Materialanalyse von elektroerosiv geschädigten Kontaktwerkstoffen im Niederspannungsbereich

Dissertation

zur Erlangung des Grades des Doktors der Ingenieurwissenschaften der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät III Chemie, Pharmazie, Bio- und Werkstoffwissenschaften der Universität des Saarlandes



von

CHRISTIAN SELZNER

Saarbrücken 2013

Tag des Kolloquiums: 17.10.2013

Dekan:	UnivProf. Dr. Volkhard Helms
Berichterstatter:	UnivProf. Dr. Frank Mücklich
	UnivProf. Dr. Frank Berger
Vorsitz:	UnivProf. Dr. Stefan Diebels
Akad. Mitarbeiter:	Dr. Michael Marx

"Die Neugier steht immer an erster Stelle eines Problems, das gelöst werden will."

Galileo Galilei (1564 - 1642)

Kurzfassung

Die von einem elektrischen Lichtbogen verursachten Werkstoffschädigungen treten in zahlreichen technisch relevanten Applikationen auf. Vor allem die Lebensdauer und die Eigenschaften der betroffenen Komponenten werden dadurch negativ beeinflusst. Das Wissen über die Wechselwirkung zwischen Werkstoff und Lichtbogen für ein besseres Verständnis und eine Weiterentwicklung der Werkstoffe ist daher von großer Bedeutung.

Ziel dieser Arbeit ist es, einen Beitrag zum grundsätzlichen Verständnis dieser Wechselwirkung zu leisten. Dies geschieht anhand zweier technisch relevanter Beispiele. Einerseits wurden grundlegende Untersuchungen am Kontaktmaterial Silber/Zinnoxid (Ag/SnO_2) durchgeführt, andererseits ist die Schädigung an Titanwerkstoffen in korrosiven Medien analysiert worden.

Für den Werkstoff Ag/SnO_2 ist ein Modellschalter konzipiert worden um unterschiedliche Parameter konstant einzustellen. Anschließend sind die Gefügemodifikationen und morphologischen Änderungen an den Elektroden unter verschiedenen Aspekten interpretiert worden. Im Anschluss sind die Gefüge mittels Tomographie rekonstruiert und für Simulationen der elektrischen Leitfähigkeit genutzt worden.

Bei der Untersuchung der titanbasierten Kontaktwerkstoffe lag der Fokus auf der Schadensanalyse und der Werkstoffoptimierung. Es wurden verschiedene Materialsysteme hergestellt und mit einem Referenzzustand verglichen. Davon ausgehend wurde eine Lösung entwickelt, die zu einer Patentanmeldung geführt hat.

Abstract

Material damage caused by an electric arc appears in several technically relevant applications. This has got a negative impact especially on the service life and the characteristics of the components affected. The knowledge of the interaction between material and electric arc is therefore very important for a better understanding and the further development of materials.

The objective of this thesis is to contribute a fundamental understanding of this interaction. This objective is implemented in two technically relevant examples. On the one hand, essential investigations have been carried out on the contact material silver/tinoxide Ag/SnO_2 , on the other hand, the damage on titanium-based materials in corrosive media has been analyzed.

A model switch was designed for the Ag/SnO_2 material in order to keep different parameters constant. The microstructure modifications and the morphologic changes at the electrodes were then interpreted under different aspects. Subsequently, the microstructures were reconstructed by FIB tomography and were used for the simulation of electrical conductivity.

The investigation of the titanium-based contact materials focuses on failure analysis and material optimization. Different material systems were developed and compared with a reference state. As a result a solution has been developed that led to a patent application.

Inhaltsverzeichnis

K١	urzfa	ssung					IV
A	bstra	\mathbf{ct}					\mathbf{V}
A	bkürz	zungsverzeichnis					IX
Sy	mbo	lverzeichnis				-	XII
Da	anksa	agung				Х	
1.	Einl	eitung und Motivation					1
\mathbf{T}	heor	etischer Teil					8
2.	Elek	trische Kontakte & Schaltvorgänge					8
	2.1.	Grundlagen		•	•		8
	2.2.	Ruhender Kontakt		•	•	 •	9
	2.3.	Schaltender Kontakt		•	•	 •	13
	2.4.	Einflussparameter		•	•		16
3.	Plas	sma-Material-Wechselwirkung					18
	3.1.	Plasma		•	•	 •	18
		3.1.1. Wechselwirkungsprozesse im Plasma		•	•	 •	19
	3.2.	Gasentladungen		•	•	 •	21
		3.2.1. Bogenentladung		•	•	 •	23
	3.3.	Plasma-Material-Wechselwirkung		•	•		27
	3.4.	Kathodenspot		•	•	 •	28
	3.5.	Anodenspot		•	•	 •	30
	3.6.	Schädigungsmechanismen			•		32

4.	Ent 4.1.	Entladungen in flüssigen Medien 4.1. Entladung in Dielektrika			
	4.2.	Entladung in leitfähigen Medien	40		
5.	Elek	strodenmaterialien	41		
	5.1.	Kontaktwerkstoffe für Schaltkontakte im Niederspannungsbereich $\ \ldots\ \ldots\ \ldots$	41		
		5.1.1. Stand der Forschung Ag/SnO_2	46		
	5.2.	Kontaktwerkstoff für den Bereich korrosiver, flüssiger Medien	52		
6.	Prä	zisierte Aufgabenstellung und Konzeptvorschlag	53		
7.	\mathbf{Exp}	erimentelle Methoden	57		
	7.1.	Versuchsstand Schaltkontakte	57		
	7.2.	Präparation silberbasierter Kontaktwerkstoffe	64		
	7.3.	Versuchsstand Elektroerosion in flüssigen Medien	69		
		7.3.1. Kathode	71		
		7.3.2. Anodensystem	73		
	7.4.	Präparation titanbasierter Kontaktwerkstoffe	76		
		7.4.1. Laserstrukturierte Probe	77		
		7.4.2. Lasergecladdete Proben	79		
		7.4.3. Beschichtete Probe (Vorverkupferte Probe)	83		
	7.5.	Charakterisierungstechniken	85		
		7.5.1. Weißlichtinterferometrie	85		
		7.5.2. Focused Ion Beam Technik (FIB) und 3D-Tomographie	85		
	7.6.	Simulation der effektiven, elektrischen Leitfähigkeit	88		
$\mathbf{E}_{\mathbf{I}}$	rgeb	onisse	90		
8.	Mik	roskopische Analyse der Elektrodenkrater	90		
	8.1.	Topographische und mikrostrukturelle Betrachtung der Kathode	91		
	8.2.	Topographische und mikrostrukturelle Betrachtung der Anode	98		
		8.2.1. Strukturaufklärung der geschmolzenen Zinnoxidpartikel	102		
	8.3.	Diskussion	104		
		8.3.1. Ausbildung der Oberflächenmorphologie an der Kathode	104		

8.3.2.	Ausbildung der Oberflächenmorphologie an der Anode $\ \ . \ . \ . \ .$	109
8.3.3.	Gefügemodifikationen im Kraterbereich der Kathode	111
8.3.4.	Gefügemodifikationen im Kraterbereich der Anode	112

		8.3.5. Energieeintrag in die Elektroden	. 117
	8.4.	Zusammenfassung	. 118
9.	Drei	idimensionale Analyse des Gefüges	120
	9.1.	Gefügebeschreibung in drei Dimensionen	. 120
	9.2.	Simulation der effektiven elektrischen Leitfähigkeit	. 124
	9.3.	Diskussion	. 132
	9.4.	Zusammenfassung	. 134
10	.Unt	ersuchung des Oxidgehalteinflusses	136
	10.1.	Einfluss des Oxidgehaltes auf die Kraterform	. 136
	10.2.	Einfluss des Oxidgehaltes auf die Schmelzbrückenlänge	. 141
	10.3.	Einfluss des Oxidgehaltes auf die Lichtbogendauer	. 141
	10.4.	Einfluss des Oxidgehaltes auf die Energie an den Fußpunkten	. 143
	10.5.	Einfluss des Oxidgehaltes auf die Lichtbogenmindestspannung $\ . \ . \ . \ .$. 144
	10.6.	Diskussion	. 149
	10.7.	Zusammenfassung	. 153
11	.Elek	ctroerosive Schädigung in korrosiven Medien	155
	11.1.	Beschreibung des Grundzustandes und des Schadensbildes $\ \ldots \ \ldots \ \ldots \ \ldots$. 156
	11.2.	Herstellen eines Referenzzustandes	. 160
	11.3.	Ergebnis der Werkstoffoptimierung	. 162
		11.3.1. Titan/Titancarbid \ldots	. 163
		11.3.2. Laserstrukturierte Elektrode	. 165
		11.3.3. Vorverkupferte Elektrode	. 166
	11.4.	Diskussion	. 167
	11.5.	Zusammenfassung	. 176
12	.Schl	ussfolgerung und Ausblick	177
A	nhai	ng	183
Li	terat	ur	183
А.	Gru	ndlagen zur elektrochemischen Metallabscheidung	198
в.	Bere	echnung des Gasvolumens aus einem Feststoff	201

Abkürzungsverzeichnis

A_s	scheinbare Kontaktfläche
A_t	tragende Kontaktfläche
A_w	wirksame Kontaktfläche
R_E	Engewiderstand
R_F	Fremdschichtwiderstand
R_K	Kontaktwiderstand
DEM	Differentielles, effektives Medium - Modell
EBSD	Electron Back Scattered Diffraction
ECDM	Electrochemical Discharge Machining
ECM	Electrochemical Machining
EDM	Electrical Discharge Machining
EDX	Energy Dispersive X-Ray sprectrum
GD2012	Simulationssoftware Geodict 2012
HDI-Platte	High Density Interconnect Leiterplatte
MR	Mischungsregel
PCB	Printed Circuit Board
rms rpm	Root Mean Square Rounds Per Minute
Ti	Chem. Symbol für Titan
VE-Wasser	voll entsalztes Wasser
WLI	Weisslichtinterferometer

Symbolverzeichnis

A_R	Richardson-Konstante $A_R = 120, 175A/cm^2K^2$
$c_{Me^{z+}}$	Konzentration der Ladungsträger
C_R	Konzentration der Reduktionsprodukte
Е	Elektrisches Feld. Einheit in V/m
$E_{Lichtbogen}$	Gesamtenergie des Lichtbogens
E_{Umin}	Energie an den Elektroden
E_{Medium}	Ionisierungsenergie eines Mediums
$i_e (EDM)$	Maximaler Entladestrom
$t_0 (EDM)$	Pausendauer
$t_d \ (EDM)$	Zündverzögerungszeit
$t_e \ (EDM)$	Entladedauer
$t_i (EDM)$	Impulsdauer
$t_p \ (EDM)$	Periodendauer
$u_i \ (EDM)$	Leerlaufspannung
F	Kraft. Einheit in Newton
F_F	Faraday Konstante $F_F=96485, 3365 C/Mol$
Н	Härte
i_0	Austauschstromdichte
i_a	Anodische Stromdichte
i_k	Kathodische Stromdichte
i_m	Mittlere Stromdichte
j_S	Sättigungsstromdichte
K	Einheit für die Temperatur in Kelvin
K_1	1. Koeffizient der Fowler-Nordheim Gleichung
K_2	2. Koeffizient der Fowler-Nordheim Gleichung
k_B	Boltzmann-Konstante $k_B = 1,3806488 \times 10^{23} J/K$

R	Universelle Gaskonstante $R=8,3144621 J/Mol\cdot K$		
α	Temperaturkoeffizient von ρ		
β	Temperaturkoeffizient von κ		
δ	Dichte eines Stoffes		
Δ_{φ}	Potentialdifferenz an der EDS-Schicht		
$\epsilon_{Me/Me^{z+}}$	Gleichgewichtspotential		
η	Überspannung		
η	Koeffizient für die Reinheit der Oberfläche		
η_D	Durchtrittsüberspannung		
ι	Ladungsdurchtrittfaktor. Variiert zwischen 0 und 1		
κ	Wärmeleitfähigkeit		
arphi	Ein beliebiger Winkel		
π	Die Kreiszahl $\pi = 3,14159265$		
ψ	Verstärkungsfaktor des elektrischen Feldes		
ψ_{g}	Verstärkungsfaktor des elektrischen Feldes beein-		
	flusst durch die ungleiche Feldverteilung		
ψ_m	Verstärkungsfaktor des elektrischen Feldes beein-		
	flusst durch die Topographie		
ρ	spezifische elektrische Widerstand		
σ	elektrische Leitfähigkeit		
μ	Abstand der Äquipotentialflächen von der Kontakt-		
	fläche		
ζ	Holm-Radius eines Clusters aus α -Spots		
Т	Temperatur. Einheit in Kelvin		
$t_{Lichtbogendauer}$	Dauer des Lichtbogens		
t_a	Dauer des anodischen Pulses bei der gepulsten Gal-		
	vanisierung		
t_k	Dauer des kathodischen Pulses bei der gepulsten Gal-		
	vanisierung		
t_p	Dauer einer Pause		
UAE	Spannungsabfall über der Anode		
-AF	Spannungsabfall über den gesamten Lichtbogen		
U_{KF}	Spannungsabfall über der Kathode		

U_m	Spannungsabfall über den Elektrodenfällen
U_{min}	Lichtbogenmindestspannung
U_S	Spannungsabfall über der Plasmasäule
$v_{Pulverfoerderer}$	Drehgeschwindigkeit des Pulverförderers
$v_{verfahr}$	Verfahrgeschwindigkeit des Lasers beim Laserclad-
	ding
W_A	Austrittsarbeit aus einem Metall
z	Anzahl der Ladungsträger

Danksagung

Die vorliegende Dissertation berichtet über die wissenschaftlichen Untersuchungen zur elektroerosiven Materialschädigung im Niederspannungsbereich, die in einem Zeitraum von dreieinhalb Jahren am Lehrstuhl für Funktionswerkstoffe an der Universität des Saarlandes durchgeführt worden sind.

Diese Arbeit hätte jedoch nicht ohne die Unterstützung zahlreicher Personen und Förderungen entstehen können, bei denen ich mich an dieser Stelle herzlich bedanken möchte:

- Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Frank Mücklich für das entgegengebrachte Vertrauen, die wissenschaftliche Unterstützung und die Möglichkeit die vorliegende Dissertation in einem spannenden wissenschaftlichen Bereich zu verfassen. Zudem ermöglichte er mir das gleichzeitige Arbeiten auf grundlagen- und industriellorientierten Gebieten, so dass ich meine zukünftige Ausrichtung schon sehr genau kenne.
- Bei Herrn Prof. Dr. Frank Berger für die Übernahme des Zweitgutachtens, seine Hilfe während des gemeinsamen BMBF-Projektes und die Anregungen rund um das Thema elektrische Lichtbögen.
- Bei den Partnern des BMBF-Projektes Elektroerosion (03X3500), welches durch das Bundesministerium für Bildung und Forschung gefördert wurde. Vielen Dank für die gute Zusammenarbeit und die fruchtbaren Diskussionen. Namentlich erwähnen möchte ich hier: Dr. Andreas Krätzschmar (Siemens AG), Dr. Bernd Kempf, (Umicore AG & Co. KG), Prof. Dr. Frank Berger, Dr. Diego Gonzalez (TU Ilmenau), Dr. Jörg Fischer-Bühner, Dr. Ulrich Klotz, Dr. Mathias Ommer (Forschungsinstitut für Edelmetalle und Metallchemie).
- Dem Projekt AME-Lab (gefördert durch die Europäische Union im Rahmen des EFRE-Programmes) für die finanzielle Unterstützung.
- Herrn Dr. Michael Bender (Umicore AG) für die Bereitstellung von Probenmaterial und den intensiven Gedankenaustausch im Bereich der Kontaktwerkstoffe.

- Den Mitarbeitern der Atotech Deutschland GmbH (Bernd Schmitt, Olaf Lorenz und Herwig Berthold) für die Unterstützung und Diskussionsbereitschaft im Rahmen der Galvansierungsproblematik.
- Meinen Freunden Dr. Carsten Gachot, Dr. Karsten Woll und Peter Leibenguth. Vielen Dank für die Unterstützung und die Motivation sowohl in wissenschaftlicher, als auch in privater Hinsicht in der langen Zeit.
- Meinen Freunden Dominik Britz und Sebastian Slawik. Vielen Dank für eure Unterstützung und die Bereitschaft immer über anstehende Probleme zu sprechen.
- Meinem Kollegen Christoph Pauly für seine Hilfe und Diskussionsbereitschaft bei der Charakterisierung im Bereich REM, FIB und 3D-Tomographie.
- Meinen Kollegen am Lehrstuhl für die gute Arbeitsatmosphäre und den Beistand während der Promotionszeit.
- Meinen Studien- und Diplomarbeitern, die ich während meiner Promotionszeit am Lehrstuhl betreuen durfte und die verschiedene Aspekte zu dieser Arbeit beigetragen haben: Sebastian Suarez, Naomi Brao, Pauline Mischel, Dominik Britz, Sebastian Slawik und Sarah Fischer.
- Insa Reinersmann und Nadine Kreutz, die mir während der Schlussphase der Arbeit organisatorisch den Rücken freigehalten haben.
- Meiner Schwester, meinen Eltern und meinen Schwiegereltern für das Korrekturlesen der Arbeit. Vor allem aber für die Unterstützung und Hilfsbereitschaft in der Schlussphase dieser Arbeit.
- Und natürlich meiner Frau Julia für ihren unerschütterlichen Beistand und unglaubliche Geduld in den letzten Jahren. Sie fand immer die richtigen Worte um mich zu motivieren, wenn ich nochmal einen Anstoß benötigte.

1. Einleitung und Motivation

Seit der Nutzung des elektrischen Stromes als Energieträger spielen Materialschäden durch elektrische Entladungen eine Rolle. Diese Entladungen sind vergleichbar mit den, in der Natur vorkommenden, elektrischen Blitzen, die nachweislich ein hohes Schadenspotential aufweisen. Die betroffenen Komponenten sind hauptsächlich die stromführenden Elemente eines Systems, die für die Kontaktierung (z. B. elektrische Schalter) verantwortlich sind. Grund für die Schädigung ist die Wechselwirkung der elektrischen Entladung mit dem betroffenen Material, die größtenteils thermischer Natur ist. Je nach Ausgangssituation können Entladungen (auch Lichtbogen genannt) mehrere tausend Grad Celsius heiß werden [1]. Die thermische Energie schmilzt, verspritzt und verdampft das Material und führt dadurch zu Materialverlusten und ungewollten Anderungen des Werkstoffgefüges. Diese Art der Materialschädigung wird als Elektroerosion bezeichnet. Die Elektroerosion beeinflusst die Bauteilfunktion negativ und führt bis zum Versagen. Abbildung 1.1 verdeutlicht die auftretenden Schäden durch Entladungen am Beispiel eines Schaltkontaktes, die in letzter Konsequenz zum Ausfall führen. Diese Schädigungen gilt es - vor allem in sicherheitsrelevanten Systemen (z. B. FI-Schalter) - zu verstehen und dadurch die Lebensdauer abzuschätzen und rechtzeitig die Komponenten auszutauschen. Ein besseres Verständnis der elektroerosiven Schäden ermöglicht darüber hinaus eine Verlängerung der Einsatzzeit und damit wirtschaftliches Einsparpotential.



Abbildung 1.1.: Schaltkontakt im Grundzustand a) und am Einsatzende b) in einem Schaltrelais. Die Zerstörung des Werkstoffs ist weit fortgeschritten.

Die Elektroerosion besitzt aufgrund des zunehmenden Grades der Elektrifizierung in Bereichen wie der Automobiltechnik, der Haustechnik, der Unterhaltungselektronik, der Steuerelektronik und der Industrietechnik erhebliche wirtschaftliche und technologische Relevanz. Abbildung 1.2 zeigt die zunehmende Elektrifizierung am Beispiel des Innovationsmotors Automobil. Die Zunahme an elektronischen Systemen im Auto bedingt auch einen Anstieg der schaltenden Systeme. Die aktuelle Diskussion um Bordnetze mit höherer Spannung zur Versorgung der elektrischen Verbraucher (Mehrspannungsbordnetze: 12/48 V - System [2]) oder die Einführung von Elektrofahrzeugen (Spannungen zwischen 300 - 800 V) [3] steigert die Brisanz dieses Themas zusätzlich, da dadurch immer höhere Leistungen geschaltet und beherrscht werden müssen.

Ein weiteres Beispiel ist die gepulste Elektrodeposition bei der Herstellung von Leiterplatten, die das "Nervengerüst" jedes modernen elektronischen Gerätes darstellen. Sie sorgen mit ihren komplexen und inzwischen dreidimensional leitenden Verbindungen¹ für die elektrische Verknüpfung aller Einzelbauteile und gleichzeitig für den Abtransport der funktionskritischen überschüssigen Wärme. Dort verursachen durch Elektroerosion hervorgerufene Schäden Kosten in beträchtlicher Höhe. Der weltweite Bedarf an Leiterplatten steigt durch die zunehmende Elektrifizierung unserer Gesellschaft immer weiter an, was eindrucksvoll durch die Absatzzahlen in den Jahren 2010 (54.772 Mio. \$) und 2012 (62.725 Mio. \$) belegt wird [4]. Um diesen Verbrauch zu decken werden neue Herstellungsanlagen in Betrieb genommen oder an vorhandenen Anlagen der Durchsatz erhöht. Da die Schädigung während der gepulsten Elektrodeposition an den Herstellungsanlagen auftritt, ist eine Zunahme der Leiterplattenproduktion direkt porportional zur auftretenden Schädigung durch Elektroerosion.

Die Wechselwirkung Lichtbogen/Werkstoff ist ein häufig untersuchtes Phänomen im Bereich der Materialwissenschaft, aber die grundlegenden Zusammenhänge sind bis heute noch nicht genau erfasst. Dies liegt insbesondere an der Komplexität des Problems, welches durch einen großen Parameterraum und ein statistisches Lichtbogenverhalten weiter verschärft wird.

¹ High Density Interconnect Leiterplatte (HDI-Platte)



Abbildung 1.2.: Zunahme der elektronischen Bauteile am Beispiel des Gesamtkostenanteils eines Fahrzeugs [5].

Unter diesem Gesichtspunkt werden Materialschädigungen in zwei technisch relevanten Gebieten im Niederspannungsbereich² näher untersucht. Das Erste umfasst die Plasma/Material -Wechselwirkung und die daraus resultierenden Schädigungen an elektromagnetischen Schaltern (Relais) in der Schalttechnik. In diesem Fall gilt es den Lichtbogen nicht vollständig zu unterdrücken, weil er eine wichtige Rolle während des Schaltvorgangs spielt. Da er elektrotechnisch einen sich selbst regelbaren Widerstand darstellt, fängt er Spannungs- und Stromspitzen ab, die ansonsten zu einer Zerstörung der elektronischen Komponenten im Stromkreis führen würden [6]. In diesem Fall gilt es die elektroerosive Schädigung der Werkstoffe durch den Lichtbogen zu verstehen und zu minimieren. Dies kann jedoch nur erreicht werden, wenn man die grundlegenden Zusammenhänge zwischen Lichtbogen und Material versteht.

Das zweite Gebiet beschäftigt sich mit auftretenden Materialschädigungen während der gepulsten Elektrodeposition bei der Herstellung von Leiterplatten. In diesem Fall ist eine vollständige Unterdrückung der Elektroerosion während der Fertigung und der damit einhergehenden Schädigung das Ziel, da bei der Kontaktierung während des Herstellungsprozesses Lichtbögen unerwünscht und kontraproduktiv sind. Hier sind es hauptsächlich die Schädigungen an den Kontaktierungen der Elektrodepositionsanlage, die zu einem frühen Ausfall führen.

Abbildung 1.3 thematisiert die - durch Elektroerosion hervorgerufene - Schädigung an den entsprechenden Werkstoffen. Die typischen Schmelzformationen treten sowohl in einem Schalter als auch bei der Elektrodeposition auf. Dies verdeutlicht erneut die gleiche Problemstellung in beiden Gebieten. Im Folgenden sollen die beiden erwähnten Gebiete detaillierter beschrieben

 $^{^2}$ Niederspannungsbereich: 1 bis 1000 V (Wechselstrom) und 1 bis 1500 V (Gleichstrom)

werden.



Abbildung 1.3.: Schematische Darstellung der zwei Themenbereiche. Die elektroerosive Schädigung der Materialien spielt in beiden Untersuchungsgebieten eine zentrale Rolle.

Obwohl in den letzten Jahren in der Elektrotechnik verstärkt Halbleiterrelais zum Einsatz kommen, ist die Nachfrage an elektromagnetischen Relais ungebrochen. Sie weisen einige Vorteile gegenüber den Halbleiterrelais auf (z. B. Spannungsfestigkeit, großer Laststrombereich, keine Leckströme etc.), die sie z. B. in der KFZ-Technik bzw. in sicherheitsrelevanten Schaltungen unverzichtbar machen [7].

Bei Spannungen ab 12 V tritt in elektromagnetischen Schaltern beim Öffnungs- und Schließvorgang ein Lichtbogen auf, der die stromführenden Kontakte und folglich die Kontaktmaterialien durch Erosion schädigt [8]. Diese Schädigung führt über längere Zeit mit zunehmenden Schaltvorgängen zum Versagen der elektrischen Kontakte. Sie geht mit Materialverschleiß, Verringerung der Lebensdauer, Schaltunsicherheit und Betriebsausfall einher und stellt somit einen wesentlichen Nachteil für die wirtschaftliche und technologische Weiterentwicklung dar. Daher spielt eine Optimierung und Fortentwicklung des Verständnisses der Elektroerosion eine zentrale Rolle.

In der Relaistechnik haben sich verschiedene Kontaktmaterialen etabliert, deren Einsatzgebiet durch den jeweiligen Laststrom- und Spannungsbereich festgelegt ist. Die Untersuchungen konzentrierten sich in den letzten Jahren auf die Gruppe der Silber/Metalloxid - Verbundwerkstoffe, da sie einige Vorteile gegenüber den anderen Kontaktwerkstoffen im Niederspannungsbereich besitzen. Dazu zählen eine geringe Verschweißneigung, gute elektrische Leitfähigkeit im geschlossenen Zustand und geringe Materialerosion [6]. Der am weitesten verbreitete Vertreter dieser Werkstofffamilie war in der Vergangenheit das System Silber/Cadmiumoxid, welches sich in den sechziger Jahren durchsetzte [9].

