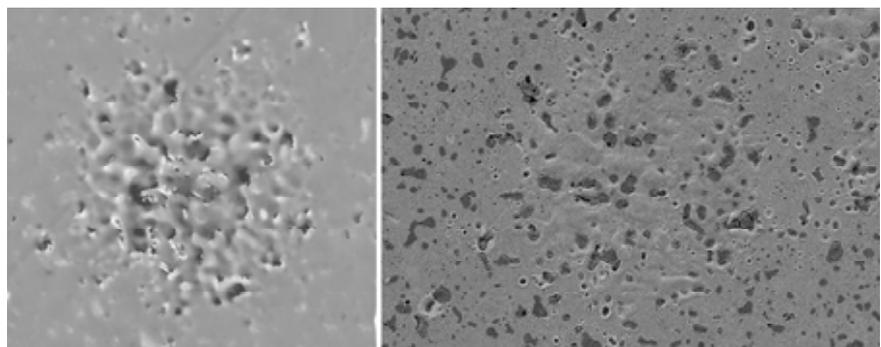
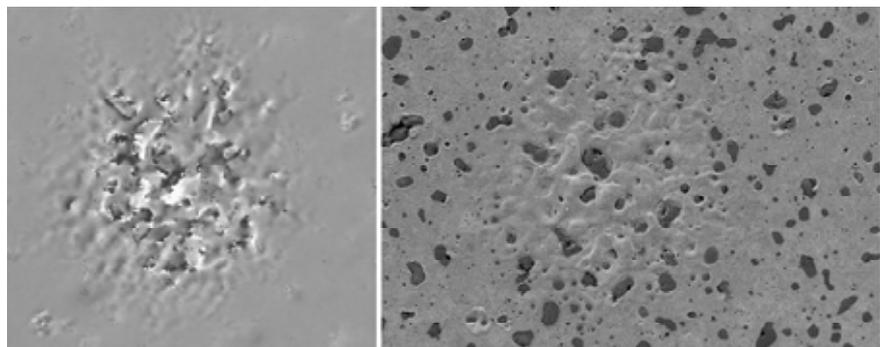


Bild 5.15 Krater in Pt/SnO₂ an Luft: WLI-Höhenprofil (links) und REM-Aufnahme (rechts)



-0,5 µm  +0,5 µm

10 µm 

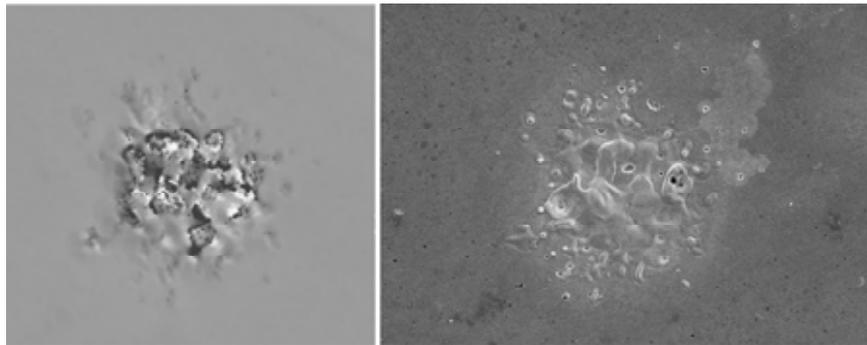


Bild 5.16 Krater in Pt unter Stickstoff: WLI-Höhenprofil (links) und REM-Aufnahme (rechts)

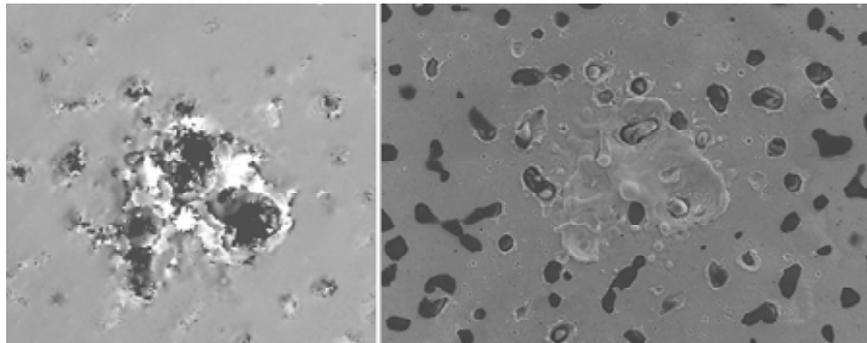


Bild 5.17 Krater in Pt/MgO unter Stickstoff: WLI-Höhenprofil (links) und REM-Aufnahme (rechts)

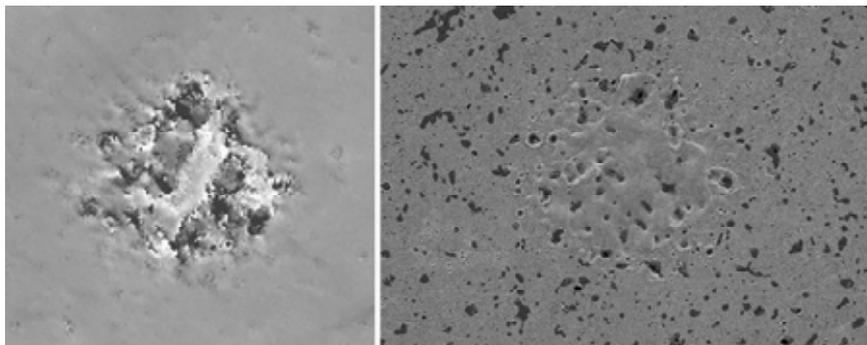


Bild 5.18 Krater in Pt/ZrO₂ unter Stickstoff: WLI-Höhenprofil (links) und REM-Aufnahme (rechts)

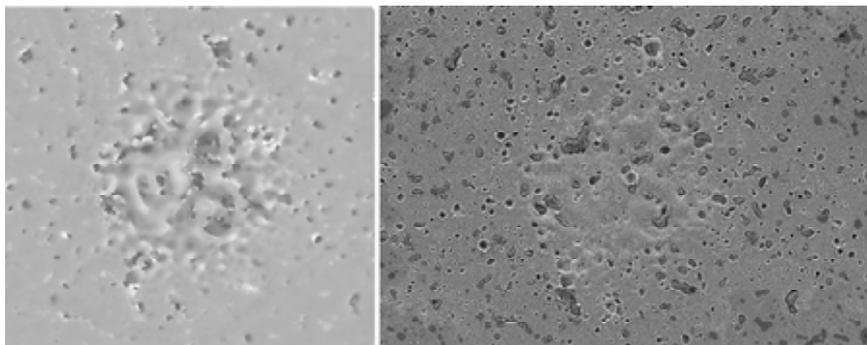


Bild 5.19 Krater in Pt/CeO₂ unter Stickstoff: WLI-Höhenprofil (links) und REM-Aufnahme (rechts)

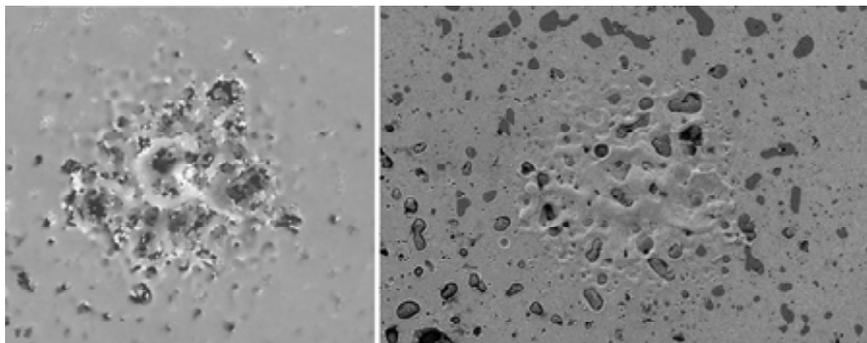


Bild 5.20 Krater in Pt/SnO₂ unter Stickstoff: WLI-Höhenprofil (links) und REM-Aufnahme (rechts)

-0,5 µm  +0,5 µm

10 µm 

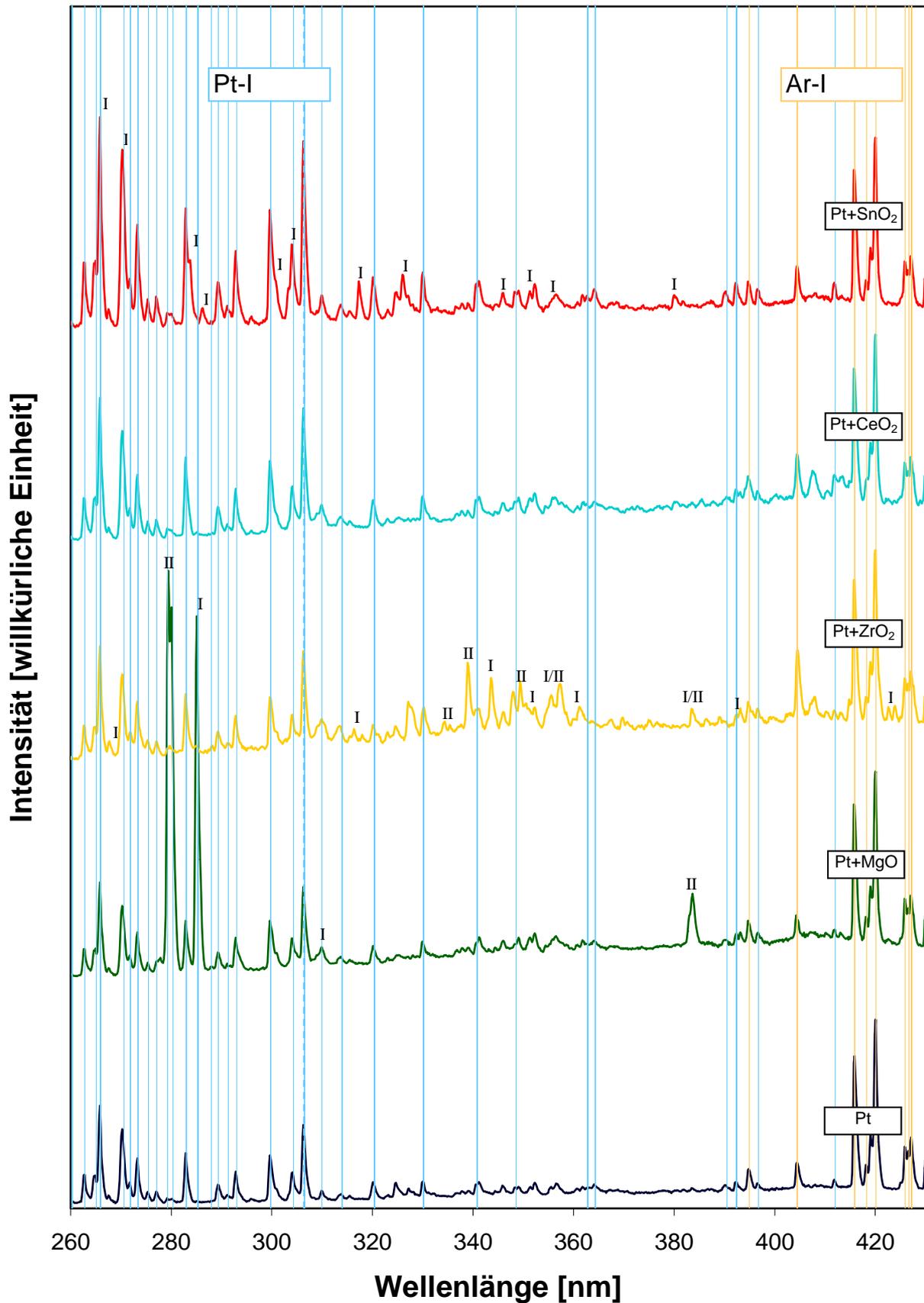


Bild 5.21: Vergleich der Emissionsspektren der verschiedenen Platinverbundwerkstoffe im Bereich zwischen 260 und 430 nm. Die Spektren wurden bei 7 bar, 60 Hz und Raumtemperatur in einer Ar/0,4% O₂-Atmosphäre aufgenommen, über 15.000 Funken gemittelt und auf die (420 nm)-Ar-I-Linie normiert.

5.3.3. Emissionsspektroskopie

Die bereits in Kapitel 4.1 beschriebene Methode der Emissionsspektroskopie wurde benutzt, um zusätzliche Hinweise über das Erosionsverhalten der Platinverbundwerkstoffe zu erhalten und um ein weiteres Einsatzgebiet der Methode aufzuzeigen (Bild 5.21).

Die Messungen wurden im Wellenlängenbereich zwischen 260 und 430 nm durchgeführt. Zur Spektroskopie wurde das Licht des kompletten Funkens im Elektrodenzwischenraum analysiert. Da die Funken statistisch in die Kathode eintreffen und somit je nach Funkenlage unterschiedlich viel Licht vom Spektrometer registriert wird, streut die Gesamtfunkenintensität relativ stark. Um diesem Effekt Rechnung zu tragen, wurden alle Messungen auf die Intensität der Ar I-Linie bei 420 nm bezogen. Sämtliche Untersuchungen wurden sowohl unter reinem Argon als auch unter Argon mit 0,4 vol.% Sauerstoff durchgeführt. Da das Intensitätssignal bei höheren Elektrodentemperaturen instabil war, wurden ausschließlich Messungen bei niedrigen Temperaturen durchgeführt.

Da die Intensität einer Grundzustandslinie hauptsächlich von der Teilchendichte abhängt, kann durch die Messung der Intensität eines solchen Elektronenübergangs direkt eine Aussage über die Konzentration der betreffenden Spezies im Plasma getroffen werden. Die Grundzustandslinien von Platin liegen bei 293, 300, 306 und 315 nm.

Emissionsspektroskopie unter reinem Argon

Bild 5.22 zeigt exemplarisch für Pt/SnO₂ den zeitlichen Verlauf der Intensität der Grundzustandslinie von Platin bei 306 nm relativ zur Intensität der Ar I-Linie. Die Intensitätssignale wurden über 300 Funken gemittelt. Im Gegensatz zu den Messungen an reinem Platin konnte bei allen Platinverbundwerkstoffen zu Beginn der Befunkung eine deutliche Lichtemission von Platinatomen festgestellt werden. Innerhalb weniger Minuten fällt dieses Signal jedoch auf ein kaum noch messbares Niveau ab. Dies bedeutet, dass zu Beginn der Befunkung die Platinkonzentration im Plasma und folglich auch die Erosion relativ hoch ist und dann unmittelbar stark abfällt.

Emissionsspektroskopie unter Argon mit 0,4 vol.% Sauerstoff

Ähnlich wie unter Argon fällt auch unter Ar/0,4% O₂ das Intensitätssignal zu Beginn der Befunkung ab. Der Abfall ist jedoch bei weitem nicht so stark ausgeprägt wie unter reinem Argon. Nach etwa zehn Minuten stabilisierte sich die Intensität. Die Messungen wurden jeweils nach einer Stunde durchgeführt. In Bild 5.21 sind die über 15.000 Funken gemittelten Emissionsspektren der Platinwerkstoffe einander gegenübergestellt, wobei die Spektren jeweils auf die Intensität der Ar I-Linie normiert wurden. Die römischen Ziffern im Spektrum markieren Übergänge der jeweiligen metallischen Komponente des Oxids, wobei ‚I‘ Elektronenübergänge in Atomen und ‚II‘ in einwertigen Ionen kennzeichnet. Obwohl durch eine einfache Intensitätsmessung keine absoluten Platinkon-

zentrationen im Plasma angegeben werden können, ist es über den Vergleich der Intensitäten der Grundzustandslinien, z.B. der Linie bei 306 nm, möglich, eine Aussage über die Konzentrationen relativ zueinander zu treffen. Die 306 nm-Linie ist in Bild 5.21 gestrichelt eingezeichnet. Dabei ist auf einen Blick zu erkennen, dass die Platinkonzentration im Plasma in folgender Reihenfolge zunimmt: Pt, Pt/MgO, Pt/ZrO₂, Pt/CeO₂, Pt/SnO₂.

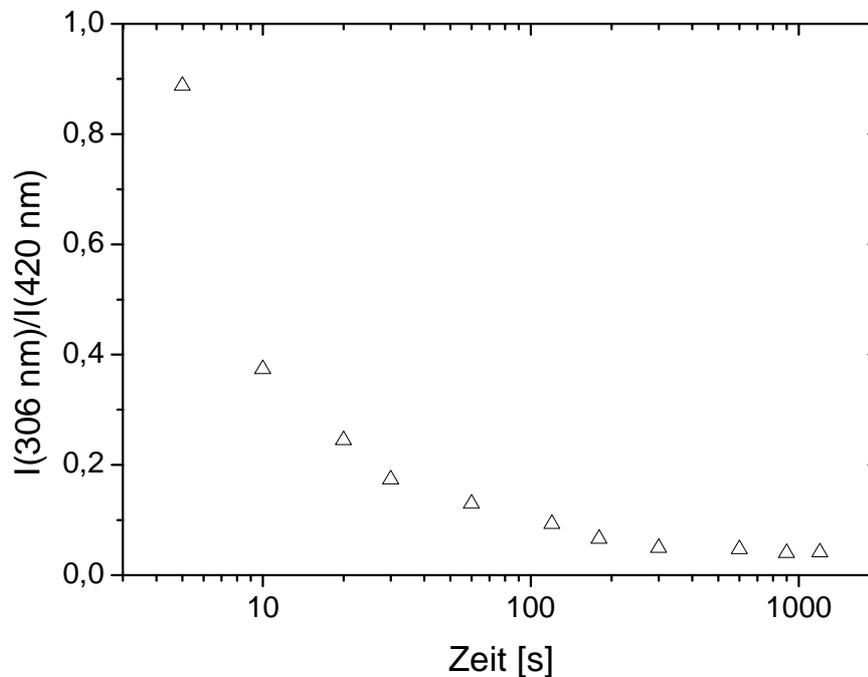


Bild 5.22: Zeitlicher Verlauf der Intensität der Grundzustandslinie von Pt bei 306 nm bezogen auf die Intensität der Ar I-Linie bei 420 nm. Die Messungen wurden unter reinem Argon mit einer Pt/SnO₂-Probe durchgeführt, deren Stirnfläche angeschliffen wurde.

5.3.4. Analyse der Elektrodenoberfläche mit XPS

Im Folgenden wird die Stabilität der Metalloxidpartikel unter der Einwirkung eines Zündfunken untersucht. Hierzu wurden die Oberflächen einer Probe im gesinterten Ausgangszustand und einer befunkten Elektrode mittels XPS analysiert (Bild 5.23). Die Messungen wurden exemplarisch an Pt/SnO₂ durchgeführt, da die Oxidationsneigung von Zinn und die Stabilität von SnO₂ im Vergleich zu den anderen Platinverbindungen am geringsten sind. Die befunkte Probe wurde etwa zwei Mio. Funkenentladungen bei etwa 200°C unter Stickstoff ausgesetzt, in Stickstoff abgekühlt und unmittelbar analysiert.

Im *Ausgangszustand* befindet sich an der Oberfläche neben Platin ausschließlich SnO₂. Die Probe wurde zusätzlich acht Minuten mit einem Argon-Ionenstrahl (1 keV) gesputtert, was ungefähr einem Materialabtrag von 20 nm entspricht. Dadurch ergab sich keine Veränderung der Oberflächenzusammensetzung. Damit kann ausgeschlossen werden, dass SnO₂ durch den Ionenstrahl reduziert wird. Durch die Sputterbehandlung wurden offensichtlich Sauerstoffleerstellen induziert, wodurch Zinn nicht mehr so stark an die Sauerstoffatome gebunden ist und sich der Peak folglich zu niedrigeren Bindungsenergien verschiebt.

An der Oberfläche der *befunkten Probe* liegen sowohl metallisches Zinn als auch SnO_2 vor. Nach der Sputterbehandlung mit Argon verschwindet der SnO_2 -Peak. Dies bedeutet, dass die SnO_2 -Partikel in der Platinmatrix durch die Befunkung vollständig zu metallischem Zinn reduziert werden. An der Oberfläche bildet sich in der Zeit zwischen Befunkung und Analyse eine dünne SnO_2 -Schicht. Die dünne Schicht ist auch die Ursache, dass der SnO_2 -Peak zu geringeren Bindungsenergien verschoben ist: Das metallische Zinn diffundiert teilweise in die Platinmatrix und bildet dort eine Platin-Zinn-Legierung. Hierauf deutet die Verschiebung des Zinn-Peaks in Bezug auf die erwartete Lage für reines metallisches Zinn [140].

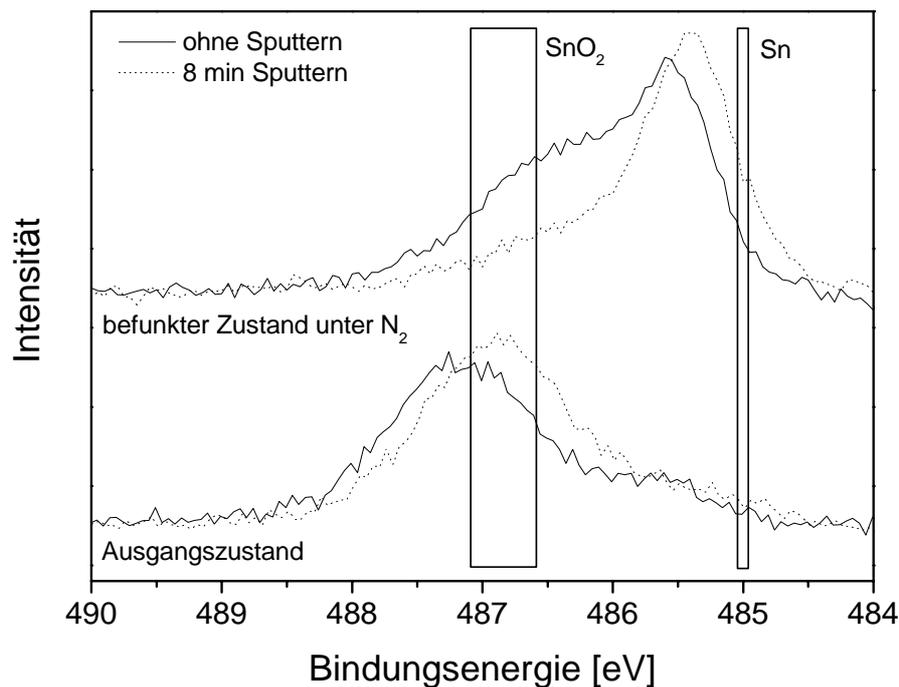


Bild 5.23: Energiespektrum der XPS-Messung. Es sind die Messungen einer unbefunkten und einer in Stickstoff befunken Elektrodenoberfläche jeweils mit und ohne Sputtern dargestellt. Die Sputterbehandlung mit Argon-Ionen ermöglicht, Informationen aus tiefer gelegenen Oberflächenbereichen zu erhalten. Im Diagramm sind Bereiche angegeben, in denen die Literaturdaten [140] der entsprechenden Materialien liegen.

5.4. Diskussion – Ableitung eines Erosionsmodells

Im Mittelpunkt der folgenden Abschnitte soll die Ableitung eines Modells stehen, welches das gezeigte Verschleißverhalten der verschiedenen Werkstoffe beschreibt. Zu Beginn werden die in der Literatur dargestellten Ansätze und mögliche Einflüsse auf die Erosion bewertet. Anschließend werden die in den vorherigen Abschnitten gezeigten Ergebnisse und die sich daraus ergebenden Hinweise auf den Erosionsmechanismus diskutiert. Im Laufe der Diskussion wird dabei ein Erosionsmodell abgeleitet, wobei auch die für eine hohe Verschleißbeständigkeit notwendige Eigenschaft der Metalloxide herausgearbeitet wird.

5.4.1. Ausschluss verschiedener Ansätze

Das Modell von NISHIO et al. [64], wie es bei Iridium- und Rutheniumverbunden diskutiert wird, kann zur Erklärung des Wirkmechanismus von oxidischen Partikeln ausgeschlossen werden. Demzufolge würde ein Oxid mit hohem Atomgewicht die Erosionsbeständigkeit begünstigen, indem die Sputterrate durch die große Masse des Targetatoms verringert wird. Demnach müsste Pt/CeO₂ das beste und Pt/MgO das schlechteste Erosionsverhalten aufweisen. Ein Blick auf das Verschleißdiagramm in Bild 5.5 widerlegt diese These jedoch klar: Pt/MgO weist trotz des geringsten Atomgewichts, die beste Erosionsbeständigkeit auf.

Eine Wirkweise der SnO₂-Partikel, wie sie von CdO-Teilchen in einer Silbermatrix bei den Silberkontaktwerkstoffen gezeigt wird, konnte nicht nachgewiesen werden. Es konnten keine Hinweise auf eine Sublimation der SnO₂-Partikel gefunden werden. Auch nach Befunkung sind im Krater (Bild 5.10, Bild 5.15) ebenso viele SnO₂-Partikel vorhanden.

Gemäß den Untersuchungen in Kapitel 4.2, hätte eine kleinere Zündspannung, bedingt durch die niedrigere Austrittsarbeit der Oxide, einen geringeren Verschleiß zur Folge. Ein Einfluss der Oxidpartikel auf die Zündspannung konnte jedoch nicht festgestellt werden und kann somit bei der Erklärung der unterschiedlichen Erosionsraten der Verbunde vernachlässigt werden. Die Unabhängigkeit des Zündspannungsbedarfs bestätigt, dass der Durchbruch nach dem Streamermodell [10, 11] erfolgt. Unterschiede in der Austrittsarbeit der Oxide könnten sich möglicherweise bei kleinen Drücken auf den Durchbruch auswirken, wenn dieser nach dem Generationenmechanismus erfolgt.

Die Morphologie der Elektrodenoberfläche wird durch das jeweilige Metalloxid deutlich beeinflusst. Die Tendenz zur Kugelbildung steht jedoch nicht im Zusammenhang mit den Erosionseigenschaften. Sowohl Pt/MgO als auch Pt/SnO₂ bilden zwar beide große Kugeln, zeigen allerdings große Unterschiede in der Erosionsbeständigkeit. Auch die Tendenz längerer Bogenphasen bei Anwesenheit großer Kugeln kann die Verschleißunterschiede nicht erklären. Die Dauer der Bogenphase beeinflusst dennoch die Erosion (Kapitel 4.4), so dass Elektroden, die zur Kugelbildung neigen, einen geringfügig höheren Materialabtrag erfahren.

5.4.2. Kraterdurchmesser

Die Kraterdurchmesser der Einzelbefunkung sind sowohl von der Gasatmosphäre als auch vom Elektrodenmaterial abhängig (siehe Bild 5.9). Um dieses Verhalten erklären zu können, werden zunächst mögliche Einflüsse diskutiert, die den Kraterdurchmesser beeinflussen.

Vorweg soll jedoch festgehalten werden, dass der Einfluss thermischer Materialeigenschaften auszuschließen ist, da der Hauptbestandteil bei allen Proben Platin ist. Zudem unterscheidet sich die Wärmeleitfähigkeit der Platinmatrix (71 W/m·K [136]) nicht signifikant von der der Oxide (z.B. MgO: 40-60 W/m·K [137], SnO₂: 98 W/m·K [141]).