Ökologische Argumente und der Verdacht auf eine kanzerogene Wirkung des Cadmiumoxids haben zu einem vollständigen Verbot in der Europäischen Union [10] geführt und es wird nur noch in Sonderfällen zugelassen. Unter den verschiedenen Substitutionsmöglichkeiten hat sich ein Komposit aus Silber-Zinnoxid herauskristallisiert. Es hat sich in den letzten Jahren zu einem Allroundwerkstoff im Bereich von 10 - 1000 A im Niederspannungssektor entwickelt und wird vor allem in KFZ-, Hausgeräte-, Licht- und Motorschaltern sowie Relais und Schützen eingesetzt [11].

Im Zuge der Herstellung von Leiterplatten wird galvanisch eine Kupferschicht abgeschieden. Die zunehmende Miniaturisierung und Herstellungsgeschwindigkeit der elektronischen Komponenten erfordert immer größere und dünnere Kontaktierungen, die homogen abgeschieden werden müssen. Folglich sind höhere Strom- und Spannungsparameter erforderlich, die aktuell Defekte in der Produktionsanlage hervorrufen, die in dieser Form bisher nicht bekannt waren. Die genaue Ursache der Schädigungen ist bisher noch unbekannt, jedoch handelt es sich dem Schadensbild nach um Schädigungen elektroerosiver Art, die an den stromführenden Halteklammern der Depositionsanlage im Elektrolytbad auftreten (Siehe Abbildung 1.4). In Abbildung 1.5 ist schematisch die Kontaktierung der Leiterplatte dargestellt. Aufgrund der aggressiven Umgebungsbedingungen wird als Werkstoff für die Halteklammern wegen seiner positiven antikorrosiven Eigenschaften Titan eingesetzt. Während des elektrochemischen Vorgangs wird der Strom bei einer anliegenden Spannung im Niedervoltbereich über die Halteklammern in die Leiterplatte eingebracht. Die Schädigungen beschränken sich auf den Kontaktbereich Halteklammer/Leiterplatte. Jedoch spielt dieser Bereich eine zentrale Rolle bei der Verkupferung der Leiterplatte, da bei ausreichender Schädigung kein Strom mehr in die Platte appliziert werden kann und somit einen Systemausfall zur Folge hat. Dies führt wiederum - wie eingangs erwähnt - zu Produktionsausfällen und Stillstandszeiten bei der Fertigung, welche gravierende wirtschaftliche Auswirkungen verursachen. Dieses Verhalten soll aus werkstoffwissenschaftlicher Sicht untersucht, mögliche Mechanismen aufgezeigt und ein Lösungskonzept erarbeitet werden.



Abbildung 1.4.: Darstellung eines geschädigten Titankontaktes (a) und eine Vergrößerung im Rasterelektronenmikroskop der Kontaktfläche mit den für Elektroerosion typischen Schmelzformationen (Teilbild b)).



Abbildung 1.5.: Schematische Zeichnung des zu untersuchenden Bereiches. Die Halteklammer kontaktiert und hält gleichzeitig die Leiterplatte im Elektrolyt zwischen den Anoden. Durch Anlegen einer elektrischen Spannung wird Kupfer aus dem umgebenden Elektrolyt auf der Leiterplatte abgeschieden. Die geschädigten Bereiche befinden sich an den Kontaktstellen zwischen Klammer und Leiterplatte (Blaue Umrandung).

In der vorliegenden Dissertation werden die elektroerosiven Schädigungen in den vorher genannten, technisch relevanten Anwendungen untersucht. Ziel ist es die Wechselwirkung zwischen Entladung und Werkstoff genauer zu verstehen und dadurch den Weg für weitere Erkenntnisse zu ebnen. Zusätzlich sollen die Ergebnisse zu weiteren Innovationen und zur Entwicklung neuer Materialien in diesem Bereich beitragen. Theoretischer Teil

2. Elektrische Kontakte & Schaltvorgänge

2.1. Grundlagen

Der Kontakt wird definiert als *ein Zustand, der durch die stromführungsfähige Berührung zweier Bauteile entsteht*¹. Die Bauteile selbst werden als Kontaktstücke bezeichnet [12]. Die Hauptaufgaben eines elektrischen Kontaktes sind [13]:

- im geschlossenen Zustand elektrische Energie möglichst verlustfrei zu übertragen,
- Stromkreise zu öffnen und zu schließen.

Im technischen Sprachgebrauch gibt es viele Möglichkeiten die Kontakte zu klassifizieren. Die wichtigsten Unterscheidungen sind nachstehend dargestellt:

- nach Ihrem mechanischen Wirkprinzip (Schleifkontakte, Steckkontakte, Schaltkontakte),
- nach Ihrem physikalischen Wirkprinzip (Elektronischer Kontakt, Mechanischer Kontakt).

Während die Steckkontakte (unbeweglicher Kontakt) für eine feste, dauerhafte Kontaktierung zwischen zwei Bauteilen sorgen, finden Schleif- und Schaltkontakte dort Anwendung, wo Mobilität eine Rolle spielt. Insbesondere den Schaltkontakten fällt hier die Rolle zu, zwischen zwei Zuständen hin und her zu schalten. Im Bereich der Schaltkontakte unterscheidet man zwischen dem elektronischen Kontakt (Halbleitertechnik) und dem mechanischen Kontakt. Während die halbleiterbasierten Schalter (Halbleiterrelais) immer häufiger in der Daten-, Konsum- und Unterhaltungselektronik eingesetzt werden, haben die mechanischen Schalter ihre Daseinsberechtigung überall dort, wo sicherheitsrelevante Fragen ein Rolle spielen [14]. Durch ihr Wirkprinzip haben mechanische Schalter zwei große Vorteile gegenüber ihren Konkurrenten. Erstens lassen Sie sich günstiger herstellen und zweitens beruht die Unterbrechung des Stromflusses auf der galvanischen Trennung. Dies bedeutet, dass eine tatsächliche, räumliche Trennung der beiden Kontaktstücke (auch Elektroden genannt) besteht und somit keine elektrisch leitende Verbindung mehr vorliegt.

Weitere technische Vorteile gegenüber den Halbleiterrelais sind:

 $^{^1}$ Ent
nommen aus der VDE-Richtlinie 0660

- Geringer Kontaktwiderstand,
- Robustheit bei Überspannungen,
- Schalten von hohen Lasten.

Da diese Arbeit hauptsächlich Schaltkontakte beinhaltet, werden diese im folgenden Abschnitt genauer dargestellt.

2.2. Ruhender Kontakt

Damit ein Kontakt eine seiner Hauptaufgaben erfüllen kann - nämlich Strom leiten - müssen beide Elektroden (Kontakte) mechanisch kontaktiert und somit geschlossen sein. Die Grenzfläche zwischen beiden Kontakten besitzt eine hohe Relevanz. Sie ist nämlich verantwortlich für den Kontaktwiderstand (R_K) während der Stromübertragung und dieser bestimmt maßgeblich die Wärmeverluste und die Effizienz des Kontaktes. Der Kontaktwiderstand besteht aus der Summe zweier Komponenten:

• Engewiderstand (R_E)

Der Engewiderstand wird einerseits durch die metallischen Berührungsflächen (α - spots) und andererseits durch quasimetallische Berührungsflächen², charakterisiert. Der Widerstand entsteht durch die Einschnürung der Stromlinien in den α - spots.

• Fremdschichtwiderstand (R_F)

Der Fremdschichtwiderstand setzt sich zusammen aus dem Anteil von halbleitenden und isolierenden Fremdschichten auf der Oberfläche.

Die Summation ist aber nicht mehr zulässig, wenn $R_F >> R_E$ gilt [13]. Der Engewiderstand wird maßgeblich durch die stromführenden Berührungsflächen (α - spots) der beiden Kontakte beeinflusst. Die Größe, Zahl und Verteilung dieser Spots hängt entscheidend von der Form der Kontaktstücke, der Kontaktkraft, der Temperatur, dem Kristallgitter und den Werkstoffeigenschaften ab. Aufgrund der Rauheit und der eventuellen Fremdschichtbelegung der beiden Kontaktoberflächen stimmt diese Berührungsfläche, die auch als wirksame Kontaktfläche (A_w) bezeichnet wird, nicht mit der scheinbaren Kontaktfläche, die die makroskopische Berührungsfläche charakterisiert, überein. Die tragende Kontaktfläche (A_t) entspricht der Fläche aller mikroskopischen Berührungspunkte, die direkten metallischen Kontakt oder Kontakt mittels Fremdschichtbelegung haben. In Abbildung 2.1 ist schematisch der Zusammenhang zwischen den verschiedenen Kontaktflächen anhand einer ideal glatten und realen Oberfläche gezeigt [13].

 $^{^{2}}$ Fläche mit adsorbierten Molekülen und Atomen, durch die die Elektronen aber verlustfrei tunneln können



Abbildung 2.1.: Unter a) sind eine ideal glatte und eine rauhe, ebene Fläche in der Seitenansicht dargestellt. Unter b) ist die entsprechende Aufsicht dargestellt. Deutlich sind die verschiedenen Kontaktflächen zu erkennen. Die gestrichelten Linien entsprechen Höhenlinien. Die Graphik ist der Quelle [8] entnommen.



Abbildung 2.2.: In a) sind die Äquipotentialflächen und Stromlinien nahe einer Engestelle dargestellt. Der Parameter μ ist die vertikale Achse der vertikalen ellipsoidalen Flächen. In (b) ist ein elektrisch leitender Zylinder mit dem Radius R und einer beinhaltenden kreisförmigen Engestelle mit dem Radius a dargestellt. r und z sind zylindrische Koordinaten. Die Graphik ist der Quelle [15] entnommen.

Um den Engewiderstand zu beschreiben wird in der Theorie oft das Ellipsenmodell von Holm bemüht [12]. Diese Modell stellt die Ergebnisse trotz der Nichtberücksichtigung einiger Parameter in der Praxis am besten dar. Voraussetzungen für dieses Modell sind:

- Die Kontaktfläche (a-spot) ist eine Kreisfläche mit dem Radius a,
- der spezifische elektrische Widerstand ρ ist temperaturunabhängig,
- die Stromlinien sind Hyperbeln und die Äquipotentialflächen Ellipsoide.

Der Engewiderstand lässt sich nach diesem Modell wie folgt herleiten [12]. Der Widerstand zwischen einer Äquipotentialfläche im Abstand μ und der Verengung mit Radius a (Siehe Abbildung 2.2) kann beschrieben werden als

$$R_{\mu} = \frac{\rho}{2\pi} \int_{0}^{\mu} \frac{1}{a^{2} + \mu^{2}} d\mu = \left(\frac{\rho}{2\pi a}\right) \cdot \frac{1}{\tan(\frac{\mu}{a})}$$
(2.1)

wobei ρ der spezifische elektrische Widerstand des Materials ist. Wird der Abstand zwischen der Einengung und der Potentialfläche immer größer, wächst μ immer weiter und der Term $\frac{1}{\tan(\frac{\mu}{a})}$ geht gegen $\frac{\pi}{2}$. Somit vereinfacht sich der Engewiderstand eines Kontaktpartners zu $R_E = \frac{\rho}{4a}$ und der des Kontaktpaares zu $R_E = \frac{\rho}{2a}$.

In der Praxis setzt sich der eigentliche Kontakt durch viele α -Spots zusammen, die in Clustern auftreten. Die Lage dieser Cluster wird durch die Welligkeit der Probe bestimmt, während die Spots durch die Mikrorauhigkeit in ihrer Position festgelegt sind. Somit setzt sich der Engewiderstand einer Kontaktfläche aus der Anzahl und der Größe der α -Spots zusammen sowie der Anordnung und Größe der Cluster. Greenwood et. al. [16] verwendeten in ihren Berechnungen folgende Vereinfachung (Große Anzahl an kreisrunden Spots in einem Cluster), so dass für den Engewiderstand folgendes gilt:

$$R_E = \rho \cdot \left(\frac{1}{2na} + \frac{1}{2\zeta}\right) \tag{2.2}$$

n gibt die Anzahl der Spots wieder, a der durchschnittliche Radius der Spots $(\sum \frac{a_i}{n})$ und ζ der Radius des Clusters (Holm-Radius) [15]. Greenwood stellte weiterhin dar, dass ab einem bestimmten Spotradius der erste Term gegenüber dem zweiten Term an Bedeutung verliert und sich der Engewiderstand somit alleine über den Holm-Radius beschreiben lässt. Dies führt zu dem Schluss, dass der Engewiderstand unabhängig von der Verteilung und der Anzahl der Spots ist, solange der elektrische Kontakt gleichmäßig über die ganze technische Fläche stattfindet. Dies haben Nakamura et. al. auch in verschiedenen Simulationen nachweisen können [17].

Greenwood und Williamson [18] konnten in ihren Arbeiten belegen, dass die Mikrospitzen sich bei den meisten technischen Anwendungen hauptsächlich plastisch verformen. Dies griffen Bowden und Tabor [19] in ihren Arbeiten auf und nahmen an, dass beim Kontaktieren der Druck auf die Mikrospitzen in der Kontaktfläche vergleichbar mit den Fließkräften des weicheren Kontaktmaterials sind. Somit wird die Normalkraft durch das plastische Fließen des weicheren Materials unterstützt. Daraus lässt sich ein Zusammenhang zwischen den Werkstoffkennwerten einerseits und der Kontaktkraft und des Engewiderstandes andererseits herleiten:

$$F = H \cdot A_t \tag{2.3}$$

und

$$R_E = \sqrt{\frac{\rho^2 \eta \pi H}{4F}} \tag{2.4}$$

wobei H die Härte, F die Kontaktkraft und η ein empirischer Koeffizient für die Reinheit von Oberflächen ist. Dieser Zusammenhang gilt für Oberflächen ohne isolierende Schichten. Wenn leitende oder isolierende Schichten vorhanden sind, wird die rechte Seite der Gleichung 2.4 entsprechend modifiziert [15].

Der Zusammenhang zwischen Kraft, Härte und Widerstand bleibt davon unberührt, wie verschiedene Gruppen in ihren Experimenten gezeigt haben [20–22]. Eine detaillierte Beschreibung der Zusammenhänge ist in [15] nachzulesen.

Nachdem der Widerstand ohne Stromfluss näher beschrieben worden ist, beschreibt der nächste Absatz den Zustand bei einem zusätzlichen Stromfluss.

Bei einem metallischen Kontakt steigt die Temperatur in den Spots bei Stromfluss aus zwei Gründen an. Die Spots besitzen einen gewissen elektrischen Widerstand. Durch diesen Widerstand entsteht thermische Energie in Form von joul'scher Wärme. Durch die Energie wird die Temperatur erhöht. Der elektrische Widerstand ist nun aber auch abhängig von der Temperatur und wird mit steigender Temperatur größer. Das System beeinflusst sich somit selber. Zudem wird die Wärmeleitfähigkeit κ mit steigender Temperatur kleiner, was wiederum zu einem schlechteren Abtransport der Wärme in dem Kontakt führt. Bei guten elektrischen Leitern (Silber, Kupfer, Aluminium, etc.) ist der Anstieg bzw. Abfall der el. und therm. Leitfähigkeit mit der Temperatur relativ klein, somit kann sich immer ein thermisches Gleichgewicht einstellen. Betrachtet man nun jedoch Werkstoffe wie Eisen, Titan oder Nickel existiert eine Temperatur, ab der der Vorgang nicht mehr im thermischen Gleichgewicht ist [15].

Betrachtet wird im Folgenden die Erwärmung des Kontaktes durch elektrischen Stromfluss im thermischen Gleichgewicht. Dabei wird vorausgesetzt, dass die Wärme nur über Wärmeleitung in den Werkstoff dissipiert werden kann. Friedrich Kohlrausch [23] entwickelte im Jahre 1900 eine Spannungs-Temperatur-Beziehung, die von Holm auf die elektrischen Kontakte angewendet wurde. Unter den oben gegebenen Voraussetzungen gilt für die Kontaktspannung U und die Höchsttemperatur T_{max} an der Einengung folgender Zusammenhang:

$$\int_{T}^{T_{max}} \rho \kappa \, dT = \frac{U^2}{8} \tag{2.5}$$

Unter der Annahme, dass ρ und κ temperaturunabhängig sind und die maximale Temperatur im α -Spot (Einengung) zu finden ist, lässt sich Gleichung 2.5 wie folgt lösen

$$T_{max} - T = \frac{U^2}{8}\rho\kappa \tag{2.6}$$

Berücksichtigt man die Temperaturabhängigkeit von ρ und κ zusätzlich, ergibt sich folgender Zusammenhang

$$U^{2} = 8\kappa_{0}\rho_{0} \cdot \left[(T_{max} - T) + \frac{(\alpha - \beta)(T_{max}^{2} - T^{2})}{2} - \frac{\alpha\beta(T_{max}^{3} - T^{3})}{3} \right]$$
(2.7)

Wird die Kontakttemperatur für verschiedene Spannungen nach Formel 2.7 berechnet, ergibt sich eine Grenzspannung von 10 mV, ab der die Temperaturen in der Einengung und im Kontakt beginnen voneinander abzuweichen. Bei Potentialunterschieden größer als 100 mV kann es somit zur Erweichung und zum Schmelzen der α -Spots kommen [8, 15].

2.3. Schaltender Kontakt

Wie im vorangegangenem Abschnitt erwähnt, ist der einzige Zweck der Schaltkontakte das Wechseln zwischen zwei Zuständen (offen und geschlossen). Hierbei treten Erscheinungen auf, die im Wesentlichen die Lebensdauer und Zuverlässigkeit der Kontakte beeinflussen. Diese Phänomene hängen von einer Vielzahl von Einflussparametern ab, die in Abschnitt 2.4 näher beschrieben werden.

Erste Untersuchungen von Schaltvorgängen wurden von Holm [12] in Gleichstromkreisen mit ohmscher Last durchgeführt. Dabei ermittelte er für unterschiedliche Spannungswerte charakteristische Spannungs-Zeitverläufe, die in Abbildung 2.3 schematisch dargestellt sind und sowohl den Öffnungs- als auch den Schließvorgang repräsentieren.



Abbildung 2.3.: Schematische Darstellung der Spannungs-Zeitverläufe bei einem niedrigen a) und einem hohen Spannungswert b). In Graph b) brennt sowohl zwischen den Punkten I und II als auch zwischen III und IV ein Lichtbogen. Modifiziert nach [12].

Der Spannungs-Zeitverlauf in Abbildung 2.3 a) symbolisiert einen Kurve mit niedrigem Strom- und Spannungswert. Beim Einschalten nähern sich die Kontakte bis sie sich berühren (Punkt I). Die Spannung fällt auf einen Wert ab, der durch den Kontaktwiderstand und die Stromstärke gegeben ist. Beim Öffnen wiederum sinkt die Kontaktkraft und damit der Bereich der wirksamen Kontaktfläche ab. Mit der Reduzierung dieser stromtragenden Fläche steigt die Stromdichte und der Kontaktwiderstand an. Dadurch erhöht sich im Bereich der noch vorhandenen Berührungsflächen die Temperatur bis zum Schmelzpunkt des Materials an. Aufgrund der sich weiter auseinanderbewegenden Kontakte bildet sich eine Brücke aus schmelzflüssigen Material(Punkt II). Da sich die Kontakte immer noch weiter auseinander bewegen, nimmt die Temperatur der Schmelzbrücke immer weiter zu und die Oberflächenspannung und Viskosität weiter ab. Beim Überschreiten der Siedetemperatur, wird die Brücke instabil und explodiert (Punkt III). Bei diesem Schaltvorgang hat sich noch kein Lichtbogen ausgebildet.

Erhöht man hingegen die vorgegebenen Strom- und Spannungswerte über einen bestimmten Wert folgt der Spannungs-Zeitverlauf einem anderen Weg (Siehe Abbildung 2.3 b)). Nähern sich die offenen Kontakte einander an und die angelegte Spannung ist groß genug findet ein elektrischer Durchschlag statt (Punkt I) und ein Lichtbogen entsteht³. Berühren sich dann beide Kontakte fällt die Spannung wieder auf den Wert ab, der von dem Stromkreis vorgegeben wird. Wird der Schalter nun geöffnet finden die selben Phänomene wie bei niedrigen Spannungswerten statt, nur mit der Ausnahme, dass nach Erreichen der Siedetemperatur die Voraussetzungen für einen Lichtbogen gegeben sind. Die Schmelzbrücke explodiert und hinterlässt Metalldampf im Kontaktspalt. Diese an sich schon energiereichen Metalldampfatome erhalten durch die an-

 $^{^3}$ Die physikalischen Vorgänge der Lichtbogenentstehung werden in Kapitel 3.2 näher erläutert

gelegte Spannungsdifferenz mehr Energie, so dass es für einen Teil der Atome ausreicht um weitere Teilchen (Metall oder Gas) durch Stoßionisation zu ionisieren. Die Kathode besitzt zu diesem Augenblick eine Temperatur, die einen Elektronenaustritt vereinfacht. Überschreitet die angelegte Spannung also einen gewissen Wert entsteht ein Lichtbogen (Punkt III) [15]. Dieser kann solange existieren bis die treibende Spannung des Stromkreises nicht mehr ausreicht den Lichtbogen über den breiter werdenden Kontaktspalt aufrecht zu erhalten (Punkt IV). Der Lichtbogen erlöscht.

Ein Sonderfall beim Schließen von Kontakten stellt das mechanische Prellen dar. Aufgrund des Prellens heben die Kontakte wieder voneinander ab und können dabei eine Schmelzbrücke ausbilden die explodiert und wieder zu einem Lichtbogen führt. Aus diesem Grund wird versucht, die Prellvorgänge so gering wie möglich zu halten bzw. ganz zu vermeiden.

Wie diese Experimente gezeigt haben, lassen sich nun Grenzwerte von Strom- (I_{min}) und Spannungswerten (U_{min}) bestimmen, bei denen stabile Lichtbögen brennen. Dieses Phänomen lässt sich wie folgt deuten. Wenn ein Lichtbogen brennt, benötigt er eine gewisse Menge an Elektronen um zu existieren. Stehen diese aufgrund zu geringer Strom- bzw. Spannungswerte nicht oder nur eine bestimmte Zeit zur Verfügung erlöscht der Lichtbogen. Beide Mindestwerte sind materialabhängig [15]. Direkt nach Öffnung des Kontaktpaares ist die Mindestspannung U_{min} erforderlich damit ein Lichtbogen existieren kann. Öffnen sich die Kontakte weiter fällt mit zunehmenden Kontaktspalt eine immer größere Spannung $U_{Säule}$ über dem Lichtbogen ab und die Gesamtspannung steigt damit an (siehe Abbildung 2.4). Die Mindestspannung zum Erhalt eines Lichtbogens verhält sich proportional zur Summe von Austrittsarbeit des Materials und des Ionisierungspotentials des umgebenden Mediums [15].

Die Lichtbogenmindestspannung wird in der Literatur als die Summe aus Anoden- und Kathodenfall beschrieben [8, 15, 24] und ist in Abbildung 2.4 b) zu sehen. Direkt nach der Zündung des Bogens sind die Dimensionen des Plasmasäule klein, so dass die Spannung, die über dem Bogen abfällt, als vernachlässigbar anzusehen ist [24]. In Abbildung 2.4 c) ist der Kontaktspalt zwischen den Elektroden größer, so dass der Lichtbogen einen Teil des Spannungsabfalls zusätzlich zu den Elektrodenfällen verursacht.



Abbildung 2.4.: Spannungsverlauf zwischen Kathode und Anode einer Bogenentladung. Teilbild a) beschreibt die Situation direkt nach dem Zünden eines Lichtbogens. Der Spannungsabfall wird nur durch die Elektrodenfälle (V_m) verursacht. Dieser Wert entspricht dem U_{min} . Teilbild c) gibt den Zustand mit einem bestehenden Lichtbogen wieder. Zusätzlich zu V_m existiert noch der Spannungabfall über dem Lichtbogen V_{column} , die zusammen den Gesamtspannungsabfall V_{arc} ergeben. Die Graphik ist [24] entnommen.

2.4. Einflussparameter

Es existieren viele Einflussfaktoren, die die Schaltvorgänge und damit die Lebensdauer und Zuverlässigkeit entscheidend bestimmen. Sie reichen von den elektrischen Vorgaben des Stromkreises, über Umwelteinflüsse und konstruktionsbedingte Vorgaben bis hin zu den Werkstoffparametern. Abbildung 2.5 unternimmt den Versuch einer übersichtlichen Darstellung der verschiedenen Faktoren.



Abbildung 2.5.: Übersicht über die Einflussparameter bei Schaltvorgängen. Die Parameter sind in verschiedene Kategorien eingeordnet.

Das folgende Kapitel beschäftigt sich mit der detaillierten Beschreibung der einzelnen Effekte, die bei einem Lichtbogen auftreten können. Dabei steht die Wechselwirkung zwischen Lichtbogen und Kontaktmaterial im Vordergrund. Es werden aber auch die Grundlagen zum Plasma und zur Bogenentladung näher erläutert.

3. Plasma-Material-Wechselwirkung

Wie schon in den vorangegangen Kapiteln beschrieben schädigt der beim Schalten auftretende Lichtbogen das Kontaktmaterial. Um ein besseres Verständnis für die Plasma-Material-Wechselwirkungen zu entwickeln, werden in diesem Kapitel die Grundlagen des Plasmas und der Bogenentladung näher erläutert. Im weiteren Verlauf wird auf die Wechselwirkung zwischen Plasma und Material eingegangen.

3.1. Plasma

Es ist allgemein bekannt, dass Materie, je nach Druck und Temperatur, drei unterschiedliche Aggregatzustände annehmen kann: **Fest**, **Flüssig** und **Gasförmig**. Steigert man jedoch - bei gleichbleibendem Druck - die Temperatur und erhöht dadurch die Energie des Gases wird zu einem bestimmten Punkt die Ionisationsenergie der Gasatome bzw. Gasmoleküle erreicht. Dies führt zu einer drastischen Änderung der Eigenschaften. Der vierte Aggregatzustand ist erreicht - Das Plasma [25].