Darstellung möglicher Einflüsse auf den Kraterdurchmesser

Die maßgebliche Größe, die den Durchmesser des Funkenfußpunkts bzw. des Kraters bestimmt, ist der Funkenstrom [29]. Dieser wird von der Spule vorgegeben. Jeder Funke benötigt demnach unabhängig von der Atmosphäre und vom Material eine bestimmte Anzahl an Ladungsträgern, um den Funkenstrom tragen zu können. Dies bedeutet, dass die Kathode eine ausreichende Anzahl an Elektronen bereitstellen muss, um die für den Ionenstrom erforderliche Zahl an Ionen (durch Stöße mit neutralen Atomen) zu erzeugen. Die Elektronen werden durch thermische Emission aus der Oberfläche ausgelöst. Da die Temperatur im Kathodenspot mit abnehmendem Kraterdurchmesser zunimmt, kontrahiert der Fußpunkt solange, bis die Temperatur für eine ausreichende Emission erreicht ist (vgl. Kapitel 2.1.3.2).

Ein größerer Kraterdurchmesser kann demzufolge dann realisiert werden, wenn entweder der Emissions- oder der Ionisierungsprozess effektiver abläuft. Dabei kann die Ausbeute des Emissionsprozesses durch eine *Senkung der Austrittsarbeit* des Elektrodenmaterials gesteigert werden, wohingegen die Effizienz des Ionisierungsprozesses durch eine *Erniedrigung der Ionisierungsenergie* erhöht werden kann. Letzteres hat zur Folge, dass für eine erfolgreiche Ionisierung weniger Energie von den Elektronen auf die Atome übertragen werden muss. Da die Energieverteilung der Elektronen als konstant angenommen werden kann, bringen mehr Elektronen die erforderliche Mindestenergie zur Ionisierung mit, so dass effektiv weniger Elektronen erzeugt werden müssen. In beiden Fällen ist eine geringere Temperatur im Kathodenspot erforderlich, so dass der Kathodenspot weniger stark kontrahiert.

Ansätze zur Erklärung der unterschiedlichen Kraterdurchmesser

Die *Austrittsarbeit* des Elektrodenmaterials kann z.B. über Zweitphasen mit geringerer Austrittsarbeit gesenkt werden (Oxidpartikel), wohingegen die *Ionisierungsenergie* über die Gaszusammensetzung herabgesetzt werden kann.

Der erste Mechanismus scheint zunächst plausibler. Die *Austrittsarbeiten* der Metalloxide sind im Vergleich zu Platin (5,7-6,3 eV [142]) durchweg geringer. Demnach müssten jedoch CeO_2 (2,5 eV [142]) und MgO (3,5 eV [142]) einen größeren Kraterdurchmesser zeigen als SnO_2 (4,3 eV [143]). Dies ist aber nicht der Fall (vgl. Bild 5.9). Daher ist ein solcher Einfluss zu vernachlässigen.

Demnach können die unterschiedlichen Kraterdurchmesser nur eine Folge unterschiedlicher *Ionisierungsenergien* sein. Über die im Vergleich zu Stickstoff (14,5 eV [118]) niedrigere Ionisierungsenergie von Sauerstoff (13,6 eV [118]) können die größeren Krater unter Luft zwar tendenziell erklärt werden, der geringe Unterschied zwischen beiden Energien dürfte jedoch nur für einen Teil des Anstieges verantwortlich sein. Es liegt demnach nahe, dass ein weiterer Prozess zur Senkung der Ionisierungsenergie beiträgt.

Einfluss der Atmosphäre auf den Kraterdurchmesser

Hierzu betrachte man die atmosphärenbedingten Unterschiede der Kraterdurchmesser in reinem Platin. Die Rolle der Oxidation bei der Funkenerosion wurde in dieser Arbeit bereits umfassend diskutiert. Bei der Präsenz von Sauerstoff werden im Kraterbereich flüchtige Platinoxide gebildet, die im Funken teilweise wieder zu atomarem Platin und Sauerstoff zersetzt werden. Die Existenz von Platinatomen im Funkenplasma konnte über die Emissionsspektroskopie direkt nachgewiesen werden (Kapitel 4.1). Die im Vergleich zu Stickstoff und Sauerstoff niedrigere Ionisierungsenergie von Platin (9,0 eV [118]) führt – den obigen Ausführungen zufolge – zu einer deutlichen Zunahme des Kraterdurchmessers. Dies erklärt die großen Unterschiede in beiden Atmosphären. Daraus folgt, je höher die *Platinkonzentration* im Funkenplasma, desto geringer ist die mittlere Ionisierungsenergie und desto größer ist der realisierbare *Kraterdurchmesser*.

Einfluss der Oxide auf den Kraterdurchmesser

Schwierigkeiten ergeben sich zunächst auch bei der Erklärung der unterschiedlichen Kraterdurchmesser in den einzelnen Materialien z.B. zwischen Platin und Pt/MgO. Da die Kraterdurchmesser beider Materialien selbst unter identischen Atmosphären (Luft sowie Stickstoff) verschieden sind, kann der Einfluss der unterschiedlichen Ionisierungsenergien von Stickstoff und Sauerstoff in diesem Fall sogar ausgeschlossen werden. Unter der Annahme die Platinkonzentration sei die den Kraterdurchmesser maßgeblich bestimmende Größe, können die unterschiedlichen Durchmesser der Pt/MeO-Verbunde auf unterschiedliche Platinkonzentrationen, bedingt durch die jeweiligen Oxide, zurückgeführt werden. Dies bedeutet, dass die Metalloxide die *Oxidation* des Platins, entsprechend ihres Charakters, mehr oder weniger stark *unterstützen*.

Korrelation der Kraterdurchmesser mit dem Verschleiß im Dauerlauf

Der Vergleich von Bild 5.5 mit Bild 5.9 zeigt, dass die Kraterdurchmesser der Einzelbefunktungsversuche mit den Verschleißwerten des Dauerlaufes korrelieren. In beiden Fällen weicht auch das Verhalten von Pt/ZrO₂ gegenüber den anderen Proben ab: Während der Verschleiß im Dauerlauf stark temperaturabhängig ist, sind die Kraterdurchmesser an Luft deutlich größer als unter Stickstoff. Pt/ZrO₂ nimmt offensichtlich eine Sonderstellung ein. Eine ausführliche Diskussion erfolgt an späterer Stelle (siehe Abschnitt 5.4.7).

Der in dieser Arbeit vorgestellte Erosionsmechanismus von Platin (Kapitel 4.1) besagt, dass der Verschleiß durch die Bildung und Verdampfung flüchtiger Oxide verursacht wird. Demnach ist die Konzentration dieser Oxide im Plasma ein Maß für den Verschleiß. Aus der Korrelation des im Dauerlauf verursachten Verschleißes mit den Kraterdurchmessern kann demzufolge abgeleitet werden, dass auch eine Korrelation zwischen den *Kraterdurchmessern* und der *Platinkonzentration* besteht. Dies bestätigt die Vermutung, dass die Erhöhung des Kraterdurchmessers durch eine höhere Platinkonzentration im Funkenplasma und die daraus resultierende geringere mittlere Ionisierungsenergie hervorgerufen wird.

Modellvorstellung: Abspaltung von Sauerstoff von den Metalloxiden

Die Frage ist nun, wie die Metalloxide, die Oxidation von Platin beeinflussen und somit unterschiedliche Platinkonzentrationen im Plasma hervorrufen können. Hierzu betrachte man nochmals den Unterschied der Kraterdurchmesser unter *Stickstoff* zwischen Platin und den Platinverbunden. Die bisherige Vorstellung geht davon aus, dass hierzu unterschiedliche Platinkonzentrationen im Plasma notwendig sind. Die setzt – der Emissionsspektroskopie an reinem Platin zufolge – allerdings die Existenz von Sauerstoff im System voraus, was in einer reinen Stickstoffatmosphäre aber nicht gegeben ist. Eine Quelle für Sauerstoff stellen jedoch die Metalloxide dar, wo dieser in gebundener Form vorliegt. Die höheren Kraterdurchmesser in den Platinverbunden könnten somit eine Folge der *Abspaltung von Sauerstoff* von den Metalloxiden sein.

Fazit

Über das Modell der Sauerstoffabspaltung können die unterschiedlichen Kraterdurchmesser der Platinverbunde, sowohl unter *Stickstoff* als auch an Luft erklärt werden. Demnach spaltet sich Sauerstoff abhängig vom *Charakter* des Oxids mehr oder weniger gut ab, was zu unterschiedlichen Platinkonzentrationen und folglich zu unterschiedlichen Kraterdurchmessern führt. Weiterhin lässt sich der größere atmosphärenbedingte Unterschied der Kraterdurchmesser bei Platin im Vergleich zu Pt/MgO erklären. Bei Pt/MgO sind aufgrund des zusätzlichen Angebots an Sauerstoff auch unter *Stickstoff* größere Kraterdurchmesser realisierbar, der Unterschied zu den Durchmessern an Luft ist somit im Vergleich zu reinem Platin geringer.

5.4.3. Emissionsspektroskopie

Wie gezeigt, ist die Emission von Platin bei 7 bar an die Präsenz von Sauerstoff geknüpft. Unter *Argon* findet bei Anwesenheit von Metalloxiden zu Beginn der Befunkung dennoch eine Emission von Platin statt (Bild 5.22). Dies deutet darauf hin, dass der notwendige Sauerstoff aus den Metalloxiden stammt, der zusammen mit Platin flüchtige Oxide bildet. Dadurch wird die Hypothese der Sauerstoffabspaltung aus dem vorherigen Abschnitt bestätigt. Die Emission und demzufolge die Platinkonzentration nehmen im zeitlichen Verlauf deutlich ab, da die Konzentration an Sauerstoff in den Metalloxiden kontinuierlich abnimmt.

Unter *Ar/0,4% O₂* laufen dieselben Prozesse wie unter reinem Argon ab. Im Dauerlauf wird die reduzierte Oberfläche der Metalloxidpartikel durch den in der umgebenden Atmosphäre enthaltenen Sauerstoff jedoch ständig wieder oxidiert, sprich regeneriert. Somit wird von den Partikeln laufend Sauerstoff direkt an das benachbarte Platin abgegeben, wodurch die Oxidation im Funkenfußpunkt verstärkt wird. Die Emission ist dabei umso intensiver, je leichter Sauerstoff aus den Metalloxiden an die Platinmatrix abgegeben wird (siehe Bild 5.21). Die an den einzelnen Platinverbunden gemessenen relativen Platinkonzentrationen korrelieren sehr gut mit den tatsächlichen Erosionswerten des Dauerlaufs. Dadurch wird auch

die aus den Kraterdurchmessern abgeleitete Korrelation der Kratergröße mit der Platinkonzentration (vgl. Abschnitt 5.4.2) direkt bestätigt. Außerdem kann festgehalten werden, dass die über die Emissionsspektroskopie ermittelte Platinkonzentration ein Maß für die Erosion darstellt und die Methode somit geeignet ist, die Erosion von Platinwerkstoffen semiquantitativ zu beschreiben.

5.4.4. Benetzungsverhalten

Die unterschiedliche Rauheit der Krater in den Platinverbunden (vgl. Bild 5.11-Bild 5.20) lässt auf einen Einfluss des Benetzungsverhaltens zwischen der Platinmatrix und den Metalloxidpartikeln schließen. Im Folgenden soll das Benetzungsverhalten genauer erörtert werden.

Benetzung ist die Fähigkeit eines Festkörpers eine Grenzfläche mit einer Flüssigkeit zu bilden [144, 145]. Die Triebkraft zur Bildung einer Grenzfläche wird durch die Adhäsionsarbeit W_a beschrieben. Sie stellt ein Maß für die Wechselwirkung zwischen einem Festkörper und einer flüssigen Phase, d.h. zwischen den Metalloxiden und der Platinschmelze dar [146]:

$$W_a = \sigma_{Pt} + \sigma_{MeO} - \sigma_{Pt-MeO} \quad (5.1)$$

wobei σ_{Pt} und σ_{MeO} die Oberflächenspannungen von Platin und der Metalloxide sind, sowie σ_{Pt-MeO} die Grenzflächenspannung zwischen Platin und Metalloxid ist.

Die experimentelle Bestimmung der Benetzung eines Metalloxid durch flüssiges Platin ist experimentell, aufgrund der dafür notwendigen hohen Temperaturen, nur mit äußerst großem Aufwand möglich. Aus diesem Grund wird die Benetzungsfähigkeit der Metalloxide über ein theoretisches Modell abgeschätzt.

Beschreibung des Benetzungsverhaltens nach dem Modell von LI

LI [147] schlug ein Modell vor, welches allgemein die Adhäsion über den Elektronentransfer an einer Metall/Metalloxid-Grenzfläche beschreibt. Dieses soll im Folgenden auf die Platin/Metalloxid-Grenzfläche angewendet werden.

Entsprechend den Betrachtungen von WEYL [148] befinden sich an der Oberfläche eines Metalloxids Sauerstoff-Anionen (siehe Bild 5.24). Am absoluten Nullpunkt gehen diese mit der Platinoberfläche eine rein physikalische Wechselwirkung über VAN-DER-WAALS-Kräfte ein. Im Metalloxid können bei höheren Temperaturen Elektronen durch thermische Anregung vom gefüllten Valenzband (VB) ins Leitungsband (LB) angehoben werden, wodurch im Valenzband Löcher und im Leitungsband freie Elektronen entstehen. In den meisten Fällen wird bei Metalloxiden das Valenzband von den Sauerstoff-Anionen gebildet, während das Leitungsband von den elektronischen Zuständen der Metallkationen bereitgestellt wird. Durch den Übergang eines Elektrons wird demnach negative Ladung von den Sauerstoff-Anionen auf die Metallkationen übertragen und in beiden Fällen die Ladung der Ionen abschwächen. Daraus resultiert eine Schwächung der elektrostatischen Wechselwirkung und somit eine

Schwächung der Metall-Sauerstoff-Bindung. Gelangt die Metalloxydoberfläche jedoch in Kontakt mit Platin, so können die thermisch gebildeten Löcher im Valenzband durch freie Elektronen des Platins wieder aufgefüllt werden. Hierdurch entstehen an der Metalloxydoberfläche Platinkationen, die mit den negativ geladenen Sauerstoff-Anionen in Wechselwirkung treten und die Struktur des Metalloxyds vervollständigen. Dies bedeutet, dass die Metall-Sauerstoff-Bindung durch Kontakt mit Platin stabilisiert wird.

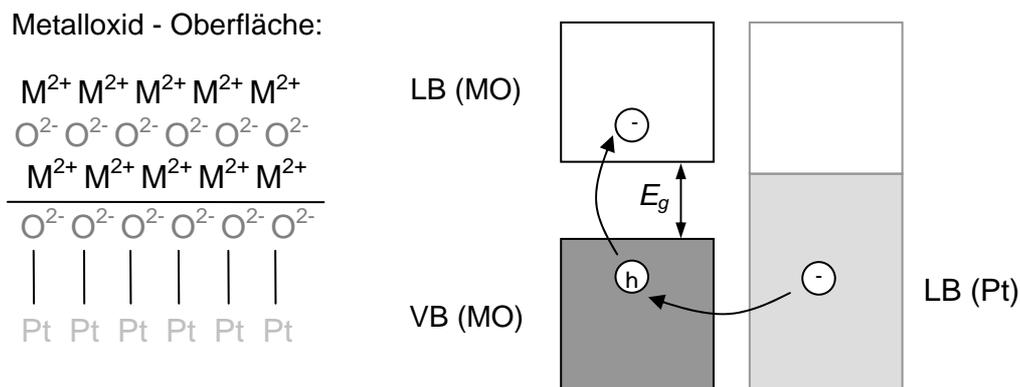


Bild 5.24: Schematische Darstellung des Modells von Li [147] zur Erklärung der Adhäsion an der Platin/Metalloxyd-Grenzfläche. Je größer die Wechselwirkung zwischen Platin und Metalloxyd (MO), desto besser ist die Benetzung. Die Wechselwirkung hängt davon ab, wie viele Elektronen vom Platin auf das Metalloxyd übergehen. (LB: Leitungsband, VB: Valenzband, E_g : Bandlückenenergie)

Das Ausmaß des Elektronenübergangs an der Grenzfläche hängt von der Elektronendichte von Platin und von der Konzentration der Löcher im Valenzband des Metalloxyds ab. Da die Elektronendichte von Platin über die Temperatur näherungsweise als konstant betrachtet werden darf, hängt die Stärke der Wechselwirkung zwischen Platin und Metalloxyd nur von der Löcherkonzentration c_b ab. Diese ist in einem idealen, fehlerfreien Kristall, in welchem die Anzahl der Löcher im Valenzband gleich der Anzahl der Elektronen im Leitungsband entspricht, von der Bandlückenenergie E_g wie folgt abhängig:

$$c_b = c_0 \cdot e^{-\frac{E_g}{2kT}} \quad (5.2)$$

wobei c_0 eine Konstante ist.

Bei konstanter Temperatur hängt die Wechselwirkung der Platin/Metalloxyd-Grenzfläche demnach nur von der Energiedifferenz der Bandlücke ab. Je kleiner die Bandlückenenergie ist, desto höher ist die Löcherkonzentration im Valenzband und desto stärker ist der Elektronentransfer an der Grenzfläche. Folglich hängt die *Benetzung* direkt von der *Bandlückenenergie* ab.

Korrelation der Rauheit der Krater mit der Bandlückenenergie

Die bereits zu Beginn erwähnten unterschiedlichen Rauheiten der Krater in den Platinverbunden müssten, wenn es sich um einen Einfluss der Benetzungs-

eigenschaften handelt, mit den Bandlückenenergien korrelieren. Hierzu ist in Bild 5.25 die ISO-Flatness der Krater unter Stickstoff gegen die Bandlückenenergie aufgetragen. Die Streuung der Literaturwerte der Bandlückenenergie [149] ist sehr groß. Deshalb wurden die – nach Einschätzung von STREHLOW und COOK [149] – zuverlässigsten Daten herangezogen. Bei der Interpretation der Daten muss berücksichtigt werden, dass das Benetzungsverhalten durch grenzflächenaktive Elemente stark beeinflusst werden kann.

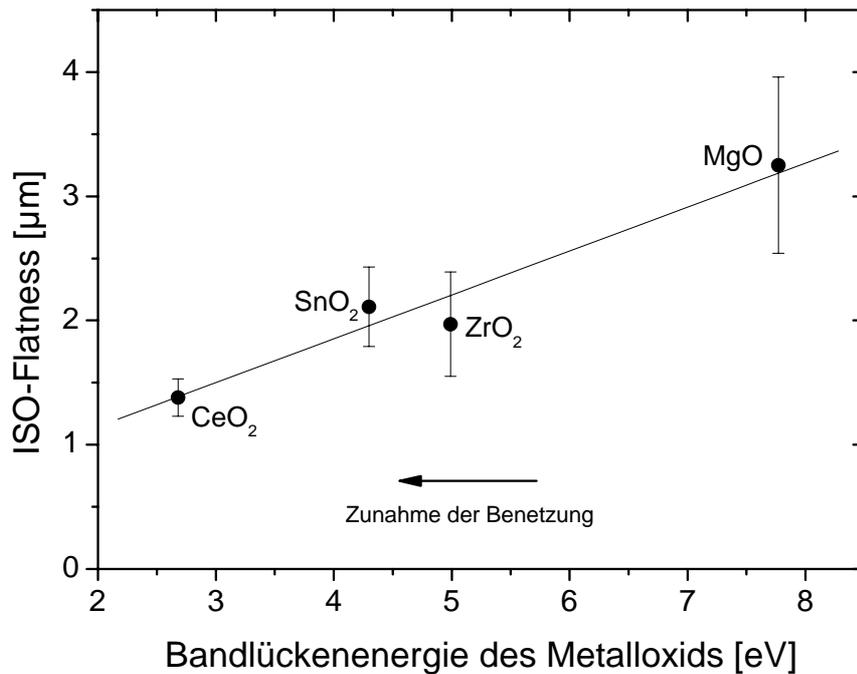


Bild 5.25: Darstellung der ISO-Flatness der unter Stickstoff in den verschiedenen Platinverbunden erzeugten Krater gegen die Bandlückenenergie. Die lineare Abhängigkeit zeigt, dass die Rauheit der Krater eine Folge der zunehmenden Benetzung zwischen Platin und den Metalloxiden ist. Die Benetzung kann über die Bandlückenenergie der Metalloxide ausgedrückt werden, wobei gilt: Je geringer die Bandlückenenergie, desto besser die Benetzung.

Fazit

Die Korrelation der ISO-Flatness mit der Bandlückenenergie zeigt, dass die Kraterform, bzw. deren Rauheit maßgeblich durch die Benetzungseigenschaften der Metalloxide bestimmt wird. Um eine Analogie zu den Untersuchungen von LASAGNI et al. [52] herzustellen, könnte man auch sagen, dass die Viskosität der Platinschmelze von den Benetzungseigenschaften beeinflusst wird. Daraus leitet sich ab, dass die Viskosität mit zunehmender Benetzung der Metalloxidpartikel durch die Platinschmelze ansteigt und dadurch flachere Kraterstrukturen entstehen. Die Korrelation zeigt aber auch, dass die Vorgänge an der Grenzfläche zwischen Platin und den Metalloxidpartikeln entsprechend den Vorstellungen des Modells von LI [147] beschrieben werden und auf dieser Grundlage somit weitere Aussagen abgeleitet werden können.

5.4.5. Die Rolle der Bildungsenthalpie

Ausgehend von der Modellvorstellung von LI [147] kann abgeleitet werden, dass sich als Folge der Wechselwirkung zwischen Platin und den Sauerstoffatomen des Metalloxids und dem damit verbundenen Elektronentransfer eine Platin-Sauerstoff-Bindung ausbildet. Der Übergang eines Elektrons vom Leitungsband des Platins ins Valenzband des Sauerstoffs ist chemisch betrachtet eine Oxidation des Platins. Zur Bildung des für die Erosion notwendigen Platinoxids muss demnach nur noch die Metall-Sauerstoff-Bindung des Metalloxids aufgebrochen werden. Der Abspaltungsvorgang wird durch folgende Reaktionsgleichung beschrieben:



$$\Delta G_R = \Delta G_{B, \text{PtO}_x} - \Delta G_{B, \text{MeO}_y} \quad (5.4)$$

wobei ΔG_R die freie Reaktionsenthalpie und $\Delta G_{B, \text{PtO}_x}$ bzw. $\Delta G_{B, \text{MeO}_y}$ die freie Bildungsenthalpie des Platin- bzw. des Metalloxids ist.

Die freie Reaktionsenthalpie hängt nach Gleichung (5.4) von der freien Bildungsenthalpie des Metalloxids ab. Je weniger negativ die freie Bildungsenthalpie ist, desto weiter liegt das Gleichgewicht auf der Seite des Platinoxids und desto mehr Platinoxid kann demnach abdampfen. Trägt dieser Prozess maßgeblich zum Verschleiß bei, so muss eine Korrelation zwischen der freien Bildungsenthalpie des Metalloxids und des Funkenverschleißes bestehen.

Korrelation der Erosion mit der freien Bildungsenthalpie der Metalloxide

Diese Korrelation besteht tatsächlich (Bild 5.26), wenn auch, wegen des abweichenden Verhaltens von Pt/ZrO₂, nur für Elektrodentemperaturen von 200°C. Dies bestätigt die bisher abgeleitete Vorstellung des Erosionsmechanismus. Demnach wird oberflächennaher Sauerstoff von den Metalloxiden abgespalten und reagiert mit der Platinmatrix unter Bildung flüchtiger Platinoxide. Die Reaktionsprodukte tragen zusätzlich zur Oxidation der Platinmatrix bei und unterstützen somit die Oxidation. Je geringer die freie negative Bildungsenthalpie der Metalloxide, desto leichter kann die Sauerstoffabspaltung ablaufen und desto höher ist der resultierende Verschleißbeitrag. Zusätzlich unterstützt eine Erhöhung der Temperatur die Spaltung der Metall-Sauerstoff-Bindung. Nach Gleichung (5.2) steigt die Konzentration der Löcher im Valenzband mit zunehmender Temperatur an. Dies führt zu einer weiteren Schwächung der Metall-Sauerstoff-Bindung und folglich zu einer zusätzlichen Stärkung der Platin-Sauerstoff-Bindung. Der Temperatureffekt wird durch die Temperaturabhängigkeit der Bandlückenenergie noch weiter verstärkt.

Auch hier handelt es sich, wie bei der direkten Oxidation des Platins, um eine Gleichgewichtsreaktion, an der flüchtige Reaktionsprodukte beteiligt sind. Da diese laufend aus dem Gleichgewicht entfernt werden und das System bestrebt ist, den

Gleichgewichtszustand aufrecht zu erhalten, werden kontinuierlich flüchtige Oxide nachgebildet. Die Geschwindigkeit der Reaktion ist von der Abdampfung der Platinoxide abhängig. Die Reaktion kann somit trotz positiver Reaktionsenthalpie in beträchtlichem Maße ablaufen.

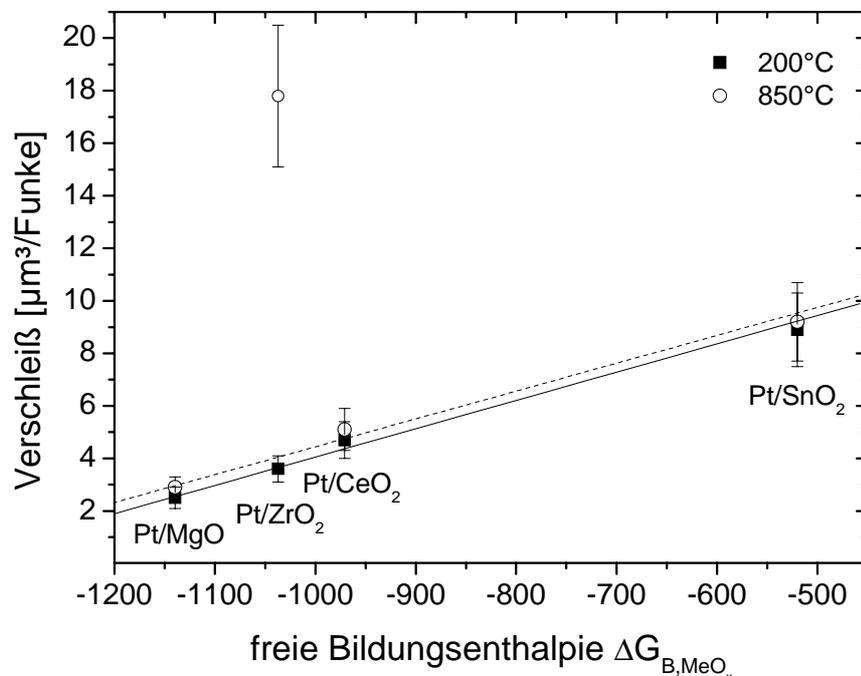


Bild 5.26: Verschleiß als Funktion der freien Bildungsenthalpie [137]. Der Verschleiß der bei 200°C befunkenen Proben ist proportional zur freien Bildungsenthalpie der Oxide unter Standardbedingungen. Bei 850°C ist der Verschleiß von Pt/ZrO₂ wesentlich höher, was nahe legt, dass hier ein weiterer Mechanismus zum Verschleiß beiträgt (siehe Abschnitt 5.4.7).