Der Begriff "Plasma" geht auf den Naturwissenschaftler Dr. Irving Langmuir zurück, der in einer Abhandlung im Jahre 1928 das erste Mal den Begriff Plasma bei Gasentladungen prägte [26]. Dabei erinnerten ihn die charakteristischen Schwingungen dieser Entladungen an die Schwingungen in organischen Plasmen. Die wichtigsten Bestandteile des gasförmigen Plasmas sind:

- Elektronen
- Positive/Negative Atomionen
- Positive/Negative Molekülionen
- Angeregte Atome/Moleküle
- Neutrale Atome/Moleküle
- Lichtquanten

Somit wird das Plasma elektrisch leitfähig und beeinflusst äußere, elektromagnetische Felder bzw. wird von diesen beinflusst.

Eine wichtige Eigenschaft des Plasmas ist die Debye-Abschirmung. Die freien Ladungsträger sammeln sich aufgrund der Coulomb-Wechselwirkung um ungleichnamige Partner herum an.

Dies sorgt für eine Abschirmung des elektrischen Feldes der Ladung. Eine weitere wichtige Eigenschaft des Plasmas ist die Quasineutralität . Es sind immer genügend Teilchen vorhanden um gegenteilige Ladungen abzuschirmen. Eine letzte besondere Eigenschaft des Plasmas ist die Wechselwirkung mit äußeren elektromagnetischen Feldern [25, 27, 28].

3.1.1. Wechselwirkungsprozesse im Plasma

Der Übergang eines elektrisch neutralen Gases in ein Plasma erfordert Energie, die auf verschiedene Weise dem Gas zur Verfügung gestellt werden kann (Thermische Energie, Strahlungsenergie und elektrische Felder). Ein Maß für den Energieinhalt eines Plasmas ist der Ionisierungsgrad $X_{Ion} = \frac{n_E}{n_E + n_0}$. Er wird definiert als das Verhältnis der Dichten von ionisierten Teilchen n_E und die Dichte der Summe aller Teilchen. Betrachtet man das Plasma im thermodynamischen Gleichgewicht kann durch die Saha-Gleichung (3.1) der Ionisationsgrad abgeschätzt werden. Diese Gleichung beschreibt auch das Ionisations-Rekombinations-Gleichgewicht in Abhängigkeit der Temperatur. Für diese Gleichung wurde der Fall der einfachen Ionisation angenommen ohne Beteiligung der negativen Ionen. Hierbei geben n_E und n_0 die Dichten der ionisierten und neutralen Teilchen an. T ist die Temperatur und W_{ion} ist die Ionisationsenergie der Neutralteilchen [27].

$$\frac{n_E}{n_0} \approx 3 \cdot 10^{27} \frac{T^{3/2}}{n_E} e^{-W_{ion}/T}$$
(3.1)

Wenn die Temperatur sich der Ionisierungsengerie W_{ion} annähert, erkennt man, dass der Ionisationsgrad schnell ansteigt.

Wie anfangs erwähnt finden verschiedene Prozesse zur Ladungsträgererzeugung und Ladungsträgervernichtung statt. Die Mechanismen der Ladungsträgererzeugng kann man vier Gruppen unterteilen [25]:

- Direkte Ionisation durch Elektronen
- Stufenweise Ionisation durch Elektronen
- Ionisierung durch Partikel
- Photoionisation.

Die direkte Ionisation durch Elektronen spielt hauptsächlich in kalten oder nicht-thermischen Entladungen eine Rolle. Hier trifft ein Elektron mit so hoher Energie auf neutrale Atome, Moleküle oder Radikale, so dass eine Kollision ausreicht um das Elektron heraus zulösen. Bei der stufenweise Ionisation werden schon vorher angeregte, neutrale Teilchen ionisiert. Dies spielt hauptsächlich bei thermischen Entladungen eine Rolle. Die Ionisierung durch Partikel findet statt, wenn die Energie der Stosspartner die Ionisierungsenergie überschreitet. Dies kann z.B. bei Zusammenstößen zwischen Ion und Molekül bzw. Ion und Atom der Fall sein. Die vierte Gruppe beinhaltet die Photoionisation bei der die Energie der Photonen ausreicht um ein Ionen-Elektronenpaar zu erzeugen [25].

Neben der Erzeugung von Ladungsträger, gibt es auch die Prozesse, die für die Abnahme derselben verantwortlich sind. Diese lassen sich in drei Gruppen zusammenfassen:

- Rekombination von Elektronen und Ionen
- Erzeugung von negativen Ionen
- Ladungstransfer in die Umgebung

Es gibt eine Vielzahl von verschiedenen Rekombinationsmöglichkeiten von Elektronen und Ionen, die alle eines gemeinsam haben: Verlust von Ladungsträgern. In nachfolgender Tabelle ist eine Auswahl der verschiedenen Prozesse nochmal schematisch dargestellt [25].

Stoßprozesse

Elektronenstossionisation	$A + e^- \rightarrow A^+ + e^- + e^-$
Elektronische Anregung	$A+e^-\to A^*+e^-$
Stufenweise Ionisation (I)	$A+e^-\to A^*+e^-$
Stufenweise Ionisation (II)	$A^* + e^- \rightarrow A^+ + e^-$
Penning-Ionisation	$A^* + B \rightarrow A + B^+ + e^-$
Photoionisation	$A+h\nu \to A^++e^-$
Umladung	$A^+ + B \rightarrow A + B^+$
Rekombination	$A^+ + e^- \to A$
Dreistoß-Rekombination	$A+B^++e^-\to A+B^*$
Bildung negativer Ionen	$A+e^-\to A^-$
Ion-Ion Rekombination	$A^- + B^+ \to A + B$

3.2. Gasentladungen

Gasentladungen sind aufgrund ihrer Komplexität bis heute Gegenstand der Forschung. Der Begriff Gasentladung bezeichnet dabei allgemein die Ionisierung eines Gases und die Entstehung und Aufrechterhaltung eines elektrisch leitenden Gasraums durch ein elektrisches Feld [29]. Da der Schwerpunkt dieser Arbeit nicht auf der Plasmaphysik liegt, sondern in der Wechselwirkung zwischen Gasentladung und Werkstoffen, sollen im Folgenden nur die physikalischen Grundlagen vorgestellt werden, die einem besseren Verständnis dienen sollen. Für eine tiefergehende Betrachtung wird auf die fachspezifische Literatur ([25, 29, 30]) verwiesen.

Die Entladung kann in verschiedene Phasen unterteilt werden, die zeitlich nacheinander ablaufen [25]:

- Vor-Durchschlagsphase (Pre-Breakdown): Ausbildung von Streamern.
- Durchschlagsphase (Breakdown): Es bildet sich der Plasma-Kanal.
- Entladungsphase (Discharge): Ein Lichtbogen brennt.
- Zusammenbruch der Entladung: Die Voraussetzung für das Vorhandensein einer Entladung ist nicht mehr gegeben.

Der eigentlichen Entladung vorangehen muss demnach der Aufbau einer leitfähigen Verbindung. Existiert eine leitende Verbindung zwischen den Elektroden wird dies als Durchbruch

bezeichnet.

Diese Phase kann nach unterschiedlichen Mechanismen auf atomarer Ebene ablaufen, je nach Abstand der Elektroden und dem Gasdruck. Für typische Elektrodenabstände bis in den Zentimeter-Bereich sind der Townsend- und der Streamermechanismus entscheidend. Für größere Abstände existiert noch der Leader-Mechanismus, der aber hier nicht genauer betrachtet werden soll. Während Ersterer als Kernpunkt das Wachstum von Elektronenlawinen beschreibt und für geringe Drücke und Abstände gilt, beinhaltet Letzterer das Wachstum eines ionisierten Kanals (Streamer) nach einer Startlawine. Diese Mechanismen sind ausführlich in der eingehenden Fachliteratur beschrieben [25, 29, 31]. Eine Grenze zwischen den verschiedenen Mechanismen ist nicht exakt definierbar und wird ungefähr bei einem Wert von 700 $Torr \cdot cm$ angesetzt [25]. Nach dem Durchschlag erfolgt die eigentliche Entladungsphase, die je nach vorherrschenden Parametern eine bestimmte Form annimmt und im Folgenden näher erläutert wird.

In elektrischen Kontakten finden diese Prozesse bei nahezu jedem Schaltvorgang unter bestimmten Bedingungen in vorgegebener Form statt [29]. In der Literatur gibt es unterschiedliche Versuche elektrische Entladungen zu klassifizieren. Rieder und Mitarbeiter schlagen eine kurze allgemeine Unterscheidung nach zwei Gesichtspunkten vor [1]:

• selbstständig und unselbstständig:

Der Mechanismus selbst stellt die Nachlieferung von abwandernden Ladungsträger sicher (*selbstständig*) oder die Ladungsträger müssen künstlich von außen zugeführt werden (z.B. elektromagnetische Wellen) (*unselbstständig*)

stationär (kontinuierlich) und nichtstationär (nicht kontinuierlich):
Die Entladung kann dauerhaft aufrecht erhalten werden (kontinuierlich) oder unterbricht sich von selbst (nicht kontinuierlich)

Darüber hinaus gibt es noch weitere Möglichkeiten der Klassifizierung, die hier kurz genannt werden sollen [25].

- Der Gasdruck im Plasma (Hoher Druck, niedriger Druck),
- Temperatur (Thermische und nichtthermische Entladungen),
- Stromart (Gleich- bzw. Wechselstrom).

Die im folgenden betrachteten Entladungsarten gehören zur Gruppe der stationären, selbsterhaltenden Entladungen unter Gleichstrom, die zwischen zwei Elektroden existieren. Dabei spielt die Bogenentladung für diese Arbeit die wichtigste Rolle, da sie hauptsächlich in den untersuchten Spannungs- und Strombereichen vorkommt und somit für die Wechselwirkung mit den Leiterwerkstoffen verantwortlich ist. Es existieren unterschiedliche Bereiche für die
verschiedenen Entladungsarten die durch Spannung U und Strom I charakterisiert werden. Dies wird in Grafik 3.1 verdeutlicht:



Abbildung 3.1.: Strom- und Spannungs-Charakteristik einer Entladung (stationär, selbsterhaltend): (BC) Townsend-Dunkelentladung, (DEF) Glimmentladung, (FGH) Bogenentladung. Modifiziert nach [25].

Beim Erreichen einer bestimmten Spannung U_t kann der Durchbruch initiert werden. Bei weiter steigendem Strom wird im Anschluss der Bereich Bereich der Dunkelentladung (Bereich BC) durchlaufen. Vorraussetzung ist jedoch das Vorliegen der Durchbruchsspannung U_D , die die selbsterhaltende Eigenschaft der Entladung bestimmt. Steigert man den Strom durch Erhöhung der Spannung oder Verringerung des Widerstandes, so ist aufgrund des Elektrodenmechanismus nun weniger Spannung über dem Kontakt notwendig, um den Strom zu erhalten (Bereich CD). Man durchläuft den Bereich der Glimmentladung (Bereich DEF). Soll entsprechend mehr Strom geleitet werden, ist mehr Spannung über dem Kontakt nötig, die Kurve steigt an. Beim Übergang zur Bogenentladung (Bereich FGH) wechselt erneut der Emissionsmechanismus. Mit steigendem Strom ist nun weniger Spannung über dem Kontakt notwendig.

3.2.1. Bogenentladung

Die in dieser Arbeit entscheidende physikalische Erscheinung ist die Bogenentladung (siehe auch Bereich DEF in Abbildung 3.1). Die Bogenentladung ist die vorherrschende Entladungsform beim Öffnen und Schließen elektromechanischer Schaltkontakte unter Last. Diese Entladung wird häufig von einer Leuchterscheinung begleitet, dem sogenannten Lichtbogen. Diese Entladung an sich ist selbsterhaltend und tritt insbesondere bei Strömen höher als (>1A) und hohen Gasdrücken auf [8]. Damit die Gasentladung selbstständig abläuft, müssen Elektronen aus der Kathode in den Gasraum austreten. Der Elektronenemissionsmechanismus wird im Wesentlichen durch vier verschiedene Prozesse bestimmt, die abhängig vom jeweiligen Kathodenmaterial sind. Die auftretenden Emissionsmechanismen sind die thermoionische Emission, die feldunterstütze thermoionische Emission, die Feldemission und die Thermo-Feldemission, wobei letztere eine Kombination aus den drei vorherigen ist [8, 15, 25]. Bei der Bogenentladung spielt in der hier betrachtetten Anwendung die Thermo-Feldemission die wohl wichtigste Rolle. Darüber hinaus sind noch die Emission durch Stoß und der sogenannte Photoeffekt zu erwähnen, die aber für die Aufrechterhaltung des Elektronenstroms in der Bogenentladung vernachlässigt werden können [8, 15, 25].

In Abbildung 3.2 sind die Mechanismen anhand des Potentialverlaufes im Übergang Festkörper / Vakuum dargestellt.



Abbildung 3.2.: Schematische Darstellung der vier verschiedenen Emissionsmechanismen in Abhängigkeit ihrer Energie: Bei der reinen Thermoemission muss die Austrittsarbeit W_A überwunden werden. Ein zusätzlich angelegtes elektrisches Feld mit der Stärke E sorgt für eine Abnahme der Austrittsarbeit, so dass die feldunterstützte Thermoemission stattfinden kann. Übersteigt das elektrische Feld einen gewissen Wert, so können Elektronen auch ohne thermische Anregung austreten ("kalte" Feldemission). Die Thermofeldemission ist eine Kombination aus den anderen drei Mechanismen [25].

Bei der reinen thermischen Emission muss mindestens die Austrittsarbeit des Festkörpers W_A überwunden werden um ein Elektron aus dem Metall heraus zulösen. Dies ist die Energiedifferenz zwischen dem höchst besetzten elektronischen Level (Fermilevel) und dem Austrittsniveau

Material	Austrittsarbeit [eV]
Ag	4,73
Cu	$4,\!4$
Al	4,25
C	4,7
Pt	5,32
W	$4,\!54$

 Tabelle 3.1.:
 Austrittsarbeiten einiger Elektrodenmaterialien [25].
 Elektrodenmaterialien [25].</th

ins Kontinuum. Sie wird bei diesem Mechanismus allein durch thermische Energie erbracht und entsteht einerseits durch Einschlag von Ionen auf der Kathode und andererseits durch joulsch'e Wärme innerhalb der Kathode. Der Zusammenhang zwischen der Sättigungsstromdichte j_S und Temperatur T wird durch die Richardson-Dushman-Gleichung

$$j_S = A_R \cdot T^2 \cdot exp\left[-\frac{W_A}{k \cdot T}\right] \tag{3.2}$$

beschrieben. Dabei ist A_R die Richardson-Konstante, k_B die Boltzmann-Konstante und W_A die Austrittsarbeit. In der Tabelle 3.1 sind exemplarisch einige Austrittsarbeiten W_A von reinen Metallen dargestellt [25].

Beim Anlegen eines zusätzlichen, elektrischen Feldes wird der Potentialverlauf derart verformt, dass die Elektronen eine endliche Tunnelwahrscheinlichkeit besitzen. Dadurch wird die Austrittsarbeit reduziert, was als Schottky-Effekt bezeichnet wird. Der Zusammenhang zwischen reduzierter Austrittsarbeit und elektrischem Feld ist in Gleichung 3.3 dargestellt, wobei W_A die Austrittsarbeit, $W_A(0)$ die Austrittsarbeit ohne externes Feld und E das externe, elektrische Feld repräsentiert:

$$W_A = W_A(0) - 3.8 \cdot 10^{-4} \sqrt{E} \tag{3.3}$$

Die Änderung der Austrittsarbeit in Abhängigkeit vom Strom ist relativ gering, gewinnt aber durch das Einsetzen in die Richardson Gleichung sehr stark an Bedeutung. [25]

Bei hohen elektrischen Feldern (> $1 \cdot 10^6 \text{ V/cm}$) spielt neben der Absenkung der Austrittsarbeit auch das Tunneln von Elektronen eine immer größere Rolle. Die Tunnelwahrscheinlichkeit steigt, je größer das angelegte, elektrische Feld ist. Die Abhängigkeit der Stromdichte zum elektrischen Feld wurde zuerst von Fowler und Nordheim beschrieben

$$j = K_1 \cdot \frac{|E|^2}{W_A} \cdot exp \left[-\frac{K_2 \cdot (W_A)^{\frac{3}{2}}}{|E|} \right]$$
(3.4)

Dabei bezeichnen K_1 und K_2 materialabhängige Konstanten und E das elektrische Feld.

Die thermoionische Feldemission nutzt alle drei Effekte um die benötigten Emissionsströme bereitzustellen.

Die bisher diskutierten Mechanismen gehen von einer ideal glatten Oberfläche der Kathode aus, so dass keine geometrischen Einflüsse auf das externe Feld wirken können. In der Realität ist eine Oberfläche aber nicht ideal glatt, sondern besitzt eine Topographie. Alpers et al. hat 1964 deswegen folgende Erweiterung der Formel für das elektrische Feld vorgeschlagen, um diese Einflüsse beim Elektronenaustritt zu berücksichtigen [32]:

$$E = \frac{\psi \cdot U}{d}$$

E steht für das elektrische Feld, U für die angelegte Spannung, d für den Elektrodenabstand und ψ für einen Verstärkungsfaktor. Dieser Faktor setzt sich zusammen aus zwei Teilen, die einerseits die Topographie der Oberfläche (ψ_m) berücksichtigen und andererseits die ungleiche Feldverteilung zwischen den Elektroden (ψ_g) [32]. Für die Ergebnisse ist vor allem der Faktor ψ_m wichtig, so dass auf diesen näher eingegangen wird. Der Spitzen- bzw. Kanteneffekt ist aus der Literatur bekannt. Es konnte an Vakuumschaltern nachgewiesen werden, dass dieser Effekt auch bei normalen Oberflächen zum Tragen kommt [33–35]. Orte können z. B. Risse, Korngrenzen, Poren, Einschlüsse etc. sein, die lokal eine Feldüberhöhung verursachen. Abbildung 3.3 zeigt eine Auswahl möglicher Oberflächeneeinträchtigungen [35].



Abbildung 3.3.: Beispiele für Oberflächeneinflüsse, die zu einer Feldüberhöhung und damit zu einer lokalen Erniedrigung der Austrittsarbeit W_A beitragen. Entnommen aus [35].

3.3. Plasma-Material-Wechselwirkung

Wie schon in den vorangegangen Kapiteln erwähnt schädigt die Bogenentladung an den Berührungsstellen mit den Elektroden das Material. An diesen Berührungs- bzw. Übergangsstellen (auch Fußpunke genannt) herrschen Temperaturen, die hohe Werte erreichen können [36]. Unter Normaldruck ist die höchste ereichbare Temperatur wohl mit der Siedetemperatur des Werkstoffs gleich zusetzen. Jedoch können höhere Drücke den Siedepunkt zu höheren Werten hin verschieben. Die auftretende Bogenentladung besitzt aber auch eine positive Eigenschaft, nämlich die Wirkungsweise als "selbst regelnder" Widerstand. Somit können Überspannungen beim Ausschalten verhindert und andere Elemente (z.B. Verbraucher, etc.) geschützt werden [6]. Um ein besseres Verständnis für die Plasma-Material-Wechselwirkungen zu entwickeln, müssen die an den Elektroden ablaufenden Mechanismen genauer betrachtet werden. Aufgrund der Rolle der Kathode als Elektronendonator, ist diese besser untersucht als die Anode. Dies zeigt sich in zahlreichen Veröffentlichungen zu diesem Thema. Zusätzlich sind die meisten Untersuchungen im Vakuum durchgeführt worden und nur einige wenige in einer Atmossphäre, welches bei den folgenden Ausführungen beachtet werden muss.

Der schematische Aufbau einer Bogenentladung ist in Abbildung 3.4 dargestellt und ist auch in Abschnitt 2.3 andiskutiert worden. Die Bogensäule (Plasma) befindet sich in der Mitte der beiden Elektroden. Dort ist die Potentialdifferenz relativ gering. Zu beiden Seiten geht dann die Bogensäule über Übergangszonen zu den Elektrodenregionen ¹ (Anoden- bzw. Kathodenregion) über, die eine stärkere Potentialdifferenz aufweisen. Die Potentialdifferenz in der Anodenregion U_{AF} kontrolliert den Zufluss der Elektronen in Abhängigkeit des Entladungsstromes. Der Spannungsabfall in der Nähe der Kathode dient zur selbstständigen Bereitstellung der Elektronen [8]. Die beiden Elektrodenfälle bzw. Elektrodenspots sollen im Folgenden aufgrund ihrer Bedeutung als Verknüpfungspunkt zwischen Material und Plasmasäule genauer beschrieben werden.

¹ auch Elektrodenfälle genannt



Abbildung 3.4.: Aufbau eines Lichtbogens: a) Exemplarische Darstellung der auftretenden Gebiete (+,- geladene Teilchen, o neutrale Teilchen) b) Potentialverlauf zwischen den Elektroden eines Lichtbogens (U_B - Bogenspannung, U_S - Säulenspannung, U_{AF} - Anodenfall, U_{KF} - Kathodenfall). Entnommen aus [8].

3.4. Kathodenspot

Das Auftreten von Kathodenspots ist an bestimmte Bedingungen geknüpft. Sie treten generell bei Materialien mit niedrigem Schmelzpunkt und bei ausreichenden Entladungsströmen und Gasdrücken auf. Eine Übersicht über den Aufbau und die Abläufe nahe der Kathodenoberfläche findet man in [29, 37]. Der Kathodenspot stellt im Allgemeinen bei Entladungen den Elektronendonator dar. Die verschiedenen Möglichkeiten der Elektronenerzeugung sind schon in Abschnitt 3.2.1 erläutert worden. Die Entladung kann nur bestehen, wenn genügend Elektronen erzeugt werden. Eine energetische Betrachtung zeigt, wieso sich die Berührungsflächen an der Kathodenoberfläche zu Fußpunkten ausbilden. Betrachtet man die Gleichungen für die thermische Emission und die Feld-Emission genauer, dann erkennt man, dass ein Anstieg der Fläche eine lineare Änderung des Emissionsstromes hervorruft, während die Änderungen durch das elektrische Feld bzw. die Temperatur exponentieller Natur sind. Da eine mittelmäßige Erhöhung von Temperatur und el. Feld auf einer kleinen Fläche weniger Energie kostet, als eine kleine Erhöhung auf einer großen Fläche, wird auf Grund der thermodynamischen Grundsätze der Prozess mit dem geringeren Energieaufwand bevorzugt. Ein Spot entsteht [36]. Der Übergang von Plasma zu Kathode ist fließend und wird im Allgemeinen durch zwei unterschiedliche Schichten realisiert. Die oberflächennahe Schicht ist ca. 10 nm dick und in ihr finden aufgrund der geringen Dicke (unterhalb der mittleren freien Weglänge der Elektronen) keine Kollisionen und somit auch keine Ladungsträgererzeugung statt. In ihr werden die Ionen in Richtung Kathode beschleunigt. Die Raumladung ist positiv. Die sich daran anschließende Schicht ist die sogenannte Ionisierungsschicht. Sie besitzt eine größere Ausdehnung (um die 100 μm) und in ihr werden durch die emittierten Elektronen die neutralen Teilchen (hauptsächlich vaporisierte Atome der Kathode) ionisiert. Abbildung 3.5 illustriert die Vorgänge an der Kathode.



Abbildung 3.5.: Schematische Darstellung der Abläufe in der kathodennahen Schicht. Sie besteht aus zwei unterschiedlichen Bereichen, dem kollisionslosen und dem Ionisierungsbereich. Die Ionen werden angezogen und Elektronen über die verschiedenen Emissionsmechanismen emittiert. Sie erreichen erst in der Ionisierungsschicht soviel Energie, dass sie Metall- oder Gasatome ionisieren können.

Um die hohen Ströme für einen Lichtbogen gewährleisten zu können, müssen genügend Ionen in der Ionisierungsschicht erzeugt werden. Dies geschieht vorzugsweise mit den vaporisierten Atomen der Oberfläche. Die dichten Metalldämpfe sorgen für eine ausreichende Zahl an Ionen und somit auch Elektronen. Untersuchungen haben gezeigt, dass hohe Drücke in der Kathodenregion nicht nur im Vakuum, sondern auch unter atmosphärischen Bedingungen eine Rolle spielen. Aus diesem Grund gehen einige Wissenschaftler davon aus, dass es das gleiche Modell ist, da bei genügend hohem Druck in der Ionisierungsschicht das umgebende Medium keine Rolle mehr spielt [38, 39]. Hantzsche äußert in einer Übersichtsarbeit über den Kathodenfußpunkt sogar die Vermutung, dass neben den zwei Hauptaufgaben aus der klassischen Theorie (Elektronenemission und Metalldampfbereitstellung) noch weitere Mechanismen eine Rolle spielen, die aber bis heute noch nicht vollständig bekannt sind [37].

Anders [36] beschreibt die Bildung des Spots und die dort stattfindenden Vorgänge der Elektronen- und Plasmaerzeugung in vier Stufen. Nach diesem Modell besteht die Entladung aus einer Ansammlung von explosionsartig freiwerdenden Elektronen innerhalb einzelner Zentren.