Der Vollständigkeit halber soll noch erwähnt werden, dass auch die Kraterdurchmesser unter Stickstoff und die Intensitäten der Grundzustandslinien mit der freien Bildungsenthalpie korrelieren. Hierbei wird die Verflechtung der einzelnen Größen deutlich und das vorgestellte Erosionsmodell, die Abspaltung von Sauerstoff, in seiner Aussagekraft bestätigt.

5.4.6. Spaltung der Metall-Sauerstoff-Bindung

Die XPS-Messungen an einer unter Stickstoff befunkenen Pt/SnO₂-Oberfläche zeigen, dass Sauerstoff von den Metalloxidpartikeln abgespalten wird, d.h. dass die SnO₂-Partikel reduziert werden. Der Zersetzungsdruck von SnO₂ liegt bei einer Elektroden temperatur von 200°C bei etwa 10⁻⁵⁴ bar. Dies bedeutet, dass die Zersetzungsreaktion unter diesen Bedingungen, unabhängig von der umgebenden Atmosphäre, nicht abläuft. SnO₂ ist unter technisch hochreinem Stickstoff (99,999%, $p(O_2)=3 \cdot 10^{-6}$ bar) bei Temperaturen bis zu 1600°C stabil. Dennoch findet eine solche Reaktion statt. Es liegt somit nahe, dass die für eine Reduktion des Zinnoxids notwendigen Bedingungen ausschließlich durch den Funken herbeigeführt werden. Der zusätzliche durch die Abspaltung von Sauerstoff

hervorgerufene Verschleißbeitrag entsteht demnach direkt in der Funkeninflusszone. Ein Beitrag der Elektrodenfläche kann deshalb ausgeschlossen werden. Dies erklärt auch die Unabhängigkeit des Elektrodenverschleißes von Pt/SnO₂ von der Temperatur.

Im Gleichgewicht wird ein Metalloxid dann zersetzt, wenn der Zersetzungsdruck größer als der Sauerstoffpartialdruck ist. Der Funke bewirkt in erster Linie eine lokale Temperaturerhöhung, was mit einer Erhöhung des Zersetzungsdrucks gleichgesetzt werden kann. Durch die im vorherigen Abschnitt beschriebene Wechselwirkung zwischen den Metalloxidpartikeln und der Platinmatrix wird der Zersetzungsdruck ebenfalls erhöht, da die Metall-Sauerstoff-Bindung geschwächt wird. Der Sauerstoffpartialdruck kann einerseits durch die Bildung von flüchtigem PtO₂ und dem damit verbundenen Entzug von Sauerstoff aus dem Gleichgewicht verringert werden, andererseits wird der scheinbare Sauerstoffpartialdruck durch die Präsenz atomaren Sauerstoffs im Plasma jedoch erhöht.

Die Reaktion der Sauerstoffabspaltung ist von den letzten beiden Prozessen unabhängig. Hiervon ist nur die Oxidation des metallischen Zinns betroffen. Dies bedeutet, dass der Mechanismus der Sauerstoffabspaltung unabhängig von der Umgebungsatmosphäre ist und demnach auch in Luft stattfinden kann. Die erneute Oxidation des zunächst an der Grenzfläche entstehenden Metalls ist jedoch notwendig, damit der Mechanismus nachhaltig aufrechterhalten werden kann. Werden die Metalloxidpartikel nicht wieder oxidiert, wie es unter Stickstoff der Fall ist, so kann keine Erosion stattfinden.

5.4.7. Verschleißverhalten von Pt/ZrO₂

Pt/ZrO₂ zeigt ein – im Vergleich zu den anderen Verbunden – abweichendes Erosionsverhalten. Im Dauerlauf ist der Verschleiß von Pt/ZrO₂ stark temperaturabhängig. Bei 200°C korreliert der Materialabtrag mit der freien Bildungsenthalpie, wodurch auf einen – zu den anderen Metalloxidverbunden – analogen Erosionsmechanismus geschlossen werden kann. Bei 850°C steigt der Verschleiß auf ein Vielfaches an, was auf einen zusätzlichen Beitrag bei erhöhter Temperatur schließen lässt. Weiterhin sind die Kraterdurchmesser von der umgebenden Atmosphäre abhängig. Während sich die Kraterdurchmesser unter Stickstoff in die Reihe der anderen Metalloxide einordnen, sind die Krater unter Luft im Verhältnis dazu deutlich größer.

Einfluss der Sauerstoff-Ionenleitung

Die Temperaturabhängigkeit des Erosionsverhaltens lässt auf einen Einfluss der Ionenleitfähigkeit von ZrO₂ schließen. Dabei kann zusätzlicher Sauerstoff über die Diffusion von Sauerstoff-Ionen (O²⁻) an die Pt/ZrO₂-Grenzfläche transportiert werden. Somit ist es möglich, die reduzierte Grenzfläche innerlich zu oxidieren, d.h. zu regenerieren. Die Effizienz, mit der dieser Vorgang ablaufen kann, ist dabei weitaus höher als bei der Regeneration über die Gasphase. Dieser Vorgang verstärkt demnach den zusätzlichen Verschleißbeitrag der Sauerstoffabspaltung.

Voraussetzung für die Ionenleitfähigkeit ist die Präsenz eines Partialdruckgradienten. Die Menge an Sauerstoff, die an die Grenzfläche diffundieren kann, hängt von der Temperatur und der für die Diffusion zur Verfügung stehenden Zeit ab. Damit die Diffusion überhaupt in einer relevanten Zeitspanne ablaufen kann, ist eine gewisse Temperatur notwendig, bei der die Sauerstoff-Ionenleitfähigkeit aktiviert ist.

Die Diffusionswege in einem ZrO_2 -Teilchen, welches von der Platinmatrix umgeben ist, sind in Bild 5.27a dargestellt.

① Zeitlich gesehen diffundiert zuerst Sauerstoff aus der *unmittelbaren Umgebung* an die Grenzfläche. Dabei handelt es sich nur um geringe Mengen, die für den Verschleiß unbedeutend sind. Durch die kurzen Diffusionswege steht der Sauerstoff bereits am Anfang des Funkens während der Bogenphase zur Verfügung. In diesem Stadium ($<200 \mu\text{s}$) wird das ZrO_2 -Teilchen durch den Funken erwärmt, so dass ausreichend thermische Energie eingebracht wird und die Elektrodentemperatur keine Rolle spielt. Somit kann die Diffusion auch bei kalten Elektroden stattfinden. Der erforderliche Partialdruckgradient besteht nur, wenn Sauerstoff in der umgebenden Atmosphäre enthalten ist (siehe Bild 5.27b). Dies führt dazu, dass die *Krater* in Pt/ ZrO_2 , deren Größe im Anfangsstadium der Entladung maximal wird (Stromdichtemaximum), in *Luft deutlich größer* sind als unter Stickstoff.

② Steht mehr Zeit für den Transport von Sauerstoff an die Grenzfläche zur Verfügung, können auch größere, für den Verschleiß relevante Mengen aus *weiter entfernten Bereichen* nachdiffundieren. Dies kann jedoch nicht mehr während der Dauer der Bogenphase erfolgen. Das bedeutet zugleich auch, dass die durch den Funken eingebrachte Energie nicht mehr zur Verfügung steht. Die für die Ionenleitung erforderliche Temperatur muss deshalb von der Elektrode selbst bereitgestellt werden. Ein aufgrund der Ionenleitung zusätzlicher Verschleißbeitrag kann demnach nur bei hohen Elektrodentemperaturen eine Rolle spielen. Dadurch *nimmt der Verschleiß* von Pt/ ZrO_2 mit *ansteigender Temperatur stark zu*.

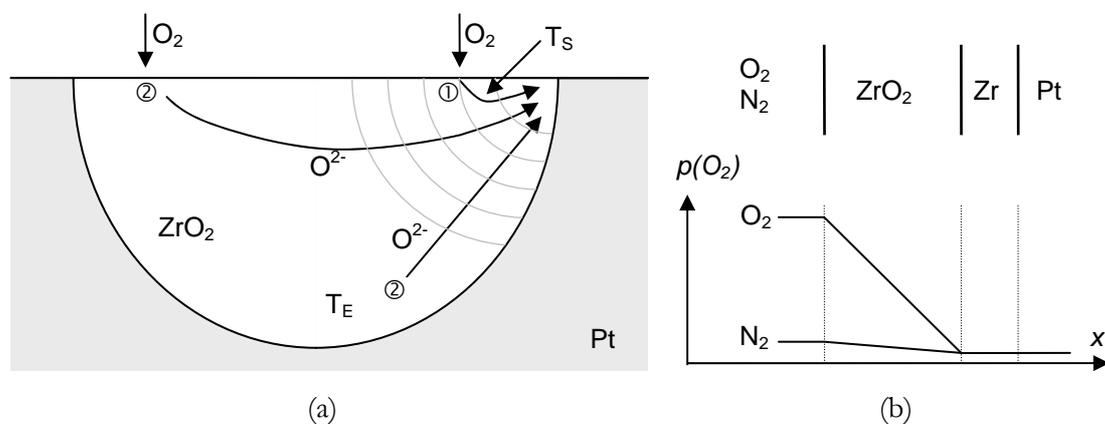


Bild 5.27: (a) Darstellung der Diffusionswege in einem Pt/ ZrO_2 -Teilchen. (b) Verlauf des Sauerstoffpartialdrucks entlang eines Querschnitts durch das Teilchen in (a) senkrecht zur Oberfläche.

5.4.8. Erosionsbeständigkeit von Pt/MgO

Die Anwesenheit von Metalloxiden führt, aufgrund der Abspaltung von Sauerstoff, demnach zu einer Verschlechterung der Oxidationsbeständigkeit der Platinmatrix. Der ursprünglichen Idee zufolge, sollten die Partikel die Beständigkeit erhöhen. Dies ist nur möglich, wenn die Abspaltung von Sauerstoff unterdrückt wird. Dazu sind stabile Oxide notwendig, die eine hohe negative Bildungsenthalpie aufweisen, wie z.B. MgO. Die Verschleißbeständigkeit von Pt/MgO liegt leicht oberhalb der von reinem Platin (vgl. Bild 5.5). Demnach wird kein oder nur sehr wenig Sauerstoff von MgO abgespalten.

Dies wird von den Untersuchungen zur Partikelgrößenabhängigkeit bestätigt (Bild 5.8). Je größer die Grenzfläche der Partikel, desto mehr Platin-Sauerstoff-Bindungen werden ausgebildet. Dadurch steigt die Menge an gebildetem Platinoxid an. Der Verschleiß ist somit eine Funktion der Grenzfläche und somit der Partikelgröße. Während der Verschleiß von Pt/SnO₂ mit zunehmender Grenzfläche ansteigt und dies bestätigt, zeigt Pt/MgO keine Abhängigkeit. Dies beruht auf der hohen Stabilität von MgO gegen die Abspaltung von Sauerstoff, so dass deren Verschleißbeitrag und die Abhängigkeit von der Partikelgröße vernachlässigbar klein sind.

Die hohe Erosionsbeständigkeit von Pt/MgO ist letztlich darin begründet, dass die für die Oxidation zur Verfügung stehende Platinfläche durch die MgO-Partikel verringert ist. MgO selbst liegt bereits in der höchsten Oxidationsstufe vor und ist somit resistent gegen die Reaktion mit Sauerstoff. Dafür spricht, dass der Verschleiß etwa 15% niedriger ausfällt, was dem Volumenanteil des eingesetzten Oxids entspricht.

5.4.9. Zusammenfassung

Tendenziell reduzieren die Metalloxidpartikel die Erosionsbeständigkeit von Platin. Wie auch bei reinem Platin konnte kein Verschleiß unter Stickstoff festgestellt werden. Das Sputtermodell [64] oder ein Sublimationseffekt, wie er im System Ag/CdO diskutiert wird [55], kann das Verschleißverhalten nicht erklären.

Sowohl das Verhalten der Kraterdurchmesser in Stickstoff und Luft als auch die Analyse der Elektrodenoberfläche mittels XPS, sowie die Emissionsspektroskopie an Zündfunken deuten darauf hin, dass Sauerstoff von den Metalloxidpartikeln abgespalten wird. Folglich steht zusätzlicher Sauerstoff zur Bildung flüchtiger Platinoxide, wie sie nach dem Oxidationsmodell aus Kapitel 4 beschrieben wird, zur Verfügung. Daraus resultiert ein zusätzlicher Verschleißbeitrag. Über die Betrachtung der elektronischen Wechselwirkung der Metalloxidpartikel mit der Platinmatrix wurde gezeigt, dass die Metall-Sauerstoff-Bindung geschwächt und eine Platin-Sauerstoff-Bindung ausgebildet wird, was mit einer partiellen Oxidation des Platins gleichzusetzen ist. Je leichter die bereits geschwächte Metall-Sauerstoff-Bindung aufgebrochen werden kann, desto wahrscheinlicher tritt diese Reaktion ein und desto höher ist die Erosion. Dies konnte

durch die Korrelation der freien Bildungsenthalpie der Metalloxide mit dem Verschleißvolumen im Dauerlauf bestätigt werden. Die Zunahme der damit verbundenen Platinkonzentration im Plasma konnte direkt über die Emissionsspektroskopie nachgewiesen und mit den Erosionsraten korreliert werden. Es wurde ferner dargestellt, dass der Kraterdurchmesser von der Platinkonzentration im Plasma abhängt. Mit dieser Betrachtung können die Unterschiede der Kraterdurchmesser sowohl atmosphären- als auch materialabhängig erklärt werden.