- "pre-explosion" Phase
- "explosive emission" Phase
- "post explosion" Phase
- "final cooldown" Phase

Anders setzt das Vorhandensein eines Lichtbogens und damit die zugehörigen Mechanismen (Ionenbombardement, Elektronenfluss, etc.) voraus. Die einheitliche Oberfläche zeigt bei genauerem Hinschauen eine große Inhomogenität. Jeder Punkt der Oberfläche hat unterschiedliche Eigenschaften (Oxidbelegung, Adsorbate, Rauhigkeit, Mikrostruktur etc.). Aus diesem Grund existiert ein Punkt, für den die Energieeinbringung höher ist, als für die umgebenden Punkte (Phase 1). Wird nun lokal durch eine niedrige Austrittsarbeit und ein hohes elektrisches Feld ein bestimmtes Maß an Energie überschritten, führt dies zu Phase 2, der explosiven Emission. Diese Phase ist der Grundstein für das sogenannte Ecton-Modell, welches von Mesyats et al. entwickelt wurde. Eine thermische Rückkopplung zwischen Elektronenemission und joulsch'er Wärme erhitzt das Material immer mehr bis es explodiert. Diese Explosionen erzeugen Krater, die bei späteren Untersuchungen auf der Oberfläche zu sehen sind. Dieser Phase schließt sich Phase 3 an. Das Material des Kraters ist noch flüssig und das Plasma sehr dicht. Neben der Elektronenemission verdampft auch Material aus dem geschmolzenen Bereich. Dieser nichtionisierte Metalldampf repräsentiert einen Bereich niedriger Leitfähigkeit und erhöht somit den el. Widerstand. Dies führt zu einer hohen Beweglichkeit des Spots. Neben Verdampfung werden auch noch Metalldroplets generiert, die aus dem Krater geschleudert werden. Der genaue Mechanismus wird unter dem "particle ejection" Modell beschrieben [40]. Das Ecton-Modell erklärt viele Phänomene, die auf der Kathode auftreten. Es wurde jedoch auf Basis von Untersuchungen bei Durchschlagsentladungen entwickelt. Inwiefern es auch auf Schaltentladungen zutrifft, ist bisher noch nicht untersucht worden [36].

3.5. Anodenspot

Die Vorgänge an der Anode sind bis heute nicht endgültig geklärt. Während die Erkenntnisse über das Plasma in den letzten 50 Jahren stark angestiegen sind, gibt es nur wenige neue Erkenntnisse über die Elektrodenregionen. Ein Studium der darüber vorhandenen Standardliteratur zeigt zudem, dass im Bereich der Kathode mehr Untersuchungen unternommen wurden, als bei der Anode [29, 30, 41, 42]. Ein Grund dafür ist das fehlende Verständnis bei der Wechselwirkung zwischen Plasma und Anode, wobei diese von vielen Parametern abhängt (Stromstärke, Stromdichte, umgebende Medien) [43]. Vor allem die Stromstärke und Stromdichte spielen eine große Rolle, da davon die verschiedenen Modi des Lichtbogens beeinflusst werden. Einen Überblick über die aktuellen Modelle für Stromstärken über 50A geben Heberlein et al. [43], Mentel [44] und Shkol'nik [45].

Nach dem allgemeinen Verständnis übernimmt die Anode im kalten Zustand hauptsächlich die Aufgabe eines Elektronenkollektors bei der Entladung, ohne selbst in den Prozess einzugreifen. Wird jedoch ein bestimmte Temperatur überschritten, so wird auch die Anode aktiv und ein Anodenspot kann gebildet werden. Die bisher bekannten Mechanismen an der Anode sind in Abbildung 3.6 dargestellt.



Abbildung 3.6.: Schematische Darstellung der Abläufe in der anodennahen Schicht. Sie besteht im Gegensatz zur Kathode nur aus einem Bereich [29]. Dieser Bereich bildet eine negative Raumladung aus, da die positiven Ionen alle zur Kathode hin beschleunigt werden. Der Elektroneneinschlag bewirkt das Aufschmelzen und Verdampfen des Anodenmaterials.

Die Untersuchungen von Miller an Vakuumentladungen ergaben, dass - abhängig von der Stromstärke - fünf verschiedene Modi von Plasma-Anoden-Anbindung existieren [46–48].

- Diffuse-Arc Mode
- Footpoint Mode
- Anode-Spot Mode
- Intense-Arc Mode
- HAVA Mode (nur bei thermisch isolierten Anoden)

Während der Kontakt beim "Diffuse-Arc" - Mode diffus und unschädlich für die Anode ist, beginnt die Anode bei einer Steigerung der Stromstärke aktiv zu werden und wechselt in einen Spot - Modus. Die Spot - Modi führen alle zu einer Schädigung der Anode.

3.6. Schädigungsmechanismen

Die Funktionsweise der Schädigungsmechanismen bei elektrischen Schaltkontakten ist aufgrund der Komplexität bis heute noch nicht vollständig geklärt. Als eine der Grundvoraussetzungen kann aber die Wechselwirkung des Lichtbogens mit den Elektrodenmaterialien genannt werden. Die ablaufenden mikroskopischen Veränderungen führen zu makroskopischen Erscheinungen, die im schlimmsten Falle den Ausfall des Schalters bedeuten:

- Veränderung des Kontaktwiderstandes durch: Abbrand², Degradation der Mikrostruktur, Bildung von schlecht leitenden Deckschichten.
- Verschweißen von Kontaktstücken durch: Degradation des Mikrogefüges, Aufschmelzen des Materials, Materialwanderung.

Die Übergangsbereiche des Plasmas (Anodenfall, Kathodenfall) zu den Elektroden, sind die Hauptgebiete der Werkstoffschädigung. Durch die Bombardierung mit Teilchen und der dadurch entstehenden Erwärmung wird das Material lokal verändert und zerstört. Während ein Materialverlust (Abbrand) direkt als entstandener Schaden detektiert werden kann, zeigen die entstehenden Mikrostrukturveränderungen erst nach und nach ihre negative Wirkung (Widerstandserhöhung, Viskositätsänderung, Änderung des Verschweißverhaltens etc.).

Da die Temperatur und der Energieeintrag eine wichtige Rolle bei den Schädigungsmechanismen spielt, werden im Folgenden die verschiedenen Aufheiz- und Abkühlmechanismen an den Elektroden erläutert. Für die Kathode kann man sie folgendermaßen zusammenfassen [36]:

 $^{^{2}}$ Material verlust

Aufheizmechanismen

- Joul'sche Wärme,
- Ionen- und Elektronenbombardement,
- Kondensation von Atomen,
- Strahlungswärme aus dem Plasma.

Abkühlmechanismen

- Schmelzen und Verdampfen von Atomen,
- Kathodenstrahlung,
- Wärmeleitung in die Elektrode,
- Wärmekonvektion an umgebendes Medium.

An der Anode laufen die gleichen Mechanismen ab, nur mit anderer Gewichtung. Hier ist vor allem das Elektronenbombardement vorherrschend, während das Ionenbombardement eher vernachlässigt werden kann.

Für die Materialschädigung durch Entladungseinwirkung (nicht nur bei Schaltkontakten) existieren in der Literatur verschiedene Mechanismen (z. B. Particle-Ejection, Sputtering, Verdampfung und Materialwanderung). Die wichtigsten sollen kurz zusammengefasst werden.

1. Das Particle-Ejection-Modell

Durch die thermische Einwirkung von Ionen werden die Bereiche auf der Kathode bis zum Schmelzpunkt erhitzt und schmelzen auf. Dabei wird ein Teil des schmelzflüssigen Materials konzentrisch nach außen gedrückt und formt so einen Krater. Der andere Teil kann als Partikel nach außen geschleudert werden. Gray et al. [40] und Wang et al. [49] entwickelten zu diesen experimentell nachweisbaren Phänomenen jeweils ein Modell für Kathoden. Gray setzt eine Krafteinwirkung durch das Ionenbombardement auf die geschmolzene Oberfläche voraus. Dieser Krafteinwirkung ist die Rückstoßkraft des Materials entgegengesetzt. Bricht nun die Kraft des Ionenbombardements aufgrund des verlöschenden Lichtbogens zusammen, ist der rücktreibenden Kraft nur noch die Oberflächenspannung des flüssigen Materials entgegengesetzt. Wenn diese kleiner als die rücktreibende Kraft ist, wird ein Partikel erzeugt und hinausgeschleudert. Wang hingegen beschreibt das Herausschleudern der Partikel als Reaktion auf die Fließeigenschaften des geschmolzenen Metalls. Sind die durch das auftretende Bombardement Strömungen eher laminar werden keine Partikel gebildet. Zeigt die Schmelze eher turbolentes Fließverhalten, dann wird Material verspritzt und Partikel können gebildet werden.

2. Sputtering

Das Sputtern ist eine weitere Quelle für die Materialschädigung an den Elektroden. Durch den Beschuss von Ionen und Atomen werden in der oberflächennahen Schicht zu einem großen Teil durch elastische Stöße Stoßkaskaden ausgelöst. Überschreitet die übertragende Energie die Bindungsenergie des Werkstoffs und ist der Impuls von der Elektrode weg gerichtet, lösen sich die Atome aus dem Materialverbund. Diese Art der Schädigung wird hauptsächlich bei Glimmentladungen an Zündkerzen erwartet [50]. Es gibt aber auch Modelle, die diesen Effekt bei elektrischen Kontakten beschreiben [51].

3. Verdampfung

Beim Verdampfen werden die Atome durch thermische Einwirkung und nicht durch Stoßprozesse freigesetzt. Das Verdampfen ist nach der Theorie ein wichtiger Bestandteil des sich selbst erhaltenden Lichtbogens, da so zusätzlich Ionen erzeugt werden.

4. Materialwanderung

Materialwanderung ist eine Folgeerscheinung der Schaltprozesse und führt häufig bei Gleichstromschaltungen zu einem endgültigen Versagen. Durch die Entladungen findet ein Materialfluss von einer Elektrode zur anderen statt. Somit führt dies auf einer Elektrode zu einer Materialablagerung, während die andere Elektrode einen Materialabtrag erfährt. Durch die Gleichstrombelastung kann dieser Materialtransfer soweit führen, dass der Zwischenraum der Kontakte metallisch überbrückt wird. Dies führt zu einem sofortigen Versagen des Schalters. Die Materialwanderungen sind jedoch Nettoströme, da sich die Transportrichtung während des Lichtbogens verändern kann. Germer [52] prägte die Begriffe anodischer und kathodischer Lichtbogen. Nach seiner Definition bezeichnet man den Transfer von der Anode zur Kathode als anodische Phase, während der Transfer von der Kathode zur Anode als kathodische Phase des Lichtbogens bezeichnet worden ist. Chen und Sawa [53] verknüpften die zwei verschiedenen Phasen direkt mit der metallischen und der Gasphase des Lichtbogens, deren Entstehen mit der Schmelzbrückenexplosion in Verbindung steht. Diese Interpretation wird auch von Slade [54] aufgegriffen und für Vakuum bzw. Gasatmosphären näher erläutert. Die metallische Phase eines Lichtbogens startet nach dieser Theorie direkt nach der Schmelzbrückenexplosion. Zu diesem Zeitpunkt besteht der Raum zwischen den Kontakten aus nichtleitendem Metalldampf, der unter hohem Druck steht und erst ionisiert werden muss. Die emittierten Elektronen aus der Kathode ionisieren die Metallatome und sputtern aufgrund ihrer Energie und des geringen zurückgelegten Weges Atome von der Anodenoberfläche. Die ionisierten Metallatome werden zur Kathode hin beschleunigt und scheiden sich dort ab. Wird der Abstand der Elektroden nun größer und der Anteil der Metalldampfatome kleiner, spielt die Ionisierung von Gasmolekülen eine immer größere Rolle. Die Elektronen verlieren durch Ionisierungsstöße Energie und somit auch ihre Wirkung auf die Anode. Die ionisierten Gasatome werden jedoch auf die Kathode hin beschleunigt und verursachen dort Sputtering und Aufheizeffekte, die eine Schädigung der Kathode nach sich ziehen.

In dem Bereich der Materialwanderung wurden verschiedene experimentelle Untersuchungen mit unterschiedlichen Parametern durchgeführt und dementsprechend auch unterschiedliche Beobachtungen gemacht. Chen konnte zeigen, dass die Wahl der Phase von der genutzten Stromstärke abhängt [55]. Sato dagegen zeigt das gegenteilige Verhalten bei einer Stromstärke zwischen 1-100 A [56]. Leung stellte fest, dass bei 14 V Gleichstrom die anodische Phase beim Schließen und die kathodische Phase beim Öffnen auftritt [57]. Neuere Arbeiten von der Gruppe um Ben Jemaa et al. zeigen, dass ein direkter Zusammenhang zwischen Lichtbogenlänge und Lichtbogenphase existiert [58].

4. Entladungen in flüssigen Medien

Diese Arbeit befasst sich auch mit Schädigungen im Bereich der gepulsten Elektrodeposition, weswegen die Besonderheiten von Entladungen in flüssigen Medien im Folgenden beschrieben werden sollen. Trotz intensiver Literaturrecherche konnten keine Veröffentlichungen zur elektroerosiven Schädigung und der Plasma/Material - Wechselwirkung von titanbasierten Materialien in flüssigen, leitfähigen Medien gefunden werden. Aus diesem Grund wird für die Einführung in dieses Thema das Electrical Discharge Machining genutzt. Während bei Schaltkontakten der Lichtbogen unabdingbar ist, entwickelte sich der Lichtbogen in der Materialbearbeitung zu einem heute unverzichtbaren Instrument. 1955 unternahm Solotych einen Versuch die bis dahin vorhandenen Kenntnisse in einem Buch zusammenzufassen [59]. Durch das moderne Electrical Discharge Machining (EDM) können heute Werkstoffe mit hoher Härte bearbeitet oder mit komplexer geometrischer Form (z.B. Werkzeuge, Formen, etc.) hergestellt werden, was wiederum bei konventionellen Bearbeitungsmethoden nur unter großen Schwierigkeiten möglich ist. Beim Wirkprinzip des EDM wird das physikalische Phänomen der elektrischen Entladungen genutzt. Zwei leitende Elektroden werden mit einem bestimmten Abstand (Arbeitsspalt) zueinander in ein Dielektrikum getaucht und eine elektrische Spannung wird angelegt. Wird die Durchschlagsfestigkeit des Arbeitsmediums¹ (Dielektrikum) überschritten kommt es zur Bildung einer Entladung, die im weiteren Verlauf das Material schädigt [60]. Das Prinzip des Funkenerodierens ist in Abbildung 4.1 visualisiert.

¹ bestehend aus elektrischer Leitfähigkeit des Dielektrikums und dem Elektrodenabstand



Abbildung 4.1.: Schematische Darstellung des electrical discharge machining. Zwischen dem Werkstück und dem Werkzeug wird in einem isolierenden Medium (flüssiges Dielektrikum) eine elektrische Entladung gezündet. Entnommen aus [60].

4.1. Entladung in Dielektrika

Um die Wechselwirkung zwischen dem Plasma und dem Werkstoff in flüssigen Medien zu beschreiben existieren drei verschiedene Theorien von denen sich jedoch die von den beiden russischen Forschern Lazarenko/Lazarenko [61] durchgesetzt hat. Diese beschreibt die Materialschädigung als thermischen Prozess. Die Elektroden werden während des Entladevorgangs durch Elektronen- bzw. Ionenbombardement bis zum Schmelzpunkt erhitzt, so dass ein schmelzflüssiger Bereich entsteht. Beim weiteren Ansteigen der Temperatur kann ein Teil des geschmolzenen Werkstoffes auch verdampft werden. Diese Wechselwirkung ist vergleichbar mit den Beobachtungen bei den Schaltkontakten. Das flüssige Medium übernimmt bei dieser Entladungsart eine besondere Rolle. Es kühlt die Elektroden, es schreckt die geschmolzenen Partikel ab und es säubert den Elektrodenzwischenraum von Partikeln.

Den Ablauf des elektrischen Durchschlages im flüssigen Medium kann man in vier Teilbereiche unterteilen, die durch verschiedene Strom- und Spannungsverläufe gekennzeichnet sind [60].

- Bereich A Vor-Durchschlagsphase (Pre-Breakdown): In diesem Bereich wurde die Spannung angelegt und die ersten Streamer werden in der Flüssigkeit ausgebildet.
- Bereich B Durchschlagsphase (Breakdown):
 Die Spannung fällt ab und der Strom nimmt abrupt zu. Es bildet sich der Plasma-Kanal.
- Bereich C Entladungsphase (Discharge):

Dies Phase ist vergleichbar mit der Entladungsphase in Gasen. Strom und Spannung pendeln sich auf ein bestimmtes Niveau ein. Im Plasmakanal selbst befindet sich keine Flüssigkeit mehr. Die Elektronen und Ionen werden zu den Elektroden hin beschleunigt und erwärmen diese bis zur Schmelz- bzw. Siedetemperatur. Die Krater entstehen.

• Bereich D - Post-Entladungsphase (post discharge):

Die Werte für Spannung und Strom gehen auf Null zurück. Durch den Druck der umgebenden Flüssigkeit implodiert der Plasmakanal. Durch die Implosion wird das geschmolzene Material herausgelöst, erstarrt und wird von dem flüssigen Medium fortgespült.

Einen Überblick der vier Teilbereiche kann in Abbildung 4.2 gefunden werden.



Abbildung 4.2.: Schematische Darstellung der vier Phasen während einer EDM-Prozedur. a) zeigt die Vor-Durchschlagsphase bei der sich erste Streamer zwischen den Elektroden ausbilden. Die zweite Phase (Durchschlag) ist in b) dargestellt. Danach geht der Prozess in die dritte Phase (Entladungsphase) über (c). Während dieser Phase entstehen die Krater und der Materialabtrag. Nach der Entladungsphase bricht der Plasmakanal zusammen und die Flüssigkeit strömt wieder zurück und schwemmt dabei herausgelöste Metallteilchen mit sich (d) & e)). Modifiziert nach [60].

Die unterschiedlichen Entladungsarten und die Entladungsentstehung ist schon in Kapitel 3.2.1 besprochen worden. Der wichtigste Unterschied zwischen Entladungen in flüssigen und gasförmigen Medien liegt in der Dichte des umgebenden Mediums. Der Durchbruch wird um so schwerer, je dichter das zu durchschlagende Medium ist. Eine große Bandbreite von verschiedenen flüssigen Dielektrika sind schon untersucht worden:

• Flüssige Kohlenwasserstoffe (z.B. Toluol, Cyclohexan, Isooktan, etc.),

- Wasser,
- Öle,
- Flüssige Silikone,
- Flüssige Gase (z.B. Argon, Stickstoff, etc.).

Der Durchbruch in flüssigen, dielektrischen Medien ist schon lange ein Gegenstand der Forschung und es existieren zahlreiche zusammenfassende Veröffentlichungen zu diesem Thema [62–67]. Die physikalischen Zusammenhänge sind jedoch bis heute nicht restlos geklärt und sind noch Gegenstand aktueller Forschung. Vor allem die Vor-Durchschlagsphase und die damit verbundene Enstehung von leitfähigen Kanälen (Streamern) wird kontrovers diskutiert. Es existieren zwei verschiedene Modelle, die anerkannt sind. Auf der einen Seite das reine elektronische Modell [62] und auf der anderen Seite das Partikel- bzw. Blasenmodell [63]. Die Schwierigkeit der Verwendung der Modelle besteht darin, dass beide experimentell nachgewiesen worden sind und auch gleichzeitig auftreten können. Beide Modelle haben aber eines gemeinsam. Die Initiierung der Streamer geschieht in Bereichen niedriger Dichte, seien es Cavitäten (elektronisches Modell) oder Gasblasen (Blasenmodell).

Die Vor-Durchschlagsphase lässt sich in drei Unterbereiche gliedern:

1. Initierung (A):

Beim elektronischen Modell wird davon ausgegangen, dass durch die angelegte äußere Spannung die Elektronen aus der Kathode heraustunneln können. Einmal im dielektrischen Medium bewegen sie sich unter dem Einfluss des elektrischen Feldes auf die Anode zu. Diese Elektronen verlieren auf Grund der hohen Dichte des Mediums schnell ihre Energie und heizen dadurch lokal das Dielektrikum auf. Durch das Erwärmen dehnt sich dieser lokale Bereich aus und seine Dichte wird dadurch reduziert.

Im Gegensatz dazu wird bei dem Blasenmodell angenommen, dass an mikroskopischen Spitzen der Kathode durch Feldemission das Dielektrikum lokal so stark erhitzt wird, dass es verdampft. Eine Gasblase entsteht.

2. Wachstum (B):

Beim elektronischen Modell können nun nachfolgende Elektronen in der Region mit niedrigerer Dichte immer weitere Wege zurücklegen (die freie Weglänge wird größer) und der Bereich wird auf diese Weise immer größer bis die Elektronen durch das äußere Feld nun genug Energie aufnehmen können um Stoßionisation im Dielektrikum durchzuführen. Dieses Feld niedrigerer Dichte ist leitfähig.

Beim Blasenmodell erhitzen die austretenden Elektronen das Dielektrikum immer weiter, so dass neue Gasblasen auf der Vorhandenen entstehen. Diese können zusammenwachsen oder auch als Gasblasenkette existieren. Innerhalb dieser Blasen findet auch Stoßionisation statt - der Streamer wächst. Somit ist das Wachstum des Streamers eine Wiederholung von Elektronenaustritt, Erhitzen des Dielektrikums und Gasblasenbildung.

3. Durchschlag (C):

In beiden Modellen wächst der ionisierte Pfad in Richtung Anode, bis er mit dieser Kontakt bekommt. Der Durchschlag beginnt und bildet eine Plasmasäule aus, die vom Dielektrikum durch eine gasförmige Schicht abgetrennt ist.

Es sei an dieser Stelle nochmal verdeutlicht, dass diese Modelle keinen Anspruch auf Vollständigkeit erheben. Die sogenannte Pre-Breakdown Phase ist abhängig von der Spannung im Spalt, der Spaltbreite, den Elektroden, der Geometrie, des Dielektrikums, der Dichte, der Leitfähigkeit, der der Temperatur etc. Sie zeigen aber das Grundprinzip der elektrischen Entladung in dielektrischen Flüssigkeiten und die bisherigen Experimente deuten darauf hin, dass diese Entladung mit der Entladung in der Gasphase verwandt ist.

4.2. Entladung in leitfähigen Medien

Der vorangegangene Abschnitt hat auf den Entladungsvorgang im flüssigen Medium anhand von nichtleitenden Flüssigkeiten hingeführt. Für die angestrebten Untersuchungen der titanbasierten Werkstoffe ist jedoch die Betrachtung von leitfähigen Flüssigkeiten von essentieller Bedeutung. Zun diesem Thema existieren nur wenige Veröffentlichungen, die wiederum aus dem Themengebiet der Materialbearbeitung stammen. Durch die Kombination von Electrical Discharge Machining (EDM) und Electrochemical Machining (ECM) wird das Werkstück sowohl durch Elektrolyse², als auch durch Entladungen geformt. Diese Form der Materialbearbeitung wird auch als elektrochemisches Funkenerosionsverfahren (ECDM)³ bezeichnet [69]. Beim ECDM - Prozess wird eine gepulste Spannung wie beim EDM angelegt, wobei der elektrochemische Prozess dann in der Zeit vor dem Durchschlag stattfindet. Das Erosionsmodell ist vergleichbar mit dem Modell in dielektrischen Flüssigkeiten, nur das zusätzlich eine elektrochemische Auflösung stattfindet. Die Wechselwirkung des Werkstoffes mit dem Entladungsplasma ist wieder thermisch.

 $^{^{2}}$ Eine kurze Zusammenfassung der Elektrochemie ist in A gegeben und kann auch in [68] nachgelesen werden

 $^{^3}$ engl. Electrochemical Discharge Machining (ECDM)

5. Elektrodenmaterialien

5.1. Kontaktwerkstoffe für Schaltkontakte im Niederspannungsbereich

In der Elektrotechnik werden je nach Spannungs- und Strombereich unterschiedliche Elektrodenbzw. Kontaktwerkstoffe für das Schalten des elektrischen Stromes eingesetzt. Nach VDE-Richtlinien wird zwischen Niederspannungs- ($\leq 1kV$) und Hochspannungsbereich (> 1kV) unterschieden. Diese Bereiche lassen sich noch weiter unterteilen, wobei die Grenzen nicht genau festgelegt sind. Eine Übersicht über die Einsatzgebiete von verschiedenen Kontaktwerkstoffen findet man in Abbildung 5.1. Diese Aufstellung macht deutlich, dass der Kompositwerkstoff Silber/Zinnoxid ein Kontaktwerkstoff mit einem breiten Anwendungsgebiet ist.

Die guten chemischen und physikalischen Eigenschaften der Edel- und Halbedelmetalle sind für die besondere Rolle unter den Kontaktwerkstoffen verantwortlich. Die sehr gute Korrosionsbeständigkeit, die niedrige Neigung unter Sauerstoffeinfluss Oxide zu bilden und die hohe elektrische und thermische Leitfähigkeit bilden die Grundvoraussetzung für einen guten Leiterwerkstoff. Bei der Auswahl eines Kontaktwerkstoffes müssen die speziellen Beanspruchungen berücksichtigt werden, die an die Kontakte gestellt werden:

• Einschaltvorgang:

Beim Einschalten treten sogenannte Prellvorgänge auf, die zu einem mechanischen Abrieb, Lichtbogenzündung und damit zu Materialwanderung und Materialabbrand führen können. Desweiteren werden durch die Prelllichtbögen das Material aufgeschmolzen, so dass es zu Verschweißungen führen kann.

• Stromleitung:

Beim Stromfluss wird der Kontaktwiderstand durch das Kontaktmaterial bestimmt, welches bei falscher Wahl zu Verschweißungen führen kann.

• Ausschaltvorgang:

Durch das Auftreten des Lichtbogens tritt Materialwanderung und -verlust auf. Das Material beeinflusst darüber hinaus auch die Eigenschaften des Lichtbogens.

Einsatzbereiche von Kontaktwerkstoffen



Abbildung 5.1.: Darstellung der Einsatzgebiete der verschiedenen Kontaktwerkstoffe in Schaltkontakten [70].

Die Beanspruchungen führen zu speziellen Eigenschaften, die ein Kontaktwerkstoff haben muss, die sich auch gegenseitig ausschließen können. Somit ist die richtige Wahl eines Kontaktwerkstoffes immer ein Kompromiss aus verschiedenen Anforderungen und speziell auf sein Einsatzgebiet zugeschnitten. In Abbildung 5.3 sind die gewünschten Schalteigenschaften (grau) den Werkstoffeigenschaften des Kontaktmaterials (rot) gegenübergestellt. Die Zeichen "-" und "+" bezeichnen die gewünschte bzw. geforderte Tendenz [6].



Abbildung 5.2.: Zusammenhang zwischen Werkstoff- (rot) und Schalteigenschaften (grau). Das "+" steht für einen hohen, das "-" für einen niedrigen Wert. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Zusammenhänge komplex und teilweise sich auch die einzelnen Anforderungen gegenseitig widersprechen [6, 8].