Durch die hohe negative Bildungsenthalpie ist MgO nahezu resistent gegen die Abspaltung von Sauerstoff, wodurch die Erosion von Platin nicht verstärkt wird. Da die MgO-Partikel einen Teil des Elektrodenvolumens einnehmen, wirkt das stark oxidierende Funkenplasmas auf anteilig weniger Platinfläche, wodurch die Erosionsbeständigkeit von Pt/MgO sogar leicht über der des reinen Platins liegt.

Kapitel 6

Zusammenfassung

Im Folgenden werden die wichtigsten Erkenntnisse, die aus dieser Arbeit resultieren, in Kürze dargestellt. Eine detaillierte Ausführung der Ergebnisse kann den Zusammenfassungen am Ende der Kapitel 4 und 5 entnommen werden.

Der in Kapitel 3 dargestellte Dauerlaufprüfstand ermöglicht in Verbindung mit der Profilüberlagerungsmethode eine schnelle, unkomplizierte und reproduzierbare Charakterisierung der Erosionsbeständigkeit von Elektrodenmaterialien. Zudem erlaubt er, die Einflüsse verschiedenster Einflussparameter zu studieren und legte den Grundstein für sämtliche Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit. In diesem Zusammenhang soll auch die Funkenemissionsspektroskopie erwähnt werden, deren Potential als Methode zur schnellen Verschleißcharakterisierung identifiziert wurde.

In Kapitel 4 wurden die in der Literatur bekannten Erosionsmechanismen ausgeschlossen, da sie die Resistenz aller Materialien gegen Funkenerosion bei Abwesenheit von Sauerstoff nicht erklären können. Für Nickel und Platin wurden daher unterschiedliche Erosionsmodelle vorgeschlagen, die beide auf der Oxidation des Elektrodenmaterials beruhen:

Nickel bildet bei erhöhten Temperaturen eine Oxidschicht auf der Elektrodenoberfläche. Diese Schicht stellt eine dielektrische Barriere dar, wird vom Funken durchschlagen und während der stationären Bogenphase im Funkenfußpunkt entfernt, wodurch Material abgetragen wird. Sowohl die instationäre Bogenphase als auch die Glimmphase verursachen praktisch keine Schädigung der Schicht. Die Erosion von Nickel wird sowohl durch Oxidation im Funkenfußpunkt als auch durch Oxidation der gesamten Elektrodenoberfläche hervorgerufen.

Platin bildet durch die Unterstützung der oxidierenden Wirkung des Plasmas flüchtige Platinoxide, die bei erhöhten Temperaturen abdampfen. Die stark oxidierende Wirkung wird durch O^+ , O_2^+ und NO^+ herbeigeführt. Die Reaktion dieser Spezies mit Platin benötigt keine thermische Aktivierung und hat zur Folge, dass die Erosion unabhängig von der Elektrodentemperatur abläuft. Die Erosion von Platin findet ausschließlich im Funkenfußpunkt statt. Die Glimmentladung

verursacht, wie auch bei Nickel, keinen Verschleiß. Mit zunehmendem Durchmesser und Umgebungsdruck wird die Wahrscheinlichkeit erhöht, dass sich gasförmige Platinoxid-Moleküle an der Elektrodenoberfläche wiederanlagern und sich das Erosionsvolumen dadurch verringert. Zur Beschreibung dieses Effekts wurde ein physikalisches Modell abgeleitet, welches die Abhängigkeiten richtig wiedergibt. Dieser Prozess findet jedoch nur während der Nachentladungsphase statt. Material, welches während der Expansion des Plasmakanals in der instationären Bogenphase abdampft, wird nicht wiederangelagert. Dadurch leistet die instationäre Bogenphase, anders als bei Nickel, einen nennenswerten Beitrag zur Erosion von Platin.

Das Erosionsverhalten von Platin kann nicht auf alle Edelmetalle übertragen werden. So erfolgt die Oxidation im Falle von Rhodium, Palladium und Iridium zusätzlich mit Sauerstoff-Radikalen und bei Silber sogar mit Sauerstoff-Molekülen. Ferner trägt bei diesen Materialien auch die Glimmentladung einen Teil zur Erosion bei.

Der wichtigste Materialparameter ist die Oxidationsbeständigkeit des Elektrodenmaterials. Bei oxidschichtbildenden Materialien wie *Nickel* zeigen demnach jene Legierungen eine hohe Verschleißbeständigkeit, deren Oxidschichten im Anfangsstadium langsam wachsen, schnell passivieren und eine gute Haftung mit der Metalloberfläche eingehen. Bei Edelmetallen wie *Platin* zeichnen sich solche Materialien durch eine hohe Verschleißfestigkeit aus, die eine hohe Beständigkeit gegen das Abdampfen flüchtiger Oxide (geringe Bildungsgeschwindigkeit, geringer Dampfdruck) aufweisen.

Im Folgenden sind die Einflüsse der untersuchten Parameter auf die Erosion von Nickel und Platin dargestellt.

Tabelle 6.1 Einfluss verschiedener Parameter auf das Erosionsverhalten von Nickel und Platin

Bei Zunahme der/des...	<i>Nickel</i>	<i>Platin</i>
Temperatur	↑ Exponentieller Anstieg	→ Kein Einfluss
Elektrodenabstands	→ Kein Einfluss	↗ Linearer Anstieg
Elektrodendurchmessers	↗ Zunahme (annähernd linear)	↘ Abnahme
Drucks	↗ Zunahme (S-förmiger Verlauf), dann Sättigung	↘ Abnahme, Durchlaufen eines Minimums, dann Sättigung
Sauerstoffpartialdrucks	↗ Starke Zunahme/Sättigung	↗ Kontinuierliche Zunahme

Weiterhin ist es im Rahmen dieser Arbeit (Kapitel 5) gelungen, einen Elektrodenwerkstoff darzustellen, der eine bessere Erosionsbeständigkeit als reines Platin aufweist. Dies wurde durch Kombination der Eigenschaften einer metallischen Platinmatrix und einer oxidischen Zweitphase erreicht. Die Platinmatrix sorgt für die notwendige elektrische Leitfähigkeit und besitzt eine hohe Oxidationsbeständigkeit. Die Metalloxidpartikel sind resistent gegen Oxidation,

weil sie bereits in ihrer höchsten Oxidationsstufe vorliegen. Da sie einen Teil des Volumens der Elektrode ersetzen, kann dadurch die Gesamtoxidationsbeständigkeit des Elektrodenmaterials erhöht werden. Dennoch zeigen nicht alle Materialkombinationen positive Erosionseigenschaften. Grund hierfür ist eine unerwünschte Nebenreaktion: die Abspaltung von Sauerstoff von den Metalloxidpartikeln. Der zusätzliche Sauerstoff führt zu einer sehr effektiven Oxidation der Platinmatrix. Es ist demnach wichtig, solche Metalloxide einzusetzen, die eine hohe Resistenz gegen die Abspaltung von Sauerstoff zeigen. Dies sind Metalloxide mit einer hohen negativen Bildungsenthalpie, wie z.B. MgO. Die hohe Erosionsbeständigkeit von Pt/MgO konnte direkt über Funkenerosionsversuche bestätigt werden.

Eine weitere Möglichkeit, die Erosionsbeständigkeit zu erhöhen, ist die Verwendung von Gold als Elektrodenwerkstoff. Dies ist die direkte Folgerung, die aus dem Oxidationsmodell resultiert. Da Gold das oxidationsbeständigste aller Elemente ist, müsste es folglich auch die höchste Erosionsbeständigkeit aufweisen. Dies konnte gezeigt werden. Hierbei wird auch die Schwäche des Particle-Ejection-Modells nochmals deutlich, welches, aufgrund des niedrigen Schmelzpunktes von Gold, fälschlicherweise eine eher mäßige Erosionsbeständigkeit vorhersagt.

Für zukünftige Arbeiten wäre demnach die Kombination beider Konzepte interessant: ein Verbundwerkstoff auf Goldbasis.

Anhang

A. Datensammlung

Tabelle A.1: Dissoziationstemperaturen T_{diss} der Edelmetalle.

Edelmetalloxid	T_{diss} [°C]	Quelle
PtO ₂	280 - 650	[150, 151]
Ag ₂ O	455	[100, 152]
IrO ₂	870 - 1120	[153, 154]
Ir ₂ O ₃	695	[153]
Rh ₂ O ₃	1140	[151]
PdO	870	[155, 154]
Au ₂ O ₃	-150°C ⁴	[156]

Tabelle A.2 Charakteristische Daten der chemisch vorlegierten Pulver.

Daten Pulver	Spezifische Oberfläche BET [m ² /g]	Mittlere Partikelgröße D50 [µm]	Klopfichte des Pulvers [g/cm ³]
Pt	0,56	0,65	7,41
Pt/MgO	0,84	0,68	6,15
Pt/ZrO ₂	0,65	0,75	6,90
Pt/CeO ₂	0,76	0,71	7,27
Pt/SnO ₂	0,60	0,67	7,55

⁴ berechnet aus thermodynamischen Daten

B. Berechnung des Verschleißvolumens von Nickel

Folgende Annahmen müssen zur Berechnung getroffen werden: (a) Der Funke entfernt immer die komplette Oxidschicht unabhängig von deren Dicke, (b) das dabei erodierte Volumen ist proportional zur Oxidschichtdicke, (c) der Funke trifft statistisch verteilt in die Elektrode ein und (d) die durch den Funken eingebrachte Energie führt in erster Näherung nicht zu einer Erhöhung der Elektrodentemperatur.

Das Modell der Erosion von Nickel geht davon aus, dass die Oxidschicht im Funkenkrater entfernt wird. Das Erosionsvolumen ist demnach gleich dem Volumen der entfernten Oxidschicht, die in der Zeit zwischen zwei Funkenereignissen an derselben Stelle gebildet wird:

$$V_{Ni,EF} = A_S \cdot d \quad (4.10)$$

Durch Einsetzen von Gleichung (4.1) in (4.10) erhält man:

$$V_{Ni,EF} = \frac{M_{NiO}}{\rho_{NiO} \cdot M_O} \cdot \sqrt{k_{p,0} \cdot e^{-\frac{E_{a,Ni}}{RT_E}} \cdot \Delta t \cdot A_S} \quad (B.1)$$

wobei Δt die Zeit ist, welche für die Oxidation zwischen zwei Funkenereignissen an derselben Stelle zur Verfügung steht. Die Zeit Δt kann dabei in erster Näherung wie folgt ausgedrückt werden:

$$\Delta t = \frac{A_E}{A_S} \cdot \frac{1}{f} \quad (B.2)$$

wobei A_E die Oberfläche der Elektrode ist.

Dadurch kann der Elektrodenverschleiß in Abhängigkeit der Funkenfrequenz f und dem Elektrodenradius r_E wie folgt beschrieben werden:

$$V_{E,Ni} = \frac{M_{NiO}}{\rho_{NiO} \cdot M_O} \cdot \sqrt{\frac{\pi \cdot A_S \cdot k_{p,0} \cdot e^{-\frac{E_{a,Ni}}{RT_E}}}{f}} \cdot r_E \quad (4.2)$$

C. Temperaturverlauf in einer Kugel

Zur Berechnung des Temperaturverlaufs in einer Kugel wurde eine Energiebilanz des Wärmeflusses in der Kugel aufgestellt. Die Bogenphase des Funkens führt der Kugel Energie zu, die teilweise wieder über Konvektion und Strahlung an die Umgebung und über Wärmeleitung an die Elektrode abgegeben wird (Bild C.1):

$$\dot{q}_{Kugel} = \dot{q}_{Funke} - \dot{q}_{Konvektion} - \dot{q}_{Strahlung} - \dot{q}_{Wärmedurchgang} \quad (C.1)$$

Dabei ist \dot{q} der jeweilige Wärmeeintrag bzw. Wärmeverlust (Leistung) entsprechend der in Bild C.1 dargestellten Beiträgen:

$$\text{Konvektion:} \quad \dot{q}_{\text{Konvektion}} = \psi \cdot A_S \cdot [T_K(t) - T_G] \quad (\text{C.2})$$

$$\text{Strahlung:} \quad \dot{q}_{\text{Strahlung}} = \varepsilon \cdot \Phi \cdot A_K \cdot T_K^4(t) \quad (\text{C.3})$$

$$\text{Wärmedurchgang:} \quad \dot{q}_{\text{Wärmedurchgang}} = \kappa_{\text{eff, Pt}} \cdot \frac{A_G}{d_G} \cdot [T_K(t) - T_E] \quad (\text{C.4})$$

wobei ψ der Wärmeübergangskoeffizient zu Luft, T_K die Temperatur in der Kugel, T_G die Temperatur im umgebenden Gas, ε der Emissionskoeffizient, Φ die STEFAN-BOLTZMANN-Konstante, A_K die Oberfläche der Kugel, $\kappa_{\text{eff, Pt}}$ die effektive Wärmeleitfähigkeit von Platin unter Berücksichtigung der Reduzierung durch Risse und Poren in der Grenzfläche, A_G die Kontaktfläche zwischen Kugel und Elektrode und d_G die Dicke des Kontaktbereiches ist.

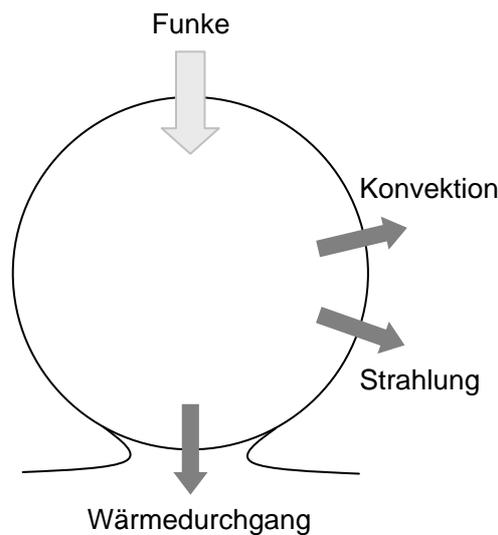


Bild C.1: Energiebilanz des Wärmeflusses in einer Kugel: Der Funke führt der Kugel Energie zu, die über Konvektion bzw. Strahlung an die Umgebung und über Wärmeleitung an die Elektrode abgegeben wird.