Neben den reinen Metallen (Gold, Silber, Kupfer, etc.) und Metalle für Sonderanwendungen (Titan) haben sich auch Legierungen und Kompositwerkstoffe durchgesetzt. Eine besondere Rolle im Niederspannungsbereich spielt seit Jahren der Kompositwerkstoff Silber-Cadmiumoxid (Ag/CdO). Zu diesem Werkstoff gibt es zahlreiche Veröffentlichungen und Untersuchungen zu seinem Schaltverhalten seit den fünziger Jahren. Der Werkstoff Ag/CdO wurde seitdem im Strombereich zwischen 10 A bis 10.000 A genutzt, bis aus umwelt- und gesundheitlichen Gründen ein Umdenken stattgefunden hat. Aus diesem Grund begann man schon in den siebziger Jahren mit der Suche nach einem Ersatz [9]. Aktuell sind zwei oxidische Zusätze etabliert (Zinn- und Zinkoxid), die in weiten Bereichen (z.B. Relais, Schütze, etc.) das Cadmiumoxid ersetzt haben.

Silber-Metalloxide werden bevorzugt eingesetzt, da das Silber unter den Metallen die beste elektrische Leitfähigkeit aufweist und zudem sich gegenüber den meisten Gasen inert zeigt. Eine Ausnahme bildet die Reaktion mit Schwefel, unter dessen Einfluss Schwefelsulfid (Ag_2S) gebildet werden kann. Jedoch ist diese Verbindung weich und zersetzt sich über 300 °C. Die keramische Komponente wiederum begünstigt die Schalteigenschaften bei Ein- und Ausschaltvorgängen (z.B. Abbrand, Verschweißneigung).

In der Literatur werden für das gute Schaltverhalten grundlegend zwei Aspekte verantwortlich gemacht [13, 15, 71]:

- Durch eine hinreichend stabile keramische Komponente wird beim Aufschmelzen der Silbermatrix deren Viskosität erhöht. Dies führt zu einem geringeren Verspritzen des Silbers und somit zu geringerem Materialverlust.
- Unter dem thermischen Einfluss des Lichtbogens werden die in der Matrix unlöslichen Oxide zersetzt. Durch diese Phasenumwandlung kann ein Teil der thermischen Energie "absorbiert" werden und ein Kühleffekt tritt ein. Dadurch kann der Materialverlust des Kontaktwerkstoffes durch Verdampfen verringert werden.

Bei Silber/Zinnoxid finden beide Aspekte ihre Anwendung, wobei jedoch die Viskositätserhöhung aufgrund der höheren Schmelz- und Siedetemperatur höher zu bewerten ist. Zusätzlich stellen die harten Oxide beim Öffnungsvorgang Sollbruchstellen dar, womit Verschweißungen vorgebeugt wird. Die in der Literatur existierenden Werte für Schmelz- und Siedetemperatur des Zinnoxids weichen voneinander ab. Einige Untersuchungen geben einen Schmelzpunkt von > 1900 °C mit anschließender Zersetzung an [72–74], während andere Analysen einen Schmelzpunkt von 1630 °C und einen Siedepunkt von ~ 2000 °C festlegen [75, 76]. Kalkulationen mittels thermodynamischer Größen gehen sogar von einem Schmelzpunkt von 2000 °C und einem Siedepunkt von ~ 2500 °C aus [77–79]. Aufgrund der später präsentierten Ergebnisse, muss es einen Temperaturbereich zwischen Schmelz- und Siedetemperatur existieren, da ansonsten keine schmelzflüssigen Oxidphasen nachgewiesen werden könnten. Die unterschiedlichen Werte können möglicherweise auf Verunreinigungen zurückgeführt werden.

Eine zusammenfassende Aufstellung der physikalischen Eigenschaften von Silber und Zinnoxid liefert Tabelle 5.1.

Eigenschaft	Silber Ag	Zinnoxid SnO_2		
Schmelztemperatur [°C]	961	$1630\ [76]\ /\ 2000\ [77-79]$		
Siedetemperatur [°C]	2200	2000 [76] / 2500 [77–79]		
Elektronenaustrittsarbeit [eV]	4,2 - $4,7$ (25 °C)	ca. 4,7 (25 °C)		
Spezifischer elektr. Widerstand $[\Omega m]$	$1,47 \cdot 10^{-8}$	$4 \cdot 10^4$		
	28,5 · 10 ⁻⁸ (1507 °C)	2,56 (1546 °C)		
Permittivität	-18,31 (realer Anteil)	24		
Ionisationsenergie K-Schale [eV]	7,58	Sn: 7,34; O: 13,6		
Therm. Ausdehnungskoeffizient $\left[\frac{1}{K}\right]$	$25,9\cdot 10^{-6} (1273 \ ^{\circ}C)$	$4, 4 \cdot 10^{-6} (1273 \ ^{\circ}C)$		
Dichte $\left[\frac{g}{cm^3}\right]$	10,49	6,95		
Kristallstruktur	kfz	tetragonal		
Gitterparameter a,c [nm]	a=0,409	a=0,4737; c=0,3185		
Wärmeleitfähigkeit $[W/m K]$ (RT)	435 40			

Tabelle 5.1.: Physikalische Eigenschaften von Silber und Zinnoxid [72, 76, 80–85].

Aufgrund der thermischen Beeinflussung des Kontaktmaterials durch den Lichtbogen und die damit verbundenen eingefrorenen thermischen Nichtgleichgewichtszustände müssen auch mögliche Phasenänderungen der Verstärkungsphase berücksichtigt werden, die eine Änderung der thermischen, mechanischen und physikalischen Eigenschaften nach sich ziehen würde. Es existieren drei bekannte Modifikationen der Verbindung aus Zinn und Sauerstoff [77, 79]:

- SnO_2
- \bullet SnO
- Sn_3O_4

 SnO_2 ist aufgrund seiner Halbleitereigenschaften, die am Besten untersuchte Zinnoxid - Modifikation. Sie existiert ab einem Anteil von 66 at.-% Sauerstoff [79] und ist thermisch stabil bis zum Siedepunkt. Ab 1300 °C existiert jedoch eine Phasenumwandlung von festem SnO_2 in gasförmigen Sauerstoff und SnO nach folgender Formel [86, 87]

$$SnO_2(f) \rightleftharpoons SnO(g) + \frac{1}{2} \cdot O_2(g)$$

Leite et al. konnte anhand von Thermogravimetriemessungen zeigen, dass ein Masseverlust bei Nanopartikeln ab ca. 1300 °C auftritt [87]. Gemessen wurde bis zu einer Temperatur von 1550 °C bei einer Aufheizgschwindigkeit von 10 °C pro Minute. Der gemessene Masseverlust war selbst bei den hohen Temperaturen sehr gering [87]. Diese geringe Masseänderung in Verbindung mit der höheren Reaktivität der Nanopartikel lässt vermuten, dass eine Umwandlung in die gasförmige Phase nur sehr langsam und partiell vonstatten geht.

Phase	Zusammensetzung (O at%)	Bravaisgitter	Pearson Symbol	c/a Verhältnis
SnO	50	Tetragonal	tP4	1,2687
Sn_3O_4	57,1	Triklin	-	-
SnO_2	66,7	Tetragonal	tP6	$0,\!6726$

Tabelle 5.2.: Kristallographische Daten des Zinn - Sauerstoff - Systems [77, 78]

Um die drei Modifikationen zu unterscheiden ist eine Analyse ihrer kristallographischen Struktur unumgänglich. Die Strukturen sind bekannt (siehe Tabelle 5.2). Ausnahme bildet hier das Sn_3O_4 . Die exakte Struktur ist noch nicht endgültig geklärt, jedoch ist bekannt, dass es sich um ein triklines System handelt [77, 88].

Aufgrund der weiten Verbreitung des Werkstoff Silber-Zinnoxid im Niederspannungsbereich, beschäftigt sich diese Arbeit mit der mikrostrukturellen Untersuchung von Silber-Zinnoxiden. Nur eine tiefergehende Betrachtung des Materials und der Gefügebildung vor und nach dem Schalten kann zu entscheidenden Hinweisen und weiterführenden Erkenntnissen führen.

5.1.1. Stand der Forschung Ag/SnO_2

Im Bereich der Erforschung und Optimierung elektrischer Schaltkontakte, insbesondere des Ersatzes von Silber-Cadmiumoxid, wurden in den letzten vierzig Jahren viele Untersuchungen vorgenommen und auch veröffentlicht. Allein die Anzahl der veröffentlichten Publikationen und die Masse der, die Schalteigenschaften, beeinflussenden Faktoren (Siehe Abschnitt 5.3) gibt einen Überblick über die Vielschichtigkeit und Größe des Problems. Dass die physikalischen Mechanismen hinter dem Schaltvorgang zusätzlich abhängig von Strom- und Spannungsparametern sind, erhöht die Komplexität weiter. Ein Großteil der veröffentlichten Arbeiten beschäftigt sich mit der vergleichenden Untersuchung von verschiedenen Schalteigenschaften (z.B. Abbrand, Überhitzung, Lebensdauer, Verschweißung, Lichtbogenlöschung, Kontaktwiderstand, Materialwanderung etc.) bei unterschiedlichen Kontaktwerkstoffen, Herstellungsmethoden und elektrischen Beanspruchungsparametern. Eine Auswahl der dazu durchgeführten Untersuchungen findet man in [9, 89–97].

Beim Studium der Literatur im Bereich der Kontaktwerkstoffe stellte sich die Schwierigkeit, dass viele Untersuchungen und Tests im Laufe der Jahre durchgeführt worden sind, jedoch bei unterschiedlichen elektrischen (z. B. AC, DC, static gap test, Lebensdauerschaltung etc.) und technischen (z. B. Herstellungsmethoden, oxidische Beimengungen, Additive, Einfach- & Mehrfachschaltung etc.) Parametern. Die folgenden Literaturstellen sind eine Auswahl aus den durchgeführten Untersuchungen der letzten 20 Jahre und geben einen kurzen Überblick über das weite Feld der Fragstellungen [89, 95, 97–103]. Meistens sind die Schaltparameter, wie Abbrand, Verschweißneigung, Materialwanderung und Prellverhalten vergleichend untersucht worden, die dazugehörige tiefergehende Materialauswertung und getrennte Betrachtung von Anode und Kathode aber vernachlässigt worden. Die einzelnen Schalteigenschaften werden sehr stark durch den Werkstoff beeinflusst und umgekehrt [104]. Deswegen ist die Kenntnis des Grundzustandes und des geschalteten Zustandes des Werkstoffgefüges unverzichtbar für eine genaue Analyse der vorliegenden Mechanismen der Wechselwirkung Lichtbogen/Werkstoff. Aus diesem Grund sind im folgenden Abschnitt nur die Arbeiten näher beschrieben, die einen direkten Bezug zwischen Lichtbogen und Werkstoffgefüge aufgezeigt haben. Da auch hier die Gefügecharakterisierung nicht im Vordergrund der Untersuchungen gestanden hat, sind sie nach den jeweilig analysierten Effekten gruppiert.

Untersuchung in Abhängigkeit des Materialtransfers und des Phasenübergangs (anodischer / kathodischer Bogen)

Wingert und Leung haben Durchschlagsversuche mit verschiedenen Wiederholzyklen an reinem Silber, Silber/Cadmiumoxid und Silber/Zinnoxid durchgeführt und die dabei entstandenen Krater und Materialverschiebungen beschrieben [105]. Die Krater und Mikrostrukturen sind mit einem Rasterelektronenmikroskop abgebildet worden. Einzelheiten des Gefüges sind jedoch nicht zu erkennen. Sie beschreiben die Krater der Einzeltests jedoch als Schädigungen mit ausgeprägten Lichtbogenspots. Die Mehrfachbefunkung (10.000 und 100.000 Zyklen) hat zu einer Materialwanderung von der Kathode in Richtung Anode geführt. Es sind auch an Oxid verarmte Bereiche und redepositioniertes Material (Silber und Zinnoxid) in den mehrfachbefunkten Proben gefunden worden. Eine nähere Beschreibung fehlt jedoch.

Chen et al. haben den Übergang zwischen anodischer und kathodischer Phase anhand von Palladiumkontakten im Gleichstrom bei verschiedenen Stromstärken analysiert [55]. Dabei haben sie festgestellt, dass zwei verschiedene Kraterformen bei 2 und 4 Ampere existieren. Innerhalb dieses Bereiches existiert ein Mischkrater, der aus beiden Kratern besteht. Es existiert aber keine weitere Beschreibung der Krater. Chen nutzt den Masseverlust an Anode und Kathode um einen Materialtransfer nachzuweisen. Dabei hat sich gezeigt, dass unter 2 A ein Gewichtsverlust an der Anode eintritt, während ab 4 Ampere das Gewicht zunimmt. An der Kathode ist es genau umgekehrt. Dies führt er auf den anodischen und kathodischen Bogen zurück.

Lee et al. haben Einzelbefunkungsversuche an reinem Silber mit einer angespitzten Eisenkathode durchgeführt [106]. Als ein Ergebnis beschreiben sie die Kraterbildung auf der Silberanode in Abhängigkeit des Abstandes zwischen den Elektroden. Bei geringem Abstand (1 μm) entsteht ein Krater mit radial verspritztem Material am Kraterrand. Das Material wird durch das Elektronenbombardement geschmolzen und nach außen geschleudert. Diese Kraterformation wird der anodischen Phase bzw. der Metalldampfphase zugeordnet. Bei höheren Elektrodenabständen (10 μ m) ist zusätzlich zum Krater Silberpulver auf der Anode gefunden worden. Dies führt Lee auf den größeren Abstand und die dadurch begünstigte kathodische Phase des Lichtbogens zurück. Der größere Abstand führt zu der Gasphase des Lichtbogens und die Ionen des umgebenden Mediums sputtern das Silber auf der Kathode weg. Dieses Material besitzt genügend Energie um auf der Anode zu redepositionieren. Zur Untermauerung werden REM-Bilder der Krateroberflächen bei unterschiedlichen Abständen herangezogen.

Ben Jemaa und Morin haben 2002 Ergebnisse veröffentlicht, durch die nachgewiesen werden konnte, dass die anodische und kathodische Phase des Lichtbogens nicht mit der Metalldampfund der Gasphase des Lichtbogens gleichgesetzt werden kann [58, 107]. Die Untersuchungen haben gezeigt, dass der Wechsel zwischen den Phasen von einem kritischen Abstand der Elektroden während des Öffnungsvorgangs abhängt. Dieses Ergebnis ist durch Krateraufnahmen der Anode und Kathode belegt, die beide einen zweizonigen Aufbau gezeigt haben. Einen inneren stark geschädigten Bereich und einen äußeren kaum geschädigten Bereich. Der innere Bereich ist der anodischen Phase und der äußere Bereich der kathodischen Phase zugeordnet worden. Der Übergang zwischen beiden Phasen ist durch Gewichtsmessungen nachgewiesen worden.

Untersuchung in Abhängigkeit der Schalteigenschaften

Behrens et al. haben 1997 drei verschiedene Materialien (Silber/Cadmiumoxid und Silber/ Zinnoxid mit Additiven) untersucht und die Schalteigenschaften Verschweißneigung, Übertemperatur und Materialtransfer anhand von Querschliffen im Kraterbereich versucht zu erklären [94]. Die Versuche sind als Mehrfachschaltversuche als Öffnungs- und Schließoperation mit Gleichstrom durchgeführt worden. Dabei ist festgestellt worden, dass die Oxidpartikel sich im oberflächennahen Bereich der Kraterzone angereichert und fein verteilt vorgelegen haben. Zudem sind auch flächendeckende Oxidschichten nachgewiesen worden. Der Anstieg der Übertemperatur und des Kontaktwiderstandes ist mit den entstandenen Oxidanordnungen erklärt worden. Es konnte auch ein Materialtransfer gemessen werden, der aber einen Nettotransfer von der Anode zur Kathode beschreibt. Dies wird durch die Kombination der Öffnungs- und Schließoperationen begründet. Obwohl in Gleichstrom geschaltet worden ist, ist keine Unterscheidung zwischen Anode und Kathode durchgeführt worden.

Rieder und Neuhaus führten Untersuchungen zur Verschweißneigung und Materialtransfer an Silber/Nickel Werkstoffen (Ag/Ni0.15) bei einer Schließoperation unter Gleichstrom durch [108].

Dabei haben sie die Krater mittels Lichtmikroskopie bei unterschiedlichen Lichtbogendauern analysiert. Die Ergebnisse zeigen einen Unterschied der Krater in Abhängigkeit der Lichtbogendauer. Bei einer kurzen Zeitspanne zeigen die beiden Elektrodenkrater dasselbe Ausehen und näherungsweise auch den gleichen Durchmesser. Brennt der Lichtbogen einen längeren Zeitraum verändern sich die Krater. Rieder beschreibt den Anodenkrater als stark aufgeschmolzen und umgeben von feinen Silberpartikeln. Die Kathode zeigt ein zweizonigen Aufbau. Der innere Bereich ist stark aufgeschmolzen, während der äußere Bereich zwar größer aber dafür geringfügiger beeinflusst worden ist. Rieder begründet die Änderungen der Krater durch einen Übergang von der kathodischen in die anodische Phase.Diese Kraterbeschreibung ähnelt der Darstellung von Ben Jemaa et al. [58, 107].

Neben den reinen Gefügeveränderungen durch das Schalten sind auch Mehrfachschaltungen mit unterschiedlichen Oxidgehalten durchgeführt worden. Dabei konnten Zusammenhänge zwischen Abbrand und Oxidgehalt festgestellt werden und zwar in der Art, dass mit steigendem Oxidgehalt der Abbrand abnimmt [97].

Untersuchung in Abhängigkeit der Additive

Rong und Mingzhe untersuchten das Erosionsverhalten von Silber/Zinnoxid - Werkstoffen in Abhängigkeit der Additive Wolframoxid, Indiumoxid und Bismutoxid [90]. Die Experimente sind sowohl unter Gleichstrom als auch unter Wechselstrom in einem Mehrfachschaltversuch durchgeführt worden. Die Experimente zeigen einen Einfluss der Additive auf das Übertemperaturverhalten und den Kontaktwiederstand, welches sie auf eine bessere Benetzbarkeit von Silber und Zinnoxid im Gefüge zurückführen. Die bessere Benetzbarkeit begründet Rong auch durch REM-Aufnahmen der Krateroberfläche. Der Werkstoff mit dem Additiv Indiumoxid zeigt gegenüber den beiden anderen Werkstoffen ein ausgeprägtes Rissnetzwerk. Die Risswachstumsmechanismen werden aufgrund der besseren Benetzbarkeit unterdrückt.

Jeannot et al. haben 1994 Ergebnisse veröffentlicht, die speziell die Wechselwirkung zwischen Silber/Zinnoxid (12 Gew.- $\% SnO_2$), Additiven und der Gefügeausbildung nach einem Lichtbogen beschreiben [109]. Die durchgeführten Studien sind sehr ausführlich und behandeln das Thema Benetzbarkeit. Die Besonderheit liegt in der Durchführung des Experiments. Es ist kein Lichtbogen, sondern ein Laser als Energiequelle genutzt worden. Somit sind die beschriebenen Gefügeänderungen rein thermischer Natur. Sie haben die verschiedenen Additiven den vorkommenden Gefügemodifikationen zugeordnet, die schon in einer früheren Veröffentlichung beschrieben worden sind [110]. Abbildung 5.3 gibt die Zuordnung wieder.

SUMMARY OF DOPANT INTERACTIONS WITH Ag-SnO2									
Material Composition		Prediction of Surface Structure	Observed Surface Structure from	Anticipated Electrical Performance Characteristics					
Base Material	Dopant	from Physical Data (DTA, Wetting Angle, etc.)	LASER Fusion Experiments	Erosion	Welding	Contact Resistance			
AgCdO	•	•	Silver aones and holes	High	Average	Low			
Segment 1									
Ag-SnO ₂	none	Silver zones and holes	Silver aones and holes	High	Average	Low			
Ag-SnO ₂	RuO ₂	Silver zones and holes	Silver aones and holes	High	Average	Low			
Ag-SnO ₂	MgO	Silver zones and holes	Silver aones and holes	High	Average	Low			
Ag-SnO ₂	GeO ₂	Silver zones and holes	Silver aones and holes	High	Average	Low			
Segment 2									
Ag-SnO ₂	TaC	Silver zones and metal oxide layer	Silver zones and metal oxide layer	High	High	High			
Ag-SnO ₂	Ta ₂ O ₅	Silver zones and metal oxide layer	Silver zones and metal oxide layer	High	High	High			
Ag-SnO ₂	AnO	Silver zones and metal oxide layer	Silver zones and metal oxide layer	High	High	High			
Segment 3									
Ag-SnO ₂	CuO	Cells or networks	Cells or networks	Low	Ачестаде	Low			
Ag-SnO ₂	WO ₃	Cells or networks	Cells and silver zones	Low	High	Low			
Ag-SnO ₂	Bi2O3	Cells or networks	Networks and holes	Low	Low	Low			
Ag-SnO ₂	TeO ₂	Cells or networks	Networks and holes	Low	Low	Low			
Segment 4									
Ag-SnO ₂	MoO ₃	Cells or networks	Silver zones and holes	High	Aveerage	Low			
Ag-SnO ₂	Sb_2O_3	Silver zones and metal oxide layer	Silver zones and holes	High	Aveerage	Low			

TABLE V

Abbildung 5.3.: Übersicht aus der Arbeit von Jeannot et al. über den Zusammenhang zwischen Additiven und beobachteten Gefügeänderungen [109].

Untersuchung der Gefügeänderung durch Lichtbogeneinfluss

Neben der erwähnten Arbeit von Jeannot et al. existieren nur sehr wenige Arbeiten die sich mit der direkten Wechselwirkung Materialgefüge - Lichtbogen beschäftigen. Eine Arbeit veröffentlichten Ambier et al. im Jahr 1991. In dieser Arbeit beschreibt er einige Aspekte der Mikrostrukturänderung während des Schaltens des Werkstoffes Silber-Zinkoxid [110]. Die Untersuchungen von Ambier sind unter Wechselspannung und einem Strom von 2.000 A durchgeführt worden. Dabei sind folgende Gefügebestandteile nach einem Schaltvorgang beobachtet worden [110].

- Oxidfreie Zonen (vornehmlich an der Oberfläche),
- Streifen bzw. Platten aus Oxid. Entstehung durch zusammentreffende Oxidpartikel bei schwacher Benetzung des Oxids vom flüssigen Silber,
- Poren mit Oxidbelegung am Porenrand,
- Bildung von Oxidnetzwerken,
- Zellen (Agglomerationen von Zinnoxiden, deren Mitte teilweise mit Silber gefüllt ist).

Diese Strukturen konnten auch durch Laser- und Heizexperimente im Ofen erzeugt werden, so dass die thermische Energie wohl die entscheidende Ursache dieser Erscheinungen sind [110]. Es gibt jedoch keine Hinweise, ob die beobachteten Gefügemodifikationen auf beiden oder nur auf einer Elektrode aufgetreten sind. In diesem Zusammenhang ist wieder die Arbeit von Jeannot zu nennen, in der die gleichen Strukturen gefunden worden sind [109].

Als weiteres Gefügeelement, welches vor und nach der Lichtbogeneinwirkung beobachtet werden kann, sind Risse aufzuführen. Durch unterschiedliche Härten und thermische Ausdehnungskoeffizienten der beteiligten Komponenten können Risse bei Erwärmung und Abkühlung durch den Lichtbogen entstehen und sich ausbreiten [83].

Im Jahr 2006 startete ein BMBF-Projekt (03X3500H) mit dem Thema "Elektroerosion an Werkstoffen". In diesem Projekt haben sich zwei Arbeitsgruppen genauer mit den mikrostrukturellen Änderungen der Silber/Zinnoxid Kontaktwerkstoffe durch Lichtbogeneinfluss beschäftigt. Dabei konzentrierte sich die Gruppe um Herrn Klotz auf die Gefügeänderungen bei Mehrfachschaltungen unter Wechselstrom und auf Laufschienen unter Gleichstrom [111–113], während sich die Gruppe um Herrn Mücklich den Gefügeänderungen und Kraterausbildungen an Einzelschaltungen unter Gleichstrom widmete. Diese Ergebnisse aus dem BMBF-Projekt sind Bestandteil der vorliegenden Arbeit und werden im Kapitel Ergebnisse näher beschrieben. Beide Gruppen nahmen tiefergehende Untersuchungen an den Materialgefügen vor und haben dabei moderne Charakterisierungsmethoden (REM, FIB, EBSD, EDX, TEM, FIB-Tomographie) eingesetzt, um die Änderungen im Gefüge nach dem Schalten zu analysieren.

Ommer hat in seiner Arbeit eine Einteilung des Gefüges in vier verschiedene Zonen vorgeschlagen [111]:

- Grundmaterial,
- Wärmeeinflusszone,
- Schmelzzone,
- Oberflächenschicht.

Die drei letzten Zonen entstehen durch den Einfluss des Lichtbogens und sind nur schwer voneinander zu unterscheiden. Die Wärmeeinfluss- und die Schmelzzone sind charakterisiert durch lange kolumnare Silberkörner, Poren, oxidfreie Silberbereiche und Agglomerationen von Zinnoxiden. In der Oberflächenschicht nehmen die oxidfreien Bereiche zu und die Zinnoxide sammeln sich an der Oberfläche. Weitere Arbeiten von Ommer beschäftigen sich mit der Charakterisierung und Korrelation von Gefügeeigenschaften bei Mehrfachschaltungen unter Wechselstrom. Die Mehrfachschaltungen sind an Silber/Zinnoxid Werkstoffen mit unterschiedlichen Parametern (Partikelgröße, Herstellverfahren, unterschiedliche Strom-/Spannungsparameter und der Additive) durchgeführt worden [113]. Diese Experimente zielten darauf ab eine Korrelation zwischen Gefüge und Schalteigenschaften herzustellen. Ommer hat auch an lichtbogenbelasteten Laufschienen aus Silber/Zinnoxid gearbeitet und dort den Einfluss bei Einfach- und Mehrfachbelastung auf die Elektroden untersucht [113]. Details dieser Arbeiten können in [113] nachgelesen werden.

5.2. Kontaktwerkstoff für den Bereich korrosiver, flüssiger Medien

Tiefergehende Untersuchungen zum Thema stromführende Werkstoffe in korrosiven Medien sind bisher kaum durchgeführt worden. Speziell materialwissenschaftliche Untersuchungen zum Werkstoff Titan sind nach aktuellem Stand nicht durchgeführt worden. Titan zeichnet sich durch seinen relativ hohen Schmelzpunkt (1670 °C), seine gute Korrosionsbeständigkeit und seine geringe Dichte $(4, 5g/cm^3)$ aus. Vor allem seine Korrosionsbeständigkeit gegen eine Vielzahl von Säuren und Basen machen ihn für den Einsatz in korrosiven Medien (wie z. B. Elektrolyte) interessant. Durch die hohe Reaktionsfreudigkeit des Titans mit Sauerstoff bildet sich an normaler Luft direkt eine dichte, festhaftende Oxidschicht, die für die guten Korrosionseigenschaften verantwortlich ist. Während Titan von oxidierenden Medien kaum angegriffen wird, beginnt es in reduzierenden Medien (z.B. Schwefelsäure) - vor allem bei hohen Temperaturen zu korrodieren [114–116]. Durch Zugabe von "Verunreinigungen" wie Eisen oder Kupfer kann die Beständigkeit jedoch enorm gesteigert werden [116].

Die thermischen und elektrischen Eigenschaften sind im Vergleich zu elektrischen Leiterwerkstoffen (wie z.B. Kupfer oder Silber) niedrig. Die Wärmeleitfähigkeit κ von reinem Titan beträgt ca. 20 $W/m \cdot K$ und die elektrische Leitfähigkeit σ ungefähr 0, 42 $\mu\Omega \cdot m$ [117]. Da diese beiden Eigenschaften von der kristallographischen Struktur und der Reinheit des Werkstoffes abhängen sind die Werte der handelsüblichen Titanlegierungen schlechter. An dieser Stelle wird offenbar, dass der Werkstoff Titan sich unter normalen Umständen nicht als Kontaktwerkstoff eignet, jedoch unter den herrschenden Umgebungsbedingungen (korrosives Medium) die dominierende, wirtschaftliche Lösung bleibt.

In der Realität kommt kaum reines Titan, sondern Titanlegierungen zum Einsatz. Kommerzielle Titanlegierungen lassen sich aufgrund der auftretenden Phasen in drei Gruppen unterteilen:

- α -Titan Legierungen
- $(\alpha + \beta)$ -Titan Legierungen
- β -Titan Legierungen

Innerhalb der Gruppe der α -Titan Legierungen kann wiederum zwischen kommerziell reinen Titansorten (engl. commercially pure, CP) und höher legierten α -Legierungen unterschieden werden. Aufgrund der guten, mechanischen Bearbeitbarkeit des CP Titan Grade 1 und seiner guten Korrosionseigenschaften wird es in der galvanischen Anlagenherstellung seit Jahren eingesetzt und konnte bis dato noch nicht substituiert werden. Eine theoretische Einführung in die ablaufenden Prozesse der elektrochemischen Metallabscheidung sind in Anhang A zu finden.

6. Präzisierte Aufgabenstellung und Konzeptvorschlag

Das Phänomen der elektroerosiven Schädigung von Kontaktwerkstoffen gewinnt aufgrund der fortschreitenden Elektrifizierung und Miniaturisierung immer mehr an Bedeutung. Die komplexen Vorgänge bei der Plasma/Material - Wechselwirkung und die Vielzahl der dazugehörigen Einflussparameter erschweren den wissenschaftlichen Zugang und die exakte Beschreibung dieser Wechselwirkung. Ziel dieser Arbeit ist es, einen Beitrag zum grundsätzlichen Verständnis der Wechselwirkung und der elektroerosiven Schädigung mit Hilfe von Materialuntersuchungen zu leisten und daraus resultierend mögliche Vorschläge für eine Materialoptimierung zu geben. Dies geschieht anhand zweier technisch relevanter Beispiele. Einerseits werden grundlegende Untersuchungen am Kontaktmaterial **Silber/Zinnoxid** durchgeführt, andererseits soll die Schädigung an **Titanwerkstoffen** in korrosiven Medien analysiert werden. Für die Analyse der Mikrostruktur werden moderne, hochauflösende Analysemethoden (FIB, EDX, EBSD etc.) eingesetzt.

Im Falle des Silber/Zinnoxids wurden in der Vergangenheit viele Untersuchungen mit verschiedenen Schaltparametern realisiert. Darunter existieren jedoch nur wenige Studien zu den Änderungen und Degradationen innerhalb des Gefüges des Werkstoffes aufgrund von elektroerosiven Schädigungen. Um die Vielzahl der Einflüsse auf das Schaltverhalten zu separieren und die Wechselwirkung des Lichtbogens mit dem Kontaktwerkstoff zu analysieren muss für die Untersuchungen ein elementarer und gleichzeitig aussagekräftiger Fall gewählt und erforscht werden. Aus diesem Grund wird der einmalige Ausschaltvorgang unter Gleichstrom gewählt. Der einmalige Schaltvorgang erlaubt es die Materialänderungen durch elektroerosive Schädigung genau einer Schaltung zuzuordnen und mit dem ungeschalteten Zustand des Werkstoffes zu vergleichen. Die alleinige Durchführung des Ausschaltvorgangs eliminiert das Wiederzünden und eine mögliche mechanische Beeinflussung, die während des Einschaltvorgangs auftreten. Die Schaltungen unter Gleichstrom gestatten die getrennte Untersuchung der Anode und Kathode. Eine Reduzierung der Werkstoffbestandteile und gleichzeitige Konstanthaltung der Einflussgrößen (Kontaktkraft, Öffnungsgeschwindigkeit, Oxidpartikelgröße etc.) trägt zusätzlich zu einer konkreteren Zuordnung der beobachteten Effekte bei. In Graphik 6.1 ist die experimentelle Vorgabe skizziert. Die farblich roten Kenngrößen sind aus den oben genannten Gründen nicht im Experiment berücksichtigt, während die grauhinterlegten Parameter als konstanter Wert eingestellt werden. Nur der Oxidgehalt (schwarz) wird variiert.



Abbildung 6.1.: Schematische Darstellung der experimentellen Herangehensweise. Rot hinterlegte Parameter wurden ausgeschlossen, grau hinterlegte konstant gehalten und schwarz hinterlegte variiert.

Zu diesem Zweck wird ein Modellschalter konzipiert, der die Möglichkeit bietet Kontaktkraft, Öffnungsgeschwindigkeit, Strom- und Spannungsparameter sowie das umgebende Medium einzustellen. Mit diesem Modellschalter werden in einem ersten Schritt am Silber/Zinnoxid mit 12 Gew.-% Zinnoxid die morphologischen Änderungen und Mikrostrukturmodifikationen an Anode und Kathode dargestellt und interpretiert. In einem zweiten Schritt wird als variable Einflussgröße der Oxidgehalt gewählt. Um den Einfluss des Oxidgehaltes auf das Schaltverhalten zu untersuchen werden Werkstoffe mit 0, 4, 8, 12 und 17 Gew.-% Zinnoxid geschaltet und sowohl das Gefüge, als auch die Kratermorphologie und die entsprechende Strom- / Spannungcharakteristik ausgewertet. Zum Vergleich der ermittelten Tendenzen mit einem realen Schalter werden die Werkstoffe zusätzlich auf einem umgebauten KFZ-Relais geschaltet. Die geschalteten Werkstoffe und deren Mikrostruktur werden mittels moderner Charakterisierungstechniken wie FIB¹ und weiterer elektronenanalytischer Methoden analysiert und ausgewertet.

Die geschalteten Gefüge weisen ein stark inhomogenes Gefüge auf und werden aus diesem Grund in drei Dimensionen mittels FIB - Nanotomographie analysiert und rekonstuiert. Zudem werden diese Datensätze genutzt um elektrische Leitfähigkeitssimulationen an realen Gefügedaten durchzuführen. Schlussendlich wird versucht, die ermittelten Ergebnisse miteinander zu korrelieren und neue Einblicke in die Plasma/Material - Wechselwirkung und die wirkenden Mechanismen zu bieten.

Bei der Schadensuntersuchung an den titanbasierten Kontaktwerkstoffen liegt der Fokus auf der Schadensanalyse und der Werkstoffoptimierung. Die Aufnahmen im Rasterelektronenmikroskop und die gegebenen, technischen Voraussetzungen sprechen für eine elektroerosive Schädigung ähnlich des Angriffes bei den Schaltkontakten. Wie im vorangegangenen Kapitel beschrieben, existieren jedoch keine theoretischen Grundlagen für elektroerosive Schädigungen in leitfähigen, korrosiven Medien bei direkter Kontaktierung. Aus diesem Grund wird bei der Werkstoffauswahl auf Materialkombinationen und Ideen zurückgegriffen, die auch allgemein bei Schaltkontakten zum Einsatz kommen. Der Versuchsstand wird auf Basis einer industriellen Anlage zur Herstellung von Leiterplatten von der Firma Atotech Deutschland GmbH konstruiert und zur Verfügung gestellt. Um die verschiedenen Materialsysteme untereinander vergleichen und nach ihrem Eignungsgrad einordnen zu können werden Referenzproben mit selbsterstellten Testparametern erzeugt. Die in Frage kommenden Werkstoffkombinationen werden mit Hilfe verschiedener Verfahren auf den Grundwerkstoff Titan aufgebracht und in der Anlage getestet. Die Werkstofflösungen werden im Anschluss analysiert und gegenüber dem Referenzzustand eingeordnet. Am Schluss soll eine Hypothese für den auftretenden Schadensmechanismus erarbeitet werden.

¹ Focused Ion Beam Mikroskope

Experimenteller Teil

7. Experimentelle Methoden

7.1. Versuchsstand Schaltkontakte

Um die Plasma/Material - Wechselwirkung und die daraus resultierende Schädigung der Schaltkontakte im Detail untersuchen zu können sind eigene Versuchstände für die Schaltexperimente mit Silber/Zinnoxid konzipiert und umgesetzt worden. Diese bestehen grundsätzlich aus einer Spannungsquelle, einer Last, dem Schalter und einem Analysemodul. Als Spannungsquelle kam ein Konstanter der Firma Metrawatt (SSP 3000-52) zum Einsatz. Diese Gleichstromquelle stellt eine Leistung von bis zu 3000 W zur Verfügung. Als Verbraucher wird in diesem Aufbau eine Lampenlast aus Halogenstiftlampen genutzt. Diese zeigen normalerweise ein kapazitives Verhalten, da sie im kalten Zustand einen höheren Strom leiten, als im erwärmten Zustand. Beim Ausschaltvorgang verhalten sich kapazitive Widerstände aber rein ohmisch und zeigen eine ohmsche Widerstandskennlinie. Ein Oszilloskop der Firma LeCroy (WaveRunner 6100) wird zur Messung der Strom- und Spannungsverläufe verwendet. Es bietet eine Bandbreite von 1.0 GHz und somit eine ausreichende Auflösung für das zu untersuchende Zeitregime.



Abbildung 7.1.: Schematischer Aufbau des Versuchsstandes.

Aufgrund der statistischen Eigenschaften des Lichtbogens sind zur Absicherung und Verifizierung der Ergebnisse zwei unterschiedliche Schalter verwendet worden. Zum Einen einen realitätsnahen Schaltstand mittels eines modifizierten Kfz-Schalters¹ (siehe Abbildung 7.2). Der Schaltvorgang ist, wie bei einem Relais üblich, über einen induktiven Sekundärkreis möglich, in dem ein Magnetfeld erzeugt wird, das für eine Anziehung der Kontakthälften und somit das Schließen des Kontaktes sorgt. Beim Ausschalten des Feldes sorgt eine Feder für die Öffnung des Schalters.



Abbildung 7.2.: Modifiziertes Kfz-Relais zum Schalten von zylindrischen Werkstoffproben. Der Elektromagnet und die Rückstellfeder beeinflussen die Schalteigenschaften.

Der zweite Schalter verfolgte eine grundlegend andere Herangehensweise. Hier stehen insbesondere die gezielte Manipulation von Umgebungsparametern im Vordergrund. Die Eingrenzung dieser Vielfalt, d.h. das Konstanthalten von Parametern während des Schaltens ist von hoher Wichtigkeit, um beobachtete Vorgänge und Messwerte mit Schaltparametern in Verbindung zu bringen.

Die Ideen für den neu zu konzipierenden Versuchsstand können folgendermaßen zusammengefasst werden:

- Konstanter als Spannungsquelle: Der Konstanter ermöglicht einen konstanten Strom bzw. eine konstante Spannung, unabhängig von der elektrischen Last
- Elektrodenoberfläche: glatt poliertes Kontaktstück gegen abgerundeten Gegenpart
 - \Rightarrow definierter Kontaktpunkt
 - \Rightarrow Einfluss durch Mikrospitzen weitestgehend eliminier
t \Rightarrow definierter Referenzzustand an der polierten Oberfläche

 $^{^{1}}$ Dieser Aufbau basiert auf einem Modellschalter der Firma Umicore AG
- Gleiches Material bei beiden Kontaktpartnern
 - \Rightarrow nur Einfluss eines Kontakt
materials auf den Lichtbogen und seine Wechselwirkung
- Horizontales Schalten
 → Schworlwofteinflugg wird wormochläggi
 - \Rightarrow Schwerkrafteinfluss wird vernachlässigbar
- Abgeschlossenes System
 - \Rightarrow Schalten im Vakuum und in unterschiedlichen Atmos
sphären ist möglich
- Einstellen der Anpresskraft
 - \Rightarrow Durch eine definierte Anpresskraft wird die Kontaktfläche beeinflusst
- Regelbare Beschleunigung und Geschwindigkeit
- $\bullet\,$ Nichtmagnetische Funktionsprinzipien wegen möglicher Lichtbogenbeeinflussung
- Steifigkeit der Gesamtkonstruktion \Rightarrow Minderung mechanischer Einflüsse

Anhand dieser Überlegungen und vorangegangener Konzeptionen anderer Arbeitsgruppen wurde der zweite Versuchsstand geplant und im Rahmen einer Diplomarbeit² gebaut [58, 118– 120]. Der Modellschalter ist in Abbildung 7.3 dargestellt.



Abbildung 7.3.: Abbildung des neuen Modellschalters. Die Hauptelemente sind ein Piezomotor, ein Kraftsensor und die dazugehörige Steuersoftware.

Die Eckdaten des neuen Modellschalters sind:

• Horizontales Schalten

² Diplomarbeit von Sebastian Slawik

- Verfahrgeschwindigkeit (max. 0,35 m/s)
- Beschleunigung (max. 8 m/ s^2)
- Anpresskraft (max. 6 N)
- Belastbarkeit des Motors (max. 5 kg)
- Verfahrweg (min. 300 nm)
- Vakuumkompatibilität (bis zu 10^{-6} mbar)
- Kraftsensor (max. 20 N Zug und Druck)

Für eine effektive und reproduzierbare Steuerung bzw. Auswertung ist eine Steuerumgebung mittels LabView programmiert worden. Diese ermöglicht einerseits die Steuerung des Motors, andererseits das Auslesen des Kraftsensors, Oszilloskops und Motors. Durch dieses System ist es möglich folgende Kurven aufzunehmen, miteinander zu korrelieren und auszuwerten:

- Strom- und Spannungskurve,
- Weg-Zeit Kurve,
- Kraft-Zeit Kurve.

Die Auswertung der verschiedenen Kurven erfolgt mit der Software Origin (Version 8.6) der Firma OriginLab. Mit ihrer Hilfe können die Kurven dargestellt und die Parameter bestimmt und analysiert werden:

- Lichtbogenmindestspannung U_{min} ,
- Lichtbogendauer $t_{Lichtbogendauer}$,
- Kontaktwiderstand,
- Lichtbogenenergie $E_{Lichtbogen}$,
- Schmelzbrückenlänge.

Abbildung 7.4 zeigt beispielhaft den Verlauf einer Strom- und Spannungskurve. Daraus lassen sich die blau eingezeichneten Parameter ableiten. Eine Besonderheit bei der Auswertung ergibt sich für die Lichtbogenmindestspannung. Da der Übergang zum Lichtbogen an der Spannungskurve nicht immer exakt vergleichbar ist (z. B. durch Spannungspitzen etc.), ist für die Bestimmung der Mindestspannung ein linearer Fit über die Lichtbogenlänge genutzt worden. Der Schnittpunkt der Fitgeraden mit der Tangente am Anstieg liefert den Wert der Mindestspannung (Siehe Abbildung 7.5). Aufgrund des starken Rauschens der Spannung während des Lichtbogens, wird auf ein Fitting höherer Ordnung verzichtet.



Abbildung 7.4.: Schematische Darstellung einer gemessenen Strom- und Spannungskurve und die daraus abgeleiteten Größen (Lichtbogendauer $t_{Lichtbogendauer}$, Mindestspannung U_{min} und Kontaktwiderstand.



Abbildung 7.5.: Schematische Darstellung der Berechnung der Lichtbogenmindestspannung U_{min} . Sie wird definiert als der Schnittpunkt der Fitgeraden mit der Tangente am Spannungsanstieg.

Die Berechnung der Gesamtenergie des Lichtbogens erfolgt durch Integration der Leistung über die Zeit:

$$E_{Lichtbogen} = \int_{t_1}^{t_2} U(t) \cdot I(t) dt$$
(7.1)

Um die Energie an den Elektroden von der Gesamtenergie die Lichtbogens zu separieren, wird die zeitabhängige Spannung durch die Mindestspannung ersetzt [121]. Die Mindestspannung setzt sich aus den Spannungen der Elektrodenfälle zusammen und ist somit verantwortlich für die Energie an den Elektroden. Diese Energie berechnet sich nach

$$E_{Umin} = U_{min} \int_{t_1}^{t_2} I(t) dt$$
(7.2)

Die Schmelzbrückenlänge ergibt sich direkt aus den zeitlich synchronisierten Weg - Zeit -Daten des Piezotisches und dem Startpunkt des Lichtbogens (Siehe Abbildung 7.6). Eine genaue Messung der Schmelzbrückenlänge wäre durch die zeitliche Synchronisierung des Nullpunktes des Kraftsensors und dem Startpunkt des Lichtpunktes gegeben. Die Ermittlung auf diesem Weg scheitert jedoch an der niedrigen Frequenz des Kraftsensors und der langsamen Datenübermittlung an den Steuerrechner. Bei der Überprüfung der Messdaten kam es zu großen Abweichungen, die auf die vorher genannten Gründe zurückzuführen sind. Eine Bestimmung über die Weg - Zeit - Kurve beinhaltet die Unsicherheit der elastischen Komponenten im System. Jedoch haben Vorversuche mit dem jeweils weichesten und härtesten Material keine unterschiedlichen Kraft-Zeitkurven gezeigt, so dass der ermittelte Unterschied zwischen den verschiedenen Werkstoffen qualitativ korrekt, die tatsächliche Länge aber eventuell überschätzt wird.



Abbildung 7.6.: Graphische Darstellung der Ermittlung der Schmelzbrücke mittels Origin 8.6. Die Strecke, die der Tisch nach der ersten Bewegung bis zum Starten des Lichtbogens zurückgelegt hat wird als Maß für die Schmelzbrückenlänge genutzt.

Durchführung der Experimente

Wie in Kapitel 6 beschrieben, sind die Experimente als Ausschaltversuch mit einmaliger Schaltung durchgeführt worden. Der Vorteil dieser Herangehensweise ist eine vorliegende Gefügesituation, die nicht durch das mehrfache Schalten beeinflusst wird. Zudem erlaubt das Schalten unter Gleichstrom eine separate Betrachtung der jeweiligen Elektrodenkrater. Auf diese Weise kann das Gefüge bei einmaliger Lichtbogeneinwirkung untersucht werden. Um weitere Störquellen beim Wiederholen der Versuche auszuschalten, werden die Proben wie in Abschnitt 7.2 beschrieben nach jeder einzelnen Schaltung präpariert.

Die verwendeten Schaltparameter sind im Folgenden zusammengefasst:

- Einmaliger Ausschaltvorgang
- 30 V
- Lampenlast 700 W
- $0,058 \ m/s$ (Öffnungsgeschwindigkeit)
- 8 m/s^2 (Öffnungsbeschleunigung)
- 4 N (Anpresskraft)

7.2. Präparation silberbasierter Kontaktwerkstoffe

Um den Lichtbogen zu "fixieren" und somit Entladungen am Rand der Elektrode zu vermeiden, erfolgte eine Präparation der Elektroden in der Art, dass eine Elektrode flach poliert und die andere mit einem Radius von 5 mm abgerundet worden ist. Diese Kombination stellt sicher, dass die Entladungungskrater mittig auf den Elektroden auftreten und untersucht werden können. Die Präparation der flachen Elektroden erfolgt durch verschiedene metallographische Schritte, die in Tabelle 7.1 aufgeführt sind. Um eine Verunreinigung der Oberfläche durch zurückgebliebene Partikel zu minimieren, werden die Proben anschließend im Ultraschallbad gereinigt.

Die verwendeten Werkstoffe sind von der Firma Umicore AG zur Verfügung gestellt worden und in Tabelle 7.2 zusammengefasst.

Die Werkstoffe aus Tabelle 7.2 sind reine Silber/Zinnoxid Werkstoffe ohne Additive. Die Werkstoffe sind pulvermetallurgisch hergestellt und anschließend gesintert und stranggepresst worden. Eine Beschreibung des Herstellungsprozesses ist unter [122] zu finden. Die Proben sind einer metallographischen und gefügeanalytischen Untersuchung unterzogen worden, um den Werkstoff in seinem Ausgangszustand zu charakterisieren. Die Volumenanteile und die Partikelgrößen der Verstärkungsphase wurden mittels Binarisierung und quantitativer Gefügeanalyse (Software Aquinto) bestimmt. Aus dem Volumenanteil kann über Gleichung 7.3 der Massenanteil bestimmt werden. V steht dabei für den Volumenanteil, m für den Masseanteil und δ für die Dichte. Die Ergebnisse für die Silber-Zinnoxide sind in Tabelle 7.3 dargestellt.

$$m_{Oxid} = \frac{V_{Oxid} \cdot \delta_{Oxid}}{(m_{Oxid} \cdot \delta_{Oxid} + m_{Silber} \cdot \delta_{Silber})} \cdot 100$$
(7.3)

Tabelle 7.1.: Schrittweise Abfolge der metallographischen Präparation. Um sowohl die Reste der SiC-Körner, als auch die OPS-Suspension (Al_2O_3 -Partikel) vollständig zu entfernen, werden die Proben im Ultraschallbad gereinigt

Metallographische Probenpräparation		
Schritt	Präparationsmittel	Präparationszeit
1	500-SiC	10 Sek.
2	$1200-\mathrm{SiC}$	1 Min.
3	$2400\text{-}\mathrm{SiC}$	1 Min.
4	Ultraschallbad	5 Min.
5	6 μm Diamant suspension	2 Min.
6	3 μm Diamant suspension	2 Min.
7	1 μm Diamant suspension	2 Min.
8	OPS Suspension	3 Min. (2 Min. mit OPS und 1 Min. mit Wasser)
9	Ultraschallbad	10 Min.

 Tabelle 7.2.:
 Zusammenfassung der verwendeten Werkstoffproben.

Probenbezeichnung	SnO_2 -Gehalt in Gew.%
А	0
В	4
С	8
D	12
E	17

Ein weiterer Parameter ist die spez. el. Leitfähigkeit bzw. der spez. el. Widerstand der verwendeten Werkstoffe. Die Ergebnisse sind in Abbildung 7.7 dargestellt. Sie sind mit Hilfe der 4-Punkt-Widerstandsmessmethode ermittelt worden und man erkennt den linearen Zusammenhang zwischen Oxidgehalt und Widerstand.

Probenbez.	Volumenanteil in Vol.%	Massenanteil in Gew.%	mittlere Oxidkorngröße $[\mu m]$
А	0	0	
В	5,5	3,71	0,92
С	12,3	8,50	0,62
D	18	12,7	0,7
E	24,38	17,6	0,74

Tabelle 7.3.: Massenanteile und mittlere Korngröße der Silberwerkstoffe



Abbildung 7.7.: Graphische Darstellung der Abhängigkeit des spez. el. Widerstandes vom Oxidgehalt.

Am Beispiel eines FIB-Schnittes in Material D (12 Gew.- $\% SnO_2$) soll der grundsätzliche Aufbau des Gefüges kurz erläutert und die möglichen Phasen mittels EDX- und EBSD-Messungen verifiziert werden. Abbildung 7.9 zeigt einen FIB-Schnitt im Grundmaterial. Die dunklen Partikel (Markierung 1) stellen nach chemischer Analyse mittels EDX die Zinnoxidpartikel dar, während der hellgraue Bereich um diese Partikel durch Silber (Markierung 2) gekennzeichnet ist. Das zusätzliche Silbersignal im EDX-Spektrum bei der ersten Markierung ist dem geringen Volumen des Partikels und der Beschleunigungsspannung geschuldet. Mittels Monte-Carlo-Simulationen kann die Eindringtiefe der Elektronen bei einer vorgegebenen Werkstoffstruktur

Probenbezeichnung	Spez. el. Widerstand $[10^{-8}\Omega m]$	Standardabweichung
А	1,525	0,097
В	1,702	0,113
С	1,942	0,062
D	2,274	0,111
E	2,412	0,101

Tabelle 7.4.: Spezifischer elektrischer Widerstand der Silberwerkstoffe

und einer Beschleunigungsspannung abgeschätzt werden. Abbildung 7.8 zeigt eine Simulation bei einer Beschleunigungsspannung von 15 kV und einer 350 nm dicken Oxid auf einer Silbermatrix. Es ist deutlich zu sehen, dass die Elektronen durch das Oxid hindurch "fliegen" und im Silber rückgestreut werden. Somit werden auch Signale aus dem Silber angemessen.