Durch Lösen der Differentialgleichung (C.1) kann der zeitliche Temperaturverlauf in der Kugel berechnet werden. Hierbei wird angenommen, dass die durch den Funken zugeführte Energie gleichmäßig über den gesamten Zeitraum zwischen zwei Funkenereignissen eingebracht wird.

Literatur

- [1] H. Bauer, *Zündung im Ottomotor*, Fachwissen Kfz-Technik, Robert Bosch GmbH (2002)
- [2] H. Albrecht, R. Maly, B. Saggau, E. Wagner, *Neue Erkenntnisse über elektrische Zündfunken und ihre Eignung zur Entflammung brennbarer Gemische*, Automobil-Industrie 4/77 (1977) 45
- [3] W. Herden, R. Maly, B. Saggau, E. Wagner, *Neue Erkenntnisse über elektrische Zündfunken und ihre Eignung zur Entflammung brennbarer Gemische 2. Teil*, Automobil-Industrie 2/78 (1978) 15
- [4] R. Maly, *Spark Ignition: Its Physics and Effect on the Internal Combustion Engine*, in Fuel Economy: Road vehicles powered by Spark Ignition Engines, J. C. Hilliard, G. S. Springer (eds.), Plenum Press, New York (1984)
- [5] R. Maly, W. Herden, B. Saggau, E. Wagner, M. Vogel, G. Bauer, W. Bloss, *Die drei Phasen der elektrischen Zündung und ihre Auswirkungen auf die Entflammungseinleitung*, 5. Statusseminar Kraftfahrzeuge und Straßenverkehr, Bundesministerium für Forschung und Technologie, Bad Alexanderbad (1978)
- [6] R. Maly, W. H. Bloss, W. Herden, B. Saggau, E. Wagner, *Entladungsvorgänge in Zündkerzen – Das Funkenplasma und seine Auswirkungen auf die Entflammung*, 4. Statusseminar Kraftfahrzeuge und Straßenverkehr, Bundesministerium für Forschung und Technologie, Berlin (1977)
- [7] H. Albrecht, R. Maly, B. Saggau, E. Wagner, *Entladungsvorgänge in Zündkerzen*, Forschungsbericht NTÖ 48, Nr IB3-7291-NTÖ-11/74 (1974)
- [8] J. S. Townsend, *Electricity in Gases*, Oxford University Press (1915)
- [9] J. S. Townsend, *Electrons in Gases*, Hutchinson (1948)
- [10] H. Raether, *Electron Avalanches and Breakdown in Gases*, Butterworths, London (1964)
- [11] L. B. Loeb, *Basic Processes of Gaseous Electronics*, University of California Press, Berkeley (1960)

- [12] J. M. Meek, J. D. Craggs: *Electrical Breakdown of Gases*, John Wiley & Sons, New York (1978)
- [13] K.-F. Geibig, *Ansprechverhalten von Edelgasfunkenstrecken bei kleinen pd -Werten*, Dissertation Universität Karlsruhe (1982)
- [14] Y. P. Raizer, *Gas Discharge Physics*, 2. Ausgabe, Springer Verlag, Berlin (1997)
- [15] A. Küchler, *Hochspannungstechnik: Grundlagen – Technologie – Anwendungen*, VDI-Verlag Düsseldorf (1996)
- [16] F. Paschen, *Über die zum Funkenübergang in Luft, Wasser und Kohlensäure bei verschiedenen Drücken erforderliche Potentialdifferenz*, Annalen der Physik **37** (1889) 69
- [17] M. Beyer, W. Boeck, K. Möller, W. Zaengl, *Hochspannungstechnik*, Springer Verlag, Berlin (1986)
- [18] B. Gänger, *Der elektrische Durchschlag von Gasen*, Springer Verlag, Berlin (1953)
- [19] G. A. Schröder, *Observations on Spark Discharges in Air at pd Values of about 100 Torr cm* , Proceedings of the 7th International Conference of Phenomena of Ionized Gases, Belgrad (1965)
- [20] M. M. Kekez, M. R. Barrault, J. D. Craggs, *Spark Channel Formation*, J. Phys. D **3** (1970) 1886
- [21] A. A. Doran, J. Meyer, *Photographic and Oscillographic Investigations of Spark Discharges in Hydrogen*, British J. of Applied Physics, **18** (1967) 793
- [22] M. C. Cavenor, J. Meyer, *The Development of Spark Discharges in Hydrogen*, Aust. J. Phys. **22** (1969) 155
- [23] I. D. Chalmers, H. Duffy, *Observation of the Arc-Forming Stages of Spark Breakdown Using an Image Intensifier and Converter*, J. Phys. D **4** (1971) 1302
- [24] I. D. Chalmers, H. Duffy, D. J. Tedford, *The Mechanism of Spark Breakdown in Nitrogen, Oxygen and Sulphur Hexafluoride*, Proc. Roy. Soc. **A829** (1972) 171
- [25] H. Schmitz, *Die Randschicht eines Saha-Plasmas – Theorie und Anwendung*, Dissertation, Ruhr-Universität Bochum (1999)
- [26] M. Tanaka, M. Ushio, *Observations of the anode boundary layer in free-burning argon arcs*, J. Phys. D: Appl. Phys., **32** (1999) 906
- [27] R. Papoular, *Electrical Phenomena in Gases*, Iliffe Books Ltd., London (1965)
- [28] C. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik*, R. Oldenbourg Verlag, 12. Auflage (1999)
- [29] E. Hantzsche, *Mysteries of the Arc Cathode Spot: A Retrospective Glance*, IEEE Transactions on Plasma Science, **31** (2003) 799
- [30] E. Hantzsche, *Theory of Cathode Spot Phenomena*, Physica **104C** (1981) 3

- [31] W. Finkelnburg, J. Maecker, *Elektrische Lichtbögen und thermisches Plasma*, in: S. Flügge: Handbuch der Physik Band XXII, Springer Verlag, Berlin (1956)
- [32] A. v. Engel, *Ionized Gases*, Clarendon Press, Oxford (1965)
- [33] M. Steenbeck, *Eine Prüfung des Minimumsprinzip für thermische Bogensäulen an Hand neuer Messergebnisse*, Wiss. Veröffentlichung 19, Siemens (1940) 59
- [34] B. Saggau, *Kalorimetrie der drei Entladungsformen des elektrischen Zündfunken*, Archiv für Elektrotechnik, **64** (1981) 9
- [35] R. Teets, J. Sell, *Calorimetry of Ignition Sparks*, SAE Paper 88 004 (1988)
- [36] R. Schmoll, *Analysis of the interaction of cathode microprotrusions with low-temperature plasmas*, J. Phys. D: Appl. Phys. **31** (1998) 1841
- [37] Z.-J. He, R. Haug, *Cathode spot initiation in different external conditions*, J. Phys. D: Appl. Phys., **30** (1997) 603
- [38] J. E. Daalder, *A cathode spot model and its energy balance for metal vapour arcs*, J. Phys. D: Appl. Phys., **11** (1978) 1667
- [39] J. Prock, *Time-Dependent Description of Cathode Craters Formation in Vacuum Arcs*, IEEE Trans. on Plasma Science, **PS-14** (1986) 482
- [40] E. Hantzsche, *On the heat sources of the arc cathode spot*, Beiträge aus der Plasmaphysik **19** (1979) 59
- [41] B. Jüttner, *Cathode Heating by Vacuum Arcs*, Beiträge Plasmaphysik **22** (1982) 453
- [42] B. Jüttner, *Cathode spots of electric arcs*, J. Phys. D: Appl. Phys. **34** (2001) R103
- [43] J. E. Daalder, *Components of cathode erosion in vacuum arcs*, J. Phys. D: Appl. Phys. **9** (1976) 2379
- [44] E. W. Gray, J. R. Pharney, *Electrode erosion by particle ejection in low-current arcs*, Journal of Applied Physics, **45** (1974) 667
- [45] F. Llewellyn Jones, *Electrode Erosion by Spark Discharges*, British Journal of Applied Physics, **1** (1950) 60
- [46] P. Sigmund, *Theory of Sputtering. I. Sputtering Yield of Amorphous and Polycrystalline Targets*, Physical Review **184** (1969) 383
- [47] W. A. Goering, *Spark Plug Electrode Materials and Erosion Mechanisms*, Technical Report AR **68-15**, Ford Motor Company (1968)
- [48] M. R. Hopkins, D. H. Watkins, *The Experimental Study of the Geometry of Erosion Patterns in Platinum Contacts*, in Proceedings of the 6th International Conference on Electric Contact Phenomena, IIT Chicago (1972) 409
- [49] L. H. Germer, *Physical Processes in Contact Erosion*, Journal of Applied Physics, **29** (1958) 1067

- [50] E. W. Gray, J. A. Augis, *The effect of nanosecond atmospheric arcs on various metallic surfaces*, International Journal of Electronics **30** (1971) 533
- [51] B.-J. Wang, N. Saka, *Thermal Analysis of Electrode Heating and Melting Due To a Spark*, IEEE Transactions of Components, Hybrids, And Manufacturing Technology **16** (1993) 456
- [52] A. Lasagni, F. Soldera, F. Mücklich, *Quantitative investigation of material erosion caused by high-pressure discharges in air and nitrogen*, Zeitschrift für Metallkunde, **95** (2004) 102
- [53] Y. Y. Udris, *Disintegration of Materials by an Arc Cathode Spot*, Radiotekhnika i Élektronika, **8** (1963) 1057
- [54] Y. Udris, *On the Emission of Cathode Material Particles in Low Pressure Arc Discharge*, International Conference on Gas Discharge, London (1970) 108
- [55] B.-J. Wang, N. Saka, *Spark erosion behaviour of silver-based particulate composites*, Wear **195** (1996) 133
- [56] R. Behrisch, *Sputtering by Particle Bombardment II: Sputtering of Alloys and Compounds, Electron and Neutron Sputtering, Surface Topography*, Topics in Applied Physics, Volume **52**, Springer Verlag, Berlin (1983)
- [57] F. A. Soldera, F. Mücklich, *On the Erosion of Material Surfaces caused by Electrical Plasma Discharging*, in: Materials Research Society Symposium Proceedings, **843** (2005), T5.4
- [58] C. T. Young, D. A. Grimes, *Erosion Mechanisms of Automotive Spark Plug Electrodes*, SAE Paper 780330 (1978)
- [59] H. Osamura, *Development of Long Life and High Ignitability Iridium Spark Plug*, World Automotive Congress Seoul (2000)
- [60] J. R. Asik, *Erosion Mechanisms for Proco Spark Plugs*, Technical Report No. SR-75-8, Ford Motor Company (1975)
- [61] J. F. Hoffman, *ohne Titel*, Champion Ignition and Engine Performance Conference (1971) 188
- [62] H. Osamura, N. Abe, *Development of New Iridium Alloy for Spark Plug Electrodes*, SI Engine Components and Technology, SAE Paper 1999-01-0796 (1999) 103
- [63] T. Hori, M. Shibata, S. Okabe, K. Hashizume, *Super Ignition Spark Plug with Fine Center & Ground Electrodes*, SAE Paper 2003-01-0404
- [64] K. Nishio, T. Oshima, H. Ogura, *A study on spark plug electrode shape*, Int. J. of Vehicle Design, **15** (1994) 119

- [65] J. A. Augis, F. J. Gibson, E. W. Gray, *Plasma and electrode interactions in short gap discharges in air. II. Electrode effects*, International Journal of Electronics, **30** (1971) 315
- [66] N. A. Ryan, *Spark Igniter Having Precious Metal Ground Electrode Inserts*, United States Patent 4,771,209 (1988)
- [67] T. Ito, J. Kagawa, *Nickel alloys for spark plug electrode*, United States Patent 4,329,174 (1982)
- [68] J. W. Quaddakers, V. Shemet, L. Singheiser, *Hochtemperaturwerkstoff*, Deutsches Patent DE 100 25 108 A1 (2001)
- [69] R. Bürgel, *Handbuch Hochtemperatur-Werkstofftechnik: Grundlagen, Werkstoffbeanspruchungen, Hochtemperaturlegierungen*, 1. Auflage, Vieweg Verlag Braunschweig/Wiesbaden (1998)
- [70] A. S. Khanna, *Introduction to High Temperature Oxidation and Corrosion*, ASM International, Materials Park (2002)
- [71] Y. Sugiyama, Z. Suzuki, K. Kumagai, *Spark plug and method of producing spark plug*, Europäisches Patent EP 1 237 244 A2 (2002)
- [72] K. Sahira, H. Kitamura, A. Mimura, N. Kurauchi, *Ni Base Alloy for Spark Plug Electrodes of Internal Combustion Engines*, United States Patent 5,204,059 (1993)
- [73] K. Sahira, H. Kitamura, A. Mimura, N. Kurauchi, *Verwendung einer Nickelbasis-Legierung für Zündkerzenelektroden*, Deutsches Patent DE 38 33 362 C2 (1996)
- [74] ASM Handbook Volume 3, ASM International (1992)
- [75] C.-F. Chang, R. D. Taylor, L. R. Franz, E. A. Leone, *Spark Plug Tip Having Platinum Based Alloys*, United States Patent 6,045,424 (2000)
- [76] C.-F. Chang, R. D. Taylor, L. R. Franz, E. A. Leone, A. S. Kozlov, *Wear-resistant spark plug electrode tip containing platinum alloys, spark plug containing wear resistant tip, and method of making same*, PCT Patent WO 2000/03463 (2000)
- [77] S. Beaudet, *Platinum Alloy Composition for a spark plug electrode for an internal combustion engine*, United States Patent 2004/006125 A1 (2004)
- [78] A. Katoh, K. Kanao, *Long Life Spark Plug Having Minimum Noble Metal Amount*, United States Patent 5,990,602 (1999)
- [79] P. Raw, *The growing use of Platinum Group Metals for Spark Plug Electrodes*, Proceedings of the 1st European Precious Metals Conference, Nizza (1992) 75
- [80] T. Oshima, *Spark plug for use in an internal combustion engine*, United States Patent 5,461,275 (1995)