Abbildung 7.8.: Monte-Carlo Simulation der Eindringtiefe der Elektronen in den Werkstoffverbund SnO_2 (weißer Bereich) und Silber (grauer Bereich). Sie zeigen, dass bei einer Beschleunigungsspannung von 15 kV auch Elektronen im Silber rückgestreut werden und damit ein Silbersignal liefern.



Abbildung 7.9.: FIB-Schnitt im Grundmaterial des Werkstoffes D (12 Gew.-% SnO_2). Die dunklen Partikel stellen die Zinnoxidpartikel dar und sind durch eine EDX-Messung an dem entsprechenden Punkt (1) verifiziert. Eine Messung an der zweiten Markierung zeigte ein eindeutiges Silbersignal. Dieser Bereich ist somit der Silbermatrix zuzuordnen.

Durch die Nutzung eines Gallium-Ionenstrahls wird die Kornstruktur der Silbermatrix durch Channeling sichtbar, was sich durch unterschiedliche Graustufen in der Silbermatrix auf dem REM-Bild bemerkbar macht. Die Phasenzuordnung ist in Abbildung 7.10 thematisiert. Der rot markierte Bereich wurde mittels EBSD vermessen und das Ergebnis in einem Mapping (rechts im Bild) mit farbcodierter Phasenzuordnung dargestellt. Aus dieser Messung geht hervor, dass die Zinnoxide aus SnO_2 bestehen.



Abbildung 7.10.: Exemplarische EBSD-Messung am Gefüge im Grundzustand. Die rote Markierung im REM-Bild zeigt die Stelle der Messung. Die EBSD-Map (rechts im Bild) ist farbkodiert und gibt die Phasenzuordnung wieder. Die unterschiedlichen Helligkeitsschattierungen sind durch eine hinterlegte Image-Quality Map bedingt und geben die Zuverlässigkeit der Messwerte wieder.

7.3. Versuchsstand Elektroerosion in flüssigen Medien

Die Schädigung der Titanwerkstoffe findet während der gepulsten Elektrodeposition statt. Durch die Verkupferung immer komplexer werdender Geometrien sind die Stromparameter für die Abscheidung gestiegen. Aufgrund dieser Erhöhung sind in jüngster Zeit elektroerosive Schädigungen aufgetreten, die es zu verstehen und zu verhindern gilt. Für die Erzeugung der komplexen Geometrien ist eine gepulste Stromform unumgänglich. Während der kathodische Puls dazu dient das Metall abzuscheiden, wird während des anodischen Pulses das Metall wieder teilweise abgetragen. Erst auf diesem Wege ist es möglich die komplizierten, teils dreidimensionalen Strukturen der Leiterplatten erfolgreich herzustellen [123, 124].

Speziell für die Untersuchungen der elektroerosiven Beeinflussung der titanbasierten Kontaktwerkstoffe ist ein Versuchsstand der Firma ATOTECH Deutschland GmbH zur Verfügung gestellt worden. Durch ihn ist ein realitätsnaher Ablauf im Vergleich zu den eigentlichen horizontalen Produktionsanlagen gewährleistet, obwohl einige Punkte im Versuchstand nicht nachgestellt werden können. Dies hat jedoch keine Auswirkung auf die weiteren Ergebnisse. Ein typischer Testlauf im Versuchsstand, kann wie folgt beschrieben werden:

- 1. Einlegen einer Leiterplatte und Kontaktierung durch sieben Titanklammern (Kathode),
- 2. Einleitung des Elektrolyts in den Arbeitsbereich,
- 3. Bewegung der Leiterplatte zwischen die Anoden,
- 4. Anlegen eines definierten gepulsten Stromes,
- 5. Elektrodeposition,
- 6. Ausschalten des Stromes und Ablassen des Elektrolyts.

In Abbildung 7.11 ist eine CAD-Zeichung des Versuchsstandes, insbesondere der Arbeitsbereich, abgebildet.



Abbildung 7.11.: Ein CAD-Modell³ des verwendeten Versuchstandes. Es zeigt den Arbeitsbereich mit den wichtigsten Baugruppen (Titanklammern, Anode, Panels etc.).

Im Arbeitsbereich befinden sich die Elektroden (Titanklammern) und der Bereich für die zu verkupfernden Platten, die sogenannten Panels. Als Kathode fungiert ein Transportsystem aus parallel geschalteten Titanklammern, die in Abschnitt 7.3.1 näher erläutert werden. Zwischen diesen Klammern wird das Panel eingelegt und kontaktiert. Somit besteht die Kathode aus

 3 Dipl.-Ing. Olaf Lorenz, Firma ATOTECH Deutschland GmbH

einem System aus Panel und Titanklammer. Dieses System ist beweglich und wird bei Inbetriebnahme zwischen die feststehenden, unlöslichen Anoden gefahren. Anschließend wird die Platte zyklisch zwischen den Anoden hin und her bewegt.

Um die Untersuchungen in vertretbarer Zeit durchführen zu können, wurden verschiedene Pulsformen getestet um in möglichst kurzer Zeit das Schadensbild realitätsnah und zuverlässig zu reproduzieren. Auf die Ermittlung der Parameter und die Beschreibung des Schadensbildes wird detailliert in Abschnitt 11.1 eingegangen. In Abbildung 7.12 ist schematisch die verwendete Pulsform dargestellt. Der Puls besteht aus sich wiederholenden kathodischen und anodischen Bereichen, wobei die anodischen Bereiche (t_a) kürzer andauern, aber einen höheren Strom transportieren. Die hohen anodischen Pulse bewirken ein Glätten und Abtragen der Oberflächen.



Abbildung 7.12.: Schematiche Darstellung der verwendeten Pulsform im Versuchsstand. Der anodische Puls ist zeitlich kürzer, aber beinhaltet einen höheren Strom. t_a und t_k entsprechen der Dauer des anodischen bzw. kathodischen Pulses.

Im Folgenden werden die Kathode, die Anode und das umgebende Medium näher erläutert.

7.3.1. Kathode

Die Kathode besteht aus dem System Panel und Titanklammer. Die Titanklammer ist Teil des Transportsystems in den Produktionsanlagen und über diese wird das Panel elektrisch kontaktiert. Das Panel wird im Versuchsstand durch eine Testplatte ($610mm \times 457mm \times$

1,55 mm) ersetzt, die aus einem nichtleitenden Kern (FR4 - Material⁴) und einer beidseitigen, dünnen Kupferkaschierung (12 μm) besteht. Einen guten Überblick über den Aufbau solcher Panels und die Leiterplattentechnologie gibt der Buchbeitrag in [124]. In Abbildung 7.13 und 7.14 ist sowohl die Anordnung im Versuchsstand als auch eine Detailaufnahme der kompletten Klammer dargestellt.



Abbildung 7.13.: Sicht in den Arbeitsbereich der Anlage ohne die Anoden. Man erkennt die Anordnung der Klammern und des Panels. Der blau umrandete Bereich markiert den Kontaktbereich einer Klammer.

 $^{^{4}}$ Komposit
material bestehend aus Glasfasermatten mit Epoxidharzbinder



Abbildung 7.14.: Seitenansicht eines Kontaktschenkelpaares. Die zu verkupfernde Platte wird zwischen die Kontaktflächen gelegt und durch Anpressen der beiden Schenkel über eine vorgespannte Feder kontaktiert. Die eigentliche Kontaktfläche umfasst eine Fläche von $2 \cdot 34 \ mm^2$.

Im Versuchsstand sind sieben parallel geschaltete Klammern für den Stromfluss in das Panel zuständig. Um eine gute Vergleichbarkeit innerhalb der verschiedenen Versuche zu gewährleisten wurden die Klammerkontakte parallel und äquidistant zur Leiterplatte ausgerichtet. Die Klammern lassen sich von Hand mit einer Kraft (ca. 50 N) über die Feder schliessen. Der im Elektrolyt befindliche Teil der Klammer ist zusätzlich mit einem Polysulfon-Schirm versehen, um einerseits ein homogenes Feld zu gewährleisten und andererseits eine ungewollte Verkupferung der Klammern in diesem Bereich zu unterbinden.

7.3.2. Anodensystem

Eine Besonderheit dieses Versuchstandes liegt im Anodensystem. Ein einfaches elektrolytisches System zur Metallabscheidung besteht aus einer löslichen Anode und einer Kathode, an der die in Lösung gegangen Ionen der Anode wieder reduziert werden. Im vorhandenen Testmodul wurde jedoch mit einer Alternative, den unlöslichen Anoden gearbeitet. Die Vorteile für den Produktionsprozeß liegen auf der Hand [125]:

- Kein Verbrauch der Anoden,
- Konstante Oberfläche der Anoden.

Jedoch hat die unlösliche Anode auch einen entscheidenden Nachteil. An unlöslichen Anoden findet eine elektrochemische Zersetzung (Elektrolyse) von Wasser statt, die zu einer vermehrten Sauerstoffbildung führt. Dies hat einen negativen Einfluss auf die Anodenlebenszeit, die Passivierung durch organische Zersetzungsprodukte und Einbau von Sauerstoffbläschen auf der Leiterplatte, welches zu Oberflächendefekten führt. Durch die zusätzliche Beimengung von Eisen-Ionen kann diesem aber entgegen gewirkt werden. Durch das Vorhandensein von Fe^{2+} im Elektrolyt wird die Sauerstoffentwicklung an der Anode verhindert es kommt zur Oxidation von Fe^{2+} zu Fe^{3+} .

$$Fe^{2+} \to Fe^{3+} + e^{-}$$
 (7.4)

Wenn die Fe^{2+} -Konzentration ausreichend hoch ist, ist der Fe^{3+} -Gehalt nur eine Funktion des applizierten Stroms. Wird der Fe^{3+} -haltige Elektrolyt nun mit reinem Kupfer in Kontakt gebracht, kommt es zu folgender Reaktion:

$$2 \cdot Fe^{3+} + Cu^0 \to 2 \cdot Fe^{2+} + Cu^{2+} \tag{7.5}$$

Aufgrund dieser Reaktion wird das metallische Kupfer (Cu^0) durch die Fe^{3+} -Ionen zu Cu^{2+} oxidiert. Somit stehen dem System wieder Cu^{2+} -Ionen zur Verfügung. Gliedert man das elementare Kupfer in eine externe Einheit aus, kann man durch die Kontrolle des Elektrolytflusses durch diesen Behälter den Gehalt an Cu^{2+} -Ionen steuern [125]. Der beschriebene Kreislauf ist in Abbildung 7.15 exemplarisch dargestellt.



Kupferlöseeinheit

Galvanikeinheit

Abbildung 7.15.: Schematische Darstellung des Fe^{2+}/Fe^{3+} Kreislaufes. Das Eisen wird in der Kupferlöseeinheit reduziert, während das Kupfer oxidiert wird. So können die Kupfer-Ionen in die Galvanikeinheit gelangen, in der sie wieder reduziert werden.

Die Schwierigkeit in diesem komplexen System besteht in der genauen Einhaltung bestimmter Parameter und Konzentrationen für den jeweiligen Prozess. Wenn zum Beispiel der Fe^{3+} -Gehalt im Elektrolyt zu groß ist, wird ohne das Vorhandensein einer äußeren Spannung das abgeschiedene Kupfer auf den Platten wieder aufgelöst. Die im Versuchstand genutzten unlöslichen Anoden bestehen aus Titan. Um das Titan vor einer anodischen Oxidation zu schützen, werden die Titangitter mit einem Mischoxid beschichtet. Diese nutzen sich sehr langsam ab und garantieren auf lange Zeit eine definierte Oberfläche.

Aufgrund des Galvanisierungsprozesses wachsen auch Kupferschichten auf den - im Elektrolyt befindlichen - Teilen der Elektrode (Titanklammer) auf. Diese sind unerwünscht, da sie einerseits die Maßhaltigkeit der Klammern beeinflussen und sich andererseits ablösen und als Partikel im Elektrolyt schwimmen können. Dies wiederum beeinträchtigt bei Ablagerung auf den Panels deren Qualität. Deswegen wird zum Entfernen der Kupferschichten von den Elektroden im Anschluss an den Galvanisierungsprozess eine Entmetallisierung durchgeführt. Dazu wird ein Gleichstrom derart angelegt, dass die Elektrodenklammern als Anode geschaltet sind. Dieser Vorgang wird durch die Fe^{3+} – *Ionen* im Elektrolyten beschleunigt.

Wie im Falle der ECDM⁵ besteht das flüssige Medium aus einer leitfähigen Flüssigkeit, dem Elektrolyten. Der hier verwendete Elektrolyt basiert auf einem schwefelsauren Kupferelektrolyten mit Beimengungen von anorganischen Salzen und organischen Additiven. Eine genaue Beschreibung der einzelnen Bestandteile kann in [68] nachgelesen werden.

Die Salze liegen im Elektrolyten in dissoziierter Form vor. Durch das Anlegen einer elektrischen Spannung fangen die Ionen an im angelegten elektrischen Feld zu wandern. Der Elektrolyt ist somit ein Ionenleiter, der auch als Leiter zweiter Klasse bezeichnet wird. Im Versuchsstand wurden 450 l des Elektrolyten verwendet. Die wichtigsten Bestandteile des schwefelsauren Kupferelektrolyten sind:

- Kupferionen
- Schwefelsäure
- Cloridionen
- Eisenionen
- Organische Zusätze (Glanzbildner, Einebner und Netzmittel)
- voll entsalztes Wasser (VE-Wasser)

Um reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten, sind die Fe^{3+} - und die Cu^{2+} -Gehalte regelmäßig mittels UV-VIS Spektroskopie überprüft worden. Die organischen Zusätze sind in längeren

⁵ Electrochemical Discharge Machining

Zeiträumen wiederholt gemessen worden, da sich diese Konzentrationen erfahrungsmäßig über lange Zeiträume konstant halten. Da die Organik nicht in Saarbrücken gemessen werden konnte, wurden diese Untersuchungen von Atotech Deutschland in Berlin durchgeführt.

7.4. Präparation titanbasierter Kontaktwerkstoffe

Um Schädigungen an Klammer und Panel zu minimieren und erste Theorien zur Wechselwirkung und der ablaufenden Mechanismen zu erstellen, sind unterschiedliche Werkstoffsysteme getestet worden. Diese Systeme sind auf Basis von vorangehenden Erfahrungen und Experimenten mit Kontaktwerkstoffen auf Silberbasis ausgewählt worden. Die grundlegenden Gedanken sind in Tabelle 7.5 zusammengefasst.

Tabelle 7.5.: Grundideen und Lösungsansätze für die Untersuchung und Minimierung der Schädigungwährend der Galvanisierung.

Gedanken	Lösungsansatz
Höhere Schmelz- bzw.	Wolfram, Tantal,
Siedetemperatur als Titan	intermetallische Phasen etc.
Bessere elektrische und	Kupfer, Silber,
thermische Leitfähigkeit	Wolfram etc.
Mechanische Eigenschaften	Wolfram, intermetallische Phasen etc.
(höhere Härte)	
Hohe Viskosität im	z.B. keramische
schmelzflüssigen Zustand	Verstärkungsphasen etc.
Definierte Kontaktfläche zur	Elektropolitur, Laser-
Beeinflussung des Kontaktwiderstandes	strukturierung, Kugelstrahlen etc.
Erosionsbeständigkeit	keramische Verstärkungsphasen,
	intermetallische Phasen etc.
Höhere Leitfähigeit	Silber, Kupfer etc.

Darüber hinaus müssen die Werkstofflösungen im Elektrolyt beständig und prozessverträglich sein. Prozessverträglich bedeutet in diesem Zusammenhang, dass die Werkstoffe den Elektrolyt und damit die Verkupferung nicht negativ beeinflussen. Durch die letztgenannten Voraussetzungen mussten vielversprechende Werkstofflösungen (z.B. Silber, Kupfer etc.) zuerst ausgeschlossen werden. Die Ergebnisse der realisierten Versuche führten jedoch zur Entwicklung einer Materiallösung, die auf Kupfer basiert. Diese systematischen Vorüberlegungen mündeten in folgender Werkstofftestmatrix:

- 1. Oberflächenmodifizierung
 - Elektropolitur
 - Laserstrukturierung
- 2. Werkstofflösungen
 - Wolfram
 - Tantal
 - Titan + Titancarbid
 - Titanaluminid
 - Kupferbeschichtung

Die verwendeten Klammerrohlinge⁶ bestehen aus dem Werkstoff Titan Grade 1. Die Oberflächen der Klammern im Grundzustand sind kugelgestrahlt. Durch diesen Bearbeitungsschritt wird eine Rauheit von 2,5 \pm 0,06 μm (rms) erreicht. Die Kontaktflächen beider Klammerteile wurden im Falle einer Beschichtung zuerst um 500-700 μm abgefräst, um anschließend die neue Schicht mittels Laser-Cladding aufzubringen. Anschließend wurden die gecladdeten Oberflächen nochmals mechanisch bearbeitet um eine definierte Oberfläche zu generieren und die Proben untereinander zu vergleichen. Für den Versuchsstand mussten für einen Versuchsdurchlauf jeweils sieben Klemmenpaare modifiziert bzw. produziert werden. Die Einhaltung der Klammermaße ist von hoher Bedeutung, da ansonsten die Kontaktgeometrie und Maßhaltung in der Anlage nicht mehr gewährleistet werden kann.

Um möglichst dichte und kompakte Schichten in vertretbarer Zeit zu produzieren, wird bei der Schichtherstellung die Methode des Laser-Claddings verwendet (Siehe Abschnitt 7.4.2). Die geometrischen Änderungen (Elektropolitur und Strukturierung) wurden direkt in die Titanklammeroberflächen eingebracht. Die Proben lassen sich anhand der Herstellungenmethoden unterscheiden und sind in Tabelle 7.6 zusammengefasst. In der Arbeit werden nur die Proben dargestellt und diskutiert, die einen Beitrag zur Problemlösung geleistet haben.

7.4.1. Laserstrukturierte Probe

Mit Hilfe der Laser-Interferenz-Metallurgie können geometrische Muster auf einer Werkstoffoberfläche erzeugt werden. Die Muster sind abhängig von der Anzahl der verwendeten Laserstrahlen und den eingestellten Winkeln zwischen den Strahlen. Die Ausprägung der Muster sind

⁶ Zur Verfügung gestellt von ATOTECH Deutschland GmbH

Probe	Grundmaterial	Herstellungsmethode
Laserstrukturierte Probe	Titan Grade 1	Laserinterferenzmetallurgie
Elektropolierte Probe	Titan Grade 1	Chemische Elektropolitur
Lasergecladdete Proben	Wolfram-Titan Komposit	Lasercladding
Lasergecladdete Proben	Titan-Titancarbid Komposit	Lasercladding
Beschichtete Probe	Titan Grade 1 mit Kupfer	Galvanische Beschichtung

Tabelle 7.6.: Übersicht der untersuchten Proben und ihre Herstellungsmethoden.

zusätzlich von der verwendeten Wellenlänge und dem zu strukturierenden Material abhängig. Eine tiefergehende Beschreibung der Laser-Interferenz-Metallurgie kann in [126, 127] nachgelesen werden. Für Titan hat sich eine Wellenlänge von 355 nm als ideal herausgestellt [128]. In Abbildung 7.16 ist exemplarisch die angewandte Struktur visualisiert, die einen Zweistrahl-Aufbau erforderlich macht. Die Struktur ist auf elektropolierte Titanklammerrohlinge aufgebracht worden, da ansonsten die Strukturierung aufgrund der hohen technischen Rauheit von $R_a = 2 \ \mu m$ nicht sichtbar geswesen wäre. Bei der Strukturierung kam ein gepulster Nd:YAG-Festkörperlaser der Firma Spectra Physics (Quantum Ray PRO 239) mit einer Wiederholfrequenz von 10 Hz und einer Pulsdauer von 10 ns zum Einsatz. Die Topographie ist mit einer Wellenlänge von 355 nm, einer Laserenergie von 480 mW/Schuss und einer Spotgröße von ca. 5 mm^2 hergestellt worden. Es sind jeweils zwei Schüsse pro Fläche verwendet worden. Die entstandene Topographie ist mit einem Weisslichtinterferometer (WLI) überprüft worden und es ist eine Strukturbreite von 5,9 μm , eine durchschnittliche Tiefe von 1,5 μm und eine Rauheit von 0, 89 \pm 0, 19 $\mu m (rms)$ gemessen worden.



Abbildung 7.16.: 3D-Darstellung der theoretischen Intensitätsverteilung bei Linienanordnung a) und einer resultierenden realen b) Oberfläche der laserstrukturierten Klammer. b) stellt einen 3D-Plot einer WLI - Messung dar. Man erkennt deutlich die Linienstruktur auf der Oberfläche.

7.4.2. Lasergecladdete Proben

Eine Methode um dicke, geschlossene Schichten auf verschiedene Materialien aufzubringen ist das Laser-Cladding⁷. Während mit Dünnschichtverfahren (z.B. PVD) nur Schichten im unteren Mikrometerbereich in einer endlichen Zeit aufgebracht werden können, sind mit Hilfe der Laser Cladding Technologie Schichten von 0,1 mm bis einigen Zentimetern möglich. Da das Verfahren zusätzlich schnell und universell einsetzbar ist, ist es die ideale Methode um die erforderlichen Schichten in dieser Arbeit herzustellen.

Die so aufgebrachten Schichten weisen einige charakteristische Eigenschaften auf, die sie von anderen Verfahren (z. B. thermisches Spritzen) unterscheidet [129].

- Schmelzmetallurgische Anbindung an Grundwerkstoff,
- geringe Durchmischung mit dem Grundwerkstoff,
- niedrige Temperaturbelastung des Grundwerkstoffs,
- hohe Formgenauigkeit.

Die Eigenschaften können jedoch auch über weite Bereiche kontrolliert beeinflusst werden, so dass diese Schichten je nach Anwendungsgebiet genau eingestellt werden können (z.B. Dicke, Eindringtiefe, Durchmischung, etc.). Als Laserquellen werden hauptsächlich Festkörper- und Diodenlaser aufgrund der besseren Strahlführung (Lichtleiter) und der hohen Wirtschaftlichkeit eingesetzt.

⁷ Der Begriff Laser-Cladding kommt aus dem Englischen und bedeutet Laserstrahl-Auftragsschweißen. Der "Clad" ist eine Schweißraupe, die mittels Laser erzeugt und auf das Material aufgebracht wird



Abbildung 7.17.: Modell der Funktionsweise des Lasercladdings. Das Pulver wird mit einem Schutzgas auf das Grundmaterial geschossen und vom Laserstrahl aufgeschmolzen. Es bildet sich dabei an der Oberfläche eine Schicht aus dem aufgebrachten Material, darunter liegt die Verbindungszone. Im Anschluss daran findet man die Wärmeeinflusszone (WEZ) [129, 130].

Das Pulver wird in den meisten Fällen über ein Düsensystem auf das Substrat aufgebracht. Durch den kontinuierlichen Laserstrahl schmilzt das Pulver sowie der oberflächennahe Teil des Grundwerkstoffs auf, so dass eine stoffschlüssigen Verbindung eingegangen wird. Ein Schutzgas (z.B. Argon oder Helium) verhindert eine Oxidation durch Ausbildung einer Schutzglocke im Bearbeitungsbereich. Eine Modellvorstellung des Laser Claddings ist in Abbildung 7.17 dargestellt [129]. Ein in drei Achsen verfahrbares System aus Optik (für den Laserstrahl), Pulverund Gaszufuhr wird über dem Substrat verfahren, um so eine kontinuierliche Schweißraupe zu produzieren.

Uber die Vielzahl der Parameter, die sich in der Steuerungssoftware einstellen lassen, muss eine passende und materialspezifische Einstellung gefunden werden. Die Herausforderung bei der Probenherstellung bestand in der Ermittlung der spezifischen Parameter für jedes Material, die im Folgenden aufgezählt werden:

- Verfahrgeschwindigkeit,
- Laserleistung,
- Abstand Substrat-Laseroptik,

- Schutzgas- und Trägergasdruck,
- Anzahl der Zyklen,
- Pulverform und Pulvergröße.

Neben reinen Metallen können auch, durch das Mischen von Pulvern, verschiedenste Arten von Schichtmaterialien aufgebracht werden. Der Pulverförderer stammt von der Firma Sulzer Metco, das Steuerungssystem von der Firma Rexroth und der Diodenlaser (LDM 500-20) von der Firma Laserline.

Die Voraussetzung für gute Verarbeitbarkeit der Materialien mittels Laser-Cladding setzte sphärische, gleichgroße Partikel voraus. Dies beschränkte die nutzbare Werkstoffauswahl zusätzlich. Aufgrund der Vielzahl der mittels Laser-cladding hergestellten Proben, sollen an dieser Stelle nur die - für die Arbeit - relevanten Materialien näher betrachtet werden.

Wolfram-Titan

Um sowohl eine mechanisch, als auch thermisch stabileren Werkstoff als den Titangrundwerkstoff zu generieren, wurde als Werkstoff Wolfram genutzt. Die ursprüngliche Idee reines Wolfram zu verwenden scheiterte an der hohen Schmelztemperatur von Wolfram, die mit der vorhandenen Lasercladding-Anlage nicht erreicht werden konnte. Durch eine Mischung des Pulvers mit Titan konnte jedoch ein Metall-Metall-Verbund erzeugt werden, so dass die mechanischen Eigenschaften des Wolframs weiter vorherrschen sollten. Die Mikroskopaufnahmen (Abbildung 7.18) zeigen, dass die Wolframpartikel zwar in die Titanmatrix eingebettet, aber nicht aufgeschmolzen worden sind. In Tabelle 7.7 sind die Herstellungsparameter aufgelistet.

Parameter	Einstellungen
$v_{verfahr}$ mit Pulver	$100\frac{mm}{min}$
$v_{verfahr}$ ohne Pulver	$200 \frac{mm}{min}$
$v_{Pulverfoerderer}$	$0,5 \ rpm$
Druck des Schutzgases (Helium)	2,1 bar
Laserleistung	530 Watt
Abstand Probe-Düse	$10 \mathrm{mm}$
Zyklus	1. Laser / 2. Laser + Pulver
Zyklenanzahl	1
Überlappung der Raupen	$50 \ \%$
Mischungsverhältnis	1:1 (Volumen)
Partikelgröße	$< 43 \ \mu m$

Tabelle 7.7.: Herstellungsparameter für die Wolfram-Titanschicht.