- [81] J. Lykowksi, K. R. Heuker, *Ignition device having a firing tip formed from a yttrium-stabilized platinum-tungsten alloy*, PCT Patent WO 2002/11258 A1 (2002)
- [82] M. Graff, B. Kempf, J. Breme, *Abbrandfeste Iridium-Legierung für Zündkerzenelektroden*, Metall **53** (1999) 616
- [83] Y. Shimanokami, Y. Matsubara, T. Suzuki, W. Matsutani, *Development of High Ignitability with Small Size Spark Plug*, SAE Paper 2004-01-0987 (2004)
- [84] W. Matsutani, K. Junichi, *Spark Plug*, Europäisches Patent EP 817 341 A1 (1997)
- [85] C.-F. Chang, M. S. Zedalis, R. D. Taylor, E. A. Leone, *Spark Plug Electrode Tip for Internal Combustion Engine*, United States Patent 5,973,443 (1999)
- [86] W. Matsutani, *Spark Plug*, Europäisches Patent EP 866 530 A1 (1998)
- [87] D. R. Coupland, R. Hyde, *Alloy*, PCT Patent WO 2004/007782 A1 (2004)
- [88] W. Matsutani, T. Okayama, *Spark Plug for internal combustion engine having platinum and iridium alloyed emissive tips*, United States Patent 5,869,921 (1999)
- [89] W. Matsutani, T. Okayama, *Spark plug for internal combustion engine*, Europäisches Patent EP 805 534 A1
- [90] T. Oshima, *A spark plug for use in an internal combustion engine*, Europäisches Patent EP 635 920 A1
- [91] E. A. Crombie, *Palladium/Platinum Alloy*, United States Patent 2003/0044307 A1 (2003)
- [92] I. M. Wolff, R. Coetzee, M. B. Cortie, *Spark plug or igniter electrodes and spark plugs and igniters embodying same*, Europäisches Patent EP 660 475 A1 (1994)
- [93] C. Wagner, *Beitrag zur Theorie des Anlaufvorganges*, Zeitschrift für physikalische Chemie **21** (1933) 25
- [94] G. C. Fryburg, *The Pressure Dependency in the Oxidation of Platinum Explained by a Boundary-Layer Diffusion Mechanism*, Transactions of the Metallurgical Society of AIME **233** (1965) 1986
- [95] R. T. Wimber, H. G. Kraus, *Oxidation of Iridium*, Metallurgical Transactions **5** (1974) 1565
- [96] R. T. Wimber, S. W. Hills, N. K. Wahl, C. R. Tempero, *Kinetics of Evaporation/Oxidation of Iridium*, Metallurgical Transactions A **8A** (1977) 193
- [97] H. Jehn, *High Temperature Behaviour of Platinum Group Metals in Oxidizing Atmospheres*, Journal of the Less-Common Metals **100** (1984) 321
- [98] G. Fryburg, *Enhanced Oxidation of Platinum in Activated Oxygen*, J. Chem. Phys. **24** 2 (1956) 175

- [99] C. A. Krier, R. I. Jaffee, *Oxidation of the Platinum-Group Metals*, Journal of the Less-Common Metals, **5** (1963) 411
- [100] G. D. Smith, E. Zysk, *Corrosion of the Noble Metals*, in: Corrosion Handbook, 9th edition, Vol. 13, Metals Park Ohio, ASM International (1987)
- [101] W. K. Philips, Jr., *Oxidation of the Platinum Metals in Air*, Transactions of the ASM, **57** (1964) 33
- [102] E. Raub, W. Plate, *Über das Verhalten der Edelmetalle und ihrer Legierungen zu Sauerstoff bei hoher Temperatur im festen Zustand*, Zeitschrift für Metallkunde **48** 10 (1957) 529
- [103] J. S. Hill, H. J. Albert, *Loss Weight of Platinum, Rhodium and Palladium at High Temperatures*, Englehard Ind. Tech. Bull. **4** 2 (1963) 59
- [104] W. Betteridge, D. W. Rhys, *The High-Temperature Oxidation of the Platinum Metals and Their Alloys*, First International Congress on Metallic Corrosion, London, (1961) 186
- [105] H. Jehn, *Platinum Losses During High Temperature Oxidation*, Journal of the Less-Common Metals **78** (1981) 33
- [106] I. Polák, L. Kunz, *Electrical Resistance of Platinum Wires during Annealing and Quenching in Air and Helium*, Czech. J. Phys. B, **21** (1971) 269
- [107] G. C. Fryburg, H. M. Petrus, *Kinetics of the Oxidation of Platinum*, Journal of the Electrochemical Society **108** (1961) 496
- [108] E. W. Gray, J. R. Pharney, J. A. Augis, *Cathodic Contact Erosion due to short-duration gas-breakdown arcs*, Journal of Physics D: Applied Physics **5** (1972) 1068-1076
- [109] S. Houy, *Funkenerosion von Elektrodenwerkstoffen*, Diplomarbeit Universität Saarbrücken (2002)
- [110] J. Rager, *Abscheidung dünner Schichten der magnetoresistiven Verbindung Sr_2FeMoO_6 über Ultraschallpyrolyse und Untersuchungen im System $SrO-Fe_2O_3-MoO_3$* , Diplomarbeit Universität Stuttgart (2003)
- [111] F. Soldera, M. Sierra-Rota, N. Illic, F. Mücklich, *Quantifizierung von lokalem Materialabtrag*, Praktische Metallographie **37** 9 (2002) 477
- [112] E. Rach, *Statistische Verfahren, Formeln und Tabellen*, Bosch Schriftenreihe, (1993)
- [113] W. Masing, *Handbuch Qualitätsmanagement*, Carl Hanser Verlag München, 4. Auflage, (1999) 627
- [114] E. Rach, *Auswerten von Messreihen*, Bosch Schriftenreihe, (2001)
- [115] J. Pfänder, E. Rach, *Fähigkeit von Mess- und Prüfprozessen*, Bosch Schriftenreihe, (2003)

- [116] T. Kaiser, A. Hoffmann, *Einfluss der Zündkerzen auf das Entflammungsverhalten in modernen Motoren*, MTZ Motortechnische Zeitschrift **61** (2000) 656
- [117] VDI Wärmeatlas, *Berechnungsblätter für den Wärmeübergang*, 9. Auflage, Springer Verlag Berlin Heidelberg (2002)
- [118] Internetseite: www.periodensystem.info, Stand: 10/2005
- [119] G. K. Wehner, G. S. Anderson, *The Nature of Physical Sputtering*, in: L. I. Maissel, R. Glang (eds.), *Handbook of Thin Film Technology*, McGraw-Hill (1970)
- [120] F. Soldera, A. Lasagni, F. Mücklich, T. Kaiser, K. Hrastnik, *Determination of the cathode erosion and temperature for the phases of high voltage discharges using FEM simulations*, Computational Materials Science **32** (2005) 123
- [121] G. Hörz in E. Fromm, E. Gebhardt (eds.), *Gase und Kohlenstoff in Metallen*, Springer Verlag (1976) 181
- [122] C. Gerthsen, H. Vogel, *Physik*, Springer Verlag Berlin, 18. Auflage (1995)
- [123] F. Soldera, *Untersuchungen des Materialeinflusses auf Erosionsvorgänge durch elektrische Entladungen*, Dissertation, erschienen in: Saarbrücker Reihe Materialwissenschaft und Werkstofftechnik Band 2 (2005)
- [124] F. Soldera, F. Mücklich, K. Hrastnik, T. Kaiser, *Description of the Discharge Process in Spark Plugs and its Correlation with the Electrode Erosion Patterns*, IEEE Transactions on Vehicular Technology, **53** (2004) 1257
- [125] W. D. Davis, T. A. Vanderslice, *Ion Energies at the Cathode of a Glow Discharge*, Physical Review Letters **131** (1963) 219
- [126] R. S. Mason, M. Pichilingi, *Sputtering in a glow discharge ion source – pressure dependence: theory and experiment*, Journal of Physics D: Applied Physics **28** (1994) 2363
- [127] Internetseite: <http://www.webelements.com>, Stand: 10/2005
- [128] O. Beffort, *Metallmatrix-Verbundwerkstoffe: Eigenschaften, Anwendungen und Bearbeitung*, 6. Internationales IWF-Kolloquium, Egerkingen, Schweiz (2002)
- [129] F. Heringhaus, J. Beuers, P. Braumann, B. Kempf, A. Koffler, E. Susnik, R. Wolmer, *On the Optimization of the Microstructure in Powder Metallurgical Ag-SnO₂-In₂O₃ Contact Materials*, Zeitschrift für Metallkunde **92** (2001) 7
- [130] S.-Y. Chang, C.-J. Hsu, C.-H. Hsu, S.-J. Lin, *Investigation on the arc erosion behavior of new silver matrix composites: Part I. Reinforced by particles*, J. Mater. Res. **18** (2003) 804
- [131] N. Jeanvoine, *Untersuchung des Funkenerosionsverhaltens in Komposit-Kontaktwerkstoffen auf Silberbasis*, Diplomarbeit Universität des Saarlandes (2004)

- [132] Y.-S. Shen, R. H. Krock, *The erosion made of Ag-CdO contacts*, Proc. 7th Int. Conf. on Contact Phenomena, Paris (1974) 31
- [133] O. Takafumi, I. Kazayu, O. Tsutomu, *Spark Plug*, Europäisches Patent EP 0 537 031 A1 (1992)
- [134] C. S. Wukusick, J. C. Scott, *Verbesserte Zündvorrichtung, Elektrode und Elektrodenmaterial*, Deutsches Patent DE 26 45 759 (1977)
- [135] W. Matsutani, K. Okazaki, *Spark Plug with Igniting Portion Chip Composition*, United States Patent 5,894,186 (1999)
- [136] D. R. Lide, *Handbook of Chemistry and Physics*, 76th edition, Chemical Rubber Company (CRC) (1996)
- [137] G. V. Samsonov, *The Oxide Handbook*, IFI/Plenum, New York (1973)
- [138] J. Rager, A. Nagel, M. Schwenger, A. Flaig, G. Schneider, F. Mücklich, *Platinum Ceramic Composites as New Electrode Materials: Fabrication, Sintering, Microstructures and Properties*, Advanced Engineering Materials 8 (2006) 81
- [139] Internetseiten der Zygo Coporation, Middlefield, USA: www.zygo.com
- [140] NIST Standard Reference Database 20, Version 3.4 (Web-Version), <http://www.srdata.nist.gov/xps> (2003)
- [141] A. Berthelot, S. H. Hémon, F. Gourbilleau, C. Dufour, B. Domengès, E. Paumier, *Behaviour of a nanometric SnO₂ powder under swift heavy-ion irradiation: from sputtering to splitting*, Philosophical Magazine A, **80** (2000) 2257
- [142] M. Green, *Solid State Surface Science*, Marcel Dekker, New York (1969)
- [143] W. Xie, L. Zhang, S. Liu, *Modification of the electrodes of organic light-emitting devices using the SnO₂ ultrathin layer*, Semicond. Sci. Technol. **19** (2004) 380
- [144] J.-G. Li, *Wetting of Ceramic Materials by Liquid Silicon, Aluminium and Metallic Melts Containing Titanium and Other Reactive Elements: A Review*, Ceramics International **20** (1994) 391
- [145] L. Savov, H.-P. Heller, D. Janke, *Wettability of Solids by Molten Metals and Alloys*, Metall **51** (1997) 475
- [146] J.-G. Li, *Wetting and Interfacial Bonding of Metals with Ionocovalent Oxides*, Journal of the American Ceramic Society **75** (1992) 3118
- [147] J.-G. Li, *Role of electron density of liquid metals and bandgap energy of solid ceramics on the work of adhesion and wettability of metal-ceramic-systems*, Journal of Materials Science Letters **11** (1992) 903
- [148] W. A. Weyl, in: R. Gomer, C. S. Smith (eds.), *Structure and Properties of Solid Surfaces*, University of Chicago Press, Chicago (1953)

- [149] W. H. Strehlow, E. L. Cook, *Compilation of Energy Band Gaps in Elemental and Binary Compound Semiconductors and Insulators*, J. Phys. Chem. Ref. Data **2** (1972) 163
- [150] J. C. Chaston, *Reaction of Oxygen with the Platinum Metals: The Oxidation of Platinum*, Platinum Metals Review **8** (1964) 50
- [151] E. Raub in: E. Fromm, E. Gebhardt (eds.), *Gase und Kohlenstoff in Metallen*, Springer Verlag (1976) 181
- [152] J. C. Chaston, *Oxygen in Silver*, in: A. Butts, C. D. Cox (Hrsg.), *Silver – Economics, Metallurgy and Use*, Van Nostrand (1917)
- [153] I. S. Kulikov, *Oxydation des Iridiums*, Zeitschrift für Metallkunde **72** (1981) 525
- [154] G. Bayer, H. G. Wiedemann, *Proceedings of the 5th Conference on Thermoanalysis, Budapest 1974*, Wiley (1975) 763
- [155] J. C. Chaston, *Reaction of Oxygen with the Platinum Metals: the Oxidation of Palladium*, Platinum Metals Review **9** (1965) 126
- [156] R. J. Meyer, *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie: Gold*, Band **62**, Verlag Chemie Weinheim, 8. Auflage (1954)