Abbildung 7.18.: REM-Aufnahme des Wolfram-Titan-Werkstoffs. Die hellen Partikel sind Wolframteilchen, während der graue Bereich die Titanmatrix darstellt. Die hellgrauen Bereiche zwischen den Wolframpartikeln bestehen aus Wolfram-Titanmischkristallen.

Ti-TiC

Als keramische Verstärkungsphase wird in dieser Variante Titancarbid gewählt. Dieses lässt sich in-situ herstellen und garantiert somit eine fein verteilte keramische Verstärkungsphase in der Titanmatrix. Die Herstellungsparameter sind in Tabelle 7.8 zusammengefasst.

Parameter	Einstellungen
$v_{verfahr}$ mit Pulver	$100\frac{mm}{min}$
$v_{verfahr}$ ohne Pulver	$200 \frac{mm}{min}$
$v_{Pulverfoerderer}$	$0,5\ rpm$
Druck des Schutzgases (Helium)	2,1 bar
Laserleistung	530 Watt
Abstand Probe-Düse	10 mm
Zyklus	1. Laser + Pulver / 2. Laser
Zyklenanzahl	2
Überlappung der Raupen	50~%
Mischungsverhältnis	12:1 (Kohlenstoff:Titan)
Partikelgröße	$< 50 \ \mu m$

In Abbildung 7.19 zeigt sich deutlich eine gleichmäßig, dentritisch gewachsene Struktur, die nach qualitativen Messungen mittels Energy Dispersive X-Ray sprectrum (EDX) aus Titancarbid besteht.



Abbildung 7.19.: REM und EDX-Aufnahme der Titan-Titancarbid Schicht. Die dunklen, dentritischen Strukturen in a) sind Titancarbid Ausscheidungen, wie die EDX-Aufnahme in b) und das Kombinationsbild in c) zeigen. Die gelbe Markierung in a) und c) zeigt die kohlenstoffreichen Phasen im Werkstoff an.

7.4.3. Beschichtete Probe (Vorverkupferte Probe)

Kupfer besitzt neben dem Element Silber die zweithöchste thermische und elektrische Leitfähigkeit der bisher bekannten Elemente. Aus diesem Grund wird es neben Silber oft als Kontaktwerkstoff eingesetzt. Jedoch ist es wegen den in Abschnitt 7.3.2 beschriebenen chemischen Reaktionen unmöglich Klammern aus Massivkupfer einzusetzen, da diese vom Elektrolyt angegriffen werden und sich mit der Zeit auflösen bzw. die Maßhaltigkeit des Prozesses gefährden. Zudem bildet sich unter Lufteinfluss eine grüne - hauptsächlich aus Kupfersulfat bestehende - Schicht. Diese verhindert als nichtleitende Schicht den Stromfluss. Jedoch ist mit Hilfe der Ergebnisse aus den anderen Werkstoffsystemen und unter Berücksichtigung der Besonderheiten der Beschichtungsanlage eine Kupfervariante entwickelt worden. Diese wird im Folgenden Vorverkupferung genannt. Sie besteht nicht aus einem Vollmaterial, sondern aus einer dichten Kupferschicht, die direkt in der Anlage galvanisch aufgebracht werden kann. Zur Ermittlung der optimalen Beschichtungsparameter sind Vorversuche durchgeführt worden. Ein optimales Ergebnis (dichte, festhaftende, gleichmäßige Schicht) ist bei 12 A Stromstärke und einer Spannung von ca. 2 V erreicht worden.

Um eine Verbindung zwischen Beschichtungszeit und Schichtdicke herzustellen, ist eine Versuchsreihe bei verschiedenen Zeiten durchgeführt worden. Anschließend sind metallographische Schliffe angefertigt und bezüglich der Schichtdicke ausgewertet worden. Das Ergebnis ist dem Diagramm in Abbildung 7.20 zu entnehmen. Die Werte folgen in erster Näherung dem Faraday'schen Gesetz.



Abbildung 7.20.: Auftragung der abgeschiedenen Kupferschichtdicke in Abhängigkeit der Zeit. Die Verkupferung wurde bei 12 A und 2,05 V im Elektrolyt durchgeführt.

7.5. Charakterisierungstechniken

7.5.1. Weißlichtinterferometrie

Das Weißlichtinterferometer, auch WLI genannt, ist eine berührungslose, optische Methode zur Oberflächencharakterisierung. Mit ihm ist es möglich Höhenunterschiede bis auf 1 nm genau zu messen.

Bei interferometrischen Verfahren zur Höhenmessung kommt es zu Mehrdeutigkeiten in den Höheninformationen, wenn monochromatische Strahlung verwendet wird. Dadurch können nur bestimmte Höhenunterschiede exakt bestimmt werden. Der Vorteil der Weißlichtinterferometrie besteht in der Nutzung des gesamten sichtbaren Spektrums, wodurch die Mehrdeutigkeit bei großen Höhenunterschieden nicht mehr gegeben ist. Für eine tiefergehende Betrachtung des Messverfahrens sei auf die Arbeiten von De Groot verwiesen [131, 132].

Für die vorliegenden Untersuchungen kam das Weißlichtinterferometer ZYGO New View 7300 zum Einsatz. Zur Messung standen Objektive mit unterschiedlichen Vergrößerungen zur Auswahl (1x, 5x, 20x und 50x). Die Auswertungen wurde mit der Software MetroPro durchgeführt, die speziell für dieses Gerät entwickelt wurde. Neben den Topographiedaten der Oberfläche berechnet die Software auch Standardparameter wie Rauheit, Welligkeit etc.. Unter bestimmten Voraussetzungen lassen sich damit auch Volumina berechnen.

7.5.2. Focused Ion Beam Technik (FIB) und 3D-Tomographie

Die Rasterlektronenmikroskopie ist seit vielen Jahren ein etabliertes Verfahren zur Materialcharakterisierung und kann in einschlägigen Werken nachgelesen werden [133], [134]. Um die Gefügesituation nicht nur an der Oberfläche, sondern auch im Volumen zu studieren, ist in dieser Arbeit zusätzlich die FIB-Technik eingesetzt worden. Mittels dieser Technik ist es möglich mit Hilfe eines Ionenstrahls das Material zu modifizieren. Sei es durch Materialabscheidung oder -abtrag. In kombinierten Geräten, sog. Dual-Beam-Stations, werden die hohe Auflösung eines Rasterelektronenmikroskops mit den Modifizierungsmöglichkeiten eines Ionenstrahls kombiniert. So wird es möglich lokal in die Materialien "hinein zuschneiden" und unter die Oberfläche zu schauen. Es wurden zwei Dual-Beam Geräte der Firma FEI verwendet (Strata DB 235 und Helios NL 650). Als Ionenquelle dient in beiden Anlagen flüssiges Gallium. Eine Feldemmissionskathode (FEG) ist als Elektronenquelle verbaut. Die Anordnung der beiden Strahlengänge ist in Abbildung 7.21 schematisch gezeigt. Weiterführende Informationen können in [135] und [136] nachgelesen werden.



Abbildung 7.21.: Anordnung der beiden Strahlen in der Dual Beam Anlage DB Strata 235. Der Elektronenstrahl wird senkrecht von oben in die Probenkammer eingestrahlt, während der Ionenstrahl in einem Winkel von 52° zu diesem gekippt ist [137].

Um das Gefüge dreidimensional sichtbar und damit auch charakterisierbar zu machen, bedient man sich der "serial section" - Technik. Erste Arbeiten auf diesem Gebiet veröffentlichten Inkson und Mulvihill im Jahre 2001 [138]. Dabei haben sie mit Hilfe der FIB-Tomographie FeAlbasierte Nanokomposite auf ihre Kornstruktur untersucht. In den nachfolgenden Jahren haben immer mehr Gruppen u.a. auch die Forscher um Holzer mit dieser Technik [139, 140] gearbeitet um Materialien auch dreidimensional zu charakterisieren. Es existieren Veröffentlichungen über die Untersuchungen von Silber-Metalloxid Werkstoffe mittels FIB-Tomographie, die ganz neue Perspektiven im Hinblick auf die 3-D Analyse dieser Werkstoffe ermöglichen [141]. Diese Technik ist für die Charakterisierung von Silber/Zinnoxiden angepasst worden und ist Teil dieser Arbeit [142]. Im Folgenden wird die Methode kurz beschrieben, Details zu dieser Technik können in [140] und [142] nachgelesen werden.

Die Probe wird in den euzentrischen Punkt der Anlage gebracht und um 52° gekippt, so dass der Ionenstrahl senkrecht auf der Probe steht. Im euzentrischen Punkt liegt bei dieser Anlage auch der Schnittpunkt des Elektronen- und Ionenstrahls. Zum Schutz der Oberfläche während des Schneidvorgangs wird Platin über eine platinhaltige, organische Komplex-Verbindung⁸ mit Hilfe des Ionenstrahls auf der Oberfläche abgeschieden. Desweiteren unterstützt das abgelagerte Platin die bessere Sichtbarkeit der Schnittkante. Im Anschluss wird der Bereich rund um die zu untersuchende Stelle abgetragen um der Redeposition vorzubeugen. Daraufhin folgt die

⁸ in diesem Fall Methylcyclopentadienyl(trimethyl)platinum(IV)

eigentliche Tomographie durch das schrittweise Abtragen mittels Ionenstrahl. Die Tiefe des geschnittenen Bereiches hängt vom Material, der Zeit und dem Strahlstrom der Ionenquelle ab. Durch das schrittweise Polieren wird immer ein vorher definierter Teil des Gefüges äquidistant abgetragen und jeweils ein Bild aufgenommen. So ist es möglich die Tomographie mit verschiedenen Kontrasten durchzuführen, je nachdem welchen Detektor man benutzt.

Am Ende der Tomographie erhält man eine Serie von Schnittbildern. Die Auflösung in x- und y-Richtung entspricht der Vergößerung der REM-Aufnahme, während sie in der Schnittrichtung (z-Richtung) von der gewählten Schrittweite abhängt.



Abbildung 7.22.: Schematischer Ablauf einer Tomographie. In Teilbild a) wird die zu untersuchende Stelle ausgewählt. In Teilbild b) wird die Platinschutzschicht auf das Material aufgebracht. In Teilbild c) wird mit dem Ionenstrahl rund um den Bereich (rote Markierung) freigeschnitten um Beinträchtigungen durch Redepostion zu verhindern. Der so freigestellte Bereich kann nun tomographiert werden (grüngefärbter Bereich in Teilbild d).

Um die so gewonnenen Volumendaten zu visualisieren und analysieren, müssen die einzelnen Schnitte rekonstruiert werden. Dies geschieht mit der Software Amira 5.0. Die dafür benötigten Bearbeitungsschritte sollen hier kurz vorgestellt werden.

- Bearbeiten der Rohbilder (Shading-Korrektur, Kontrast, Helligkeit),
- Alignment der Bilder,
- Auswählen des zu rekonstruierenden Bereiches,
- Labeln der interessanten Gefügebestandteile auf jedem Bild,
- Visualisierung durch das Programm.

Ein Beispiel einer erfolgreich absolvierten Tomographie eines Silber-Metalloxid-Kontaktwerkstoffes ist in Abbildung 7.23 dargestellt.



Abbildung 7.23.: Gefügerekonstruktion eines ungeschalteten Silber/Zinnoxid Werkstoffes durch das Programm Amira. Die Silbermatrix ist transparent, die Zinnoxide gelb und die Poren blau dargestellt.

7.6. Simulation der effektiven, elektrischen Leitfähigkeit

Die Simulation der effektiven, elektrischen Leitfähigkeit an rekonstruierten Werkstoffgefügen ist mit Hilfe des Programmes Geodict 2012⁹ durchgeführt worden.Die zugrunde liegenden Gleichungssysteme können in [143] nachgelesen werden. Wiegmann et al. veröffentlichten hauptsächlich zum Thema Simulation der effektiven Wärmeleitfähigkeit von Werkstoffen. Da aber die zugrunde liegenden physikalischen Gleichungen dieselben für die effektive, elektrische Leitfähigkeit sind, kann die Software auch für elektrische Leitfähigkeitsbestimmungen verwendet werden. Im Modell werden sowohl die Positionsdaten, als auch das Volumen und die elektrischen Leitfähigkeiten der einzelnen Partikel berücksichtigt [143].

 $^{^{9}}$ Entwickelt und Vertrieben durch das Fraunhofer Institut ITWM, Kaiserslautern

Ergebnisse

8. Mikroskopische Analyse der Elektrodenkrater

Einmalschaltungen unter Gleichstrom bieten die Möglichkeit die Veränderungen an Kathode und Anode voneinander getrennt zu untersuchen. Die Krater der beiden Elekroden zeigen ein stark unterschiedliches Erscheinungsbild, wodurch auf verschiedene Wechselwirkungsmechanismen und Energieeinträge geschlossen werden kann. In diesem Kapitel sollen die ausgebildeten Kraterformen und die eingestellte Mikrostruktur an beiden Elektroden (Anode und Kathode) am Beispiel des Werkstoffes D (12 Gew.- $\% AgSnO_2$) erzeugt und analysiert werden. Der Werkstoff ist einerseits wegen seinem breiten Anwendungsbereich in der Industrie und andererseits aufgrund der vorhandenen Literatur ausgewählt worden. Die im folgenden präsentierten Kratermodifikationen sind in beiden Versuchsständen bei gleicher Leistung aufgetreten, so dass sie als charakteristische Vertreter in diesem Bereich anzusehen sind. Ein typisches Gefüge des Kompositwerkstoffes im Grundzustand ist zum Vergleich in Abbildung 7.9 auf Seite 68 abgebildet.

Um die nachfolgenden Untersuchungen besser beschreiben und interpretieren zu können, soll der Begriff des Kraters anhand der Abbildung 8.1 genau definiert werden. Die schwarze Markierung in Teilbild a) beschreibt den Gesamtkrater, der durch den Lichtbogen auf der Elektrode verursacht wird. Aufgrund der Fußpunktausbildung und der Bewegung dieses Punktes auf der Elektrode sind innerhalb dieses Gesamtkraters kleinere Krater zu finden (Teilbild b)). Diese kleineren Krater überlappen einander und stellen den zeitlich begrenzten Berührungspunkt des Fußpunktes mit dem Elektrodenwerkstoff dar. Sie werden im folgenden als Fußpunktkrater bezeichnet.



Abbildung 8.1.: REM-Aufnahme eines Kathodenkraters nach einer einmaligen Ausschaltung in Material A (reines Silber). Die Markierung (gestrichelte Linie) in Teilbild a) definiert den Gesamtkrater. Die Markierungen b) beschreiben die einzelnen Schmelzkrater aufgrund der Fußpunktausbildung (auch Fußpunktkrater genannt).

8.1. Topographische und mikrostrukturelle Betrachtung der Kathode

In Abbildung 8.2 ist ein typischer Kathodenkrater - unter den in Abschnitt 7.1 beschriebenen Versuchsbedingungen - dargestellt. Die metallographische Präparation ermöglicht eine klare Unterscheidung zwischen dem entstandenen Krater und der unberührten Grundfläche. Im Grenzgebiet zwischen Krater und Grundmaterial ließen sich geschmolzene Strukturen finden, die auf ein Verspritzen des Materials während des Schaltvorgangs hindeuten. Der Gesamtkrater der Kathode besteht aus zwei unterschiedlichen Bereichen, die sich vor allem durch ihre Größe und ihre Oberflächenmorphologie unterschieden. Der innere Bereich (in Abbildung 8.2 rot markiert) zeigt eine eindeutige Kraterstruktur mit einer Vertiefung und aufgeworfenen Kraterrändern. Diese Kraterstruktur ist typisch für Einzelkrater unter Einwirkung eines Lichtbogens. Die Topographie ist unregelmäßig und es können kleine Einzelkrater auf der Oberfläche identifiziert werden (siehe Abbildung 8.3). Aufnahmen eines Weißlichtinterferometers zeigen einen Unterschied in der Höhenverteilung zwischen innerem und äußerem Krater (siehe Abbildung 8.4). Der äußere Bereich ist im Vergleich zum inneren Bereich flacher und besitzt keine kraterähnlichen Strukturen (siehe Abbildung 8.4).



Abbildung 8.2.: REM-Aufnahme eines Kathodenkraters nach einer einmaligen Ausschaltung. Beide Bilder stellen denselben Krater dar, wobei b) aufgrund des räumlichen Gesamteindrucks um 52° gekippt worden ist. Es sind zwei verschiedene Bereiche erkennbar, die auch eine unterschiedliche Oberflächenmorphologie aufweisen. Ein äußerer Bereich (schwarze Umrandung) und ein innerer Bereich (rote Umrandung). Darüber hinaus sind am Kraterrand geschmolzene Strukturen zu finden.



Abbildung 8.3.: REM-Aufnahme des inneren Bereiches des Kathodenkraters. Es ergibt sich eine scharfe Abgrenzung zum äußeren Bereich durch die veränderte Topographie (rote Markierung). In Teilbild b) ist die Oberfläche in höherer Vergrößerung abgebildet. Die Oberfläche besteht aus erstarrten, sich überlappenden Fußpunktkratern.



Abbildung 8.4.: Weißlichtinterferometermessung eines Kathodenkraters. Die Linie in der Höhendarstellung des Kraters in a) gibt den Schnitt für das Höhenprofil im Teilbild b) wieder. Die Höhenunterschiede zwischen dem inneren und äußeren Areal sind gut zu erkennen.

Äußerer Bereich der Kathode

Auffällig im äußeren Bereich sind die Vertiefungen in der Oberfläche. Durch lokale EDX-Messungen wird nachgewiesen, dass in diesen Vertiefungen noch Zinnoxid vorhanden ist. Bei Betrachtung der Oberfläche fällt auf, dass an den Grenzflächen (Partikel/Matrix) größere Aufschmelzungen als auf der Silbermatrix stattgefunden haben.



Abbildung 8.5.: REM-Aufnahmen vom Kathodenkrater (a) und als Vergößerung (b). Auffällig sind die Vertiefungen in der Oberfläche, die die Lage der Oxidpartikel an der Oberfläche nach der Schaltung definieren. Das rote Rechteck markiert die Stelle des FIB-Schnittes in Abbildung 8.6.

Die mittels Ionenstrahl durchgeführten FIB-Schnitte sollen Aufschluss auf das Gefüge direkt

unterhalb der geschädigten Zone (Krater) geben. Durch einen repräsentativen FIB-Schnitt in einer Vertiefung (siehe rote Markierung in Abbildung 8.5) und begleitender EDX-Messung werden Zinnoxid-Partikel am Boden der Vertiefung nachgewiesen (siehe Abbildung 8.6). Die Positionen der Spektren in Abbildung 8.7 sind in Abbildung 8.6 beschrieben. Das Spektrum des zweiten Messspots zeigt die Platinlinie der Platinschutzschicht, während das Spektrum im dritten Messspot die Zinn- und Sauerstofflinie zeigt. Daraus kann geschlossen werden, dass in den Vertiefungen zwar noch Zinnoxide vorhanden sind, aber teilweise durch den Lichtbogen abgetragen werden. Die rote gestrichelte Linie kennzeichnet die Grenze zwischen aufgebrachter Platinschicht und restlichem Zinnoxidpartikel.



Abbildung 8.6.: FIB-Schnitt im Außenbereich eines Kathodenkraters senkrecht zur Oberfläche durch eine Vertiefung (siehe Markierung in Abbildung 8.5). Die Oberfläche ist zum Schutz vor dem Ionenstrahl mit einer Platinschicht bedeckt. Die zwei Messpunkte kennzeichnen die EDX-Messungen aus Abbildung 8.7. Die chemische Analyse zeigt in Spot 1 ein Platinsignal und in Spot 2 ein Sauerstoff- und Zinnsignal. Die rote getrichelte Linie markiert die Grenze zwischen Zinnoxid und Platinschutzschicht.


Abbildung 8.7.: EDX-Spektren der Messpunkte in Abbildung 8.6. Spot 1 liegt in der abgeschiedenen Platinschutzschicht. Spot 2 gibt das Spektrum von Zinnoxid wieder. Das Silbersignal in den Spektren ist der Eindringtiefe der Elektronen geschuldet, wie sie in Abschnitt 7.2 kurz erläutert ist.

Die Oberflächenbereiche der Silbermatrix zeigen keine tiefergehende Wechselwirkungszone. Auch unter stärkeren Vergrößerungen sind kaum Einflusszonen an der Oberfläche zu erkennen (siehe Abbildung 8.8). Anhand der Kornstruktur des Silbers, die der Struktur im Grundzustand entspricht, lassen sich Aufschmelzungen und eine gefügeverändernde Wärmeeinwirkung ausschließen.



Abbildung 8.8.: REM-Aufnahmen unter hoher Vergrößerung der oberflächennahen Bereiche im äußeren Kraterbereich. Zinnoxidpartikel, die innerhalb der Silbermatrix liegen (roter Partikel), werden nicht durch den Lichtbogen angegriffen, während Oxidpartikel an der Oberfläche (schwarzer Partikel) einen Abtrag zeigen. Die rot gestrichelte Linie in Teilbild a) stellt die Grenze zum unbeeinflussten Material dar.

Innerer Bereich der Kathode

Im Gegensatz zum äußeren Bereich wird der innere Kraterbereich thermisch beeinflusst und aufgeschmolzen. Dort zeigen sich Gefügedegradationen, die eine Ansammlung oxidischer Zonen und Silberzonen beinhalten. Die Abbildung 8.9 stellt Aufnahmen aus zwei verschiedenen Gebieten aus dem inneren Areal dar. Es werden sowohl Schnitte am Rand (Teilbild a) und b)) als auch mittig (Teilbild c) und d)) präpariert, um die Gefügeänderungen unterhalb der Oberfläche sichtbar zu machen. Sowohl am Rand als auch in der Mitte des Kraters konnte - im Gegensatz zum äußeren Bereich - eindeutig aufgeschmolzenes Material gefunden werden. Dass die Krateraufwölbung im Randbereich tatsächlich aus aufgeschmolzenem und verdrängtem Material besteht, wird durch Teilbild b) deutlich. Das aufgeschmolzene Material wird über polierte Oberfläche geworfen. Sowohl dieser Überwurf als auch der geschmolzene Bereich in der Mitte zeigt als Mikrostruktur eine zufällige Verteilung von Silber und Zinnoxid ohne besondere Gefügemodifikationen. Die eindeutige Unterscheidung des Grundzustandes vom aufgeschmolzenen Zustand ermöglichen einen leichten Zugang zu den Schmelztiefen. Man muss jedoch beachten, dass so nur die Bereiche erfasst werden, in denen sowohl Silbermatrix als auch die Zinnoxide aufgeschmolzen sind. Für eine Erfassung des komplett aufgeschmolzenen Bereiches (inklusive der Ubergangszone, wie sie von Ommer [111] definiert worden ist) müssen aufwendige EBSD-Messungen vorgenommen werden, um die Kornstruktur unter kleinen Vergrößerungen

abzubilden. Da aber die beschriebene Grenztiefe (Oxide im Grundzustand / aufgeschmolzene Oxide) mit der Gesamtaufschmelztiefe proportional übereinstimmt, wird aufgrund des einfacheren Zugangs über die FIB-Schnitte diese Variante gewählt und für alle weiteren Auswertungen und Abschätzungen herangezogen. Die durchschnittliche Tiefe des aufgeschmolzenen Bereiches liegt bei $3,08 \pm 0.22 \ \mu m$.



Abbildung 8.9.: REM-Bilder des inneren Kraters einer Kathode (siehe Abbildung 8.3) an zwei verschiedenen Positionen. a) und b) geben die Mikrostruktur am Kraterrand wieder, während c) und d) den Zustand in der Kratermitte wiederspiegeln. b) und d) sind jeweils vergrößerte Darstellungen aus a) bzw. c) (rote Markierung). Das Material hat während des Erstarrens einen Überwurf am Kraterrand gebildet. Das darunterliegende Material wird nicht beeinflusst (Teilbild b). Die Mikrostruktur des geschmolzenen Bereiches weist eine zufällige Verteilung der Zinnoxid- und Silberphasen auf (Teilbild d). Die rote Linie trennt den Bereich des aufgeschmolzenen Materials vom Grundmaterial.

8.2. Topographische und mikrostrukturelle Betrachtung der Anode

Die Form und Größe des Anodenkraters unterscheidet sich stark von dem Kathodenkrater. Der Anodenkrater weist keine unterschiedlichen Zonen auf und zeigt auch im Höhenprofil (exemplarisches Beispiel siehe Abbildungen 8.10 und 8.11) ein anderes Aussehen. Zudem sind die Ausmaße des Anodenkraters kleiner. Der mittlere Durchmesser des gesamten Kathodenkraters beträgt ca. 900 μm , während die Anode einen kleineren mittleren Durchmesser besitzt (ca. 400 μm). Abbildung 8.10 stellt den Anodenkrater in der Übersicht (Teilbild a & c) und vergrößerte Aufnahmen (Teilbild b & d) aus den rot markierten Bereichen dar. Auf der Krateroberfläche konnten Substrukturen nachgewiesen werden (Abbildung 8.10 b)), deren Durchmesser zwischen $100 \ nm$ und 5 μm variiert. Des Weiteren kann auch wieder verspritztes Material am Rande des Kraters beobachtet werden. Die Substrukturen auf der Krateroberfläche werden mit Hilfe des Ionenstrahls angeschnitten. Im Rasterelektronenmikroskop zeigen sich die typischen Kontraste der Silber- und Zinnoxidphasen. Eine EDX-Messung bestätigt die Phasenzuordnung, wie sie auch schon in Abschnitt 7.2 zu finden ist. Neben ellipsenförmigen Silberpartikeln, die auf einer oberflächlichen Oxidschicht liegen (siehe Abbildung 8.12), existieren kolumnare Formationen, deren Zusammensetzung aufgrund von EDX-Messungen und den Kontrasten im Rasterelektronenmikroskop eine chemische Zusammensetzung von Silber, Zinn und Sauerstoff vermuten lassen. Außer den beschriebenen Strukturen werden jedoch keine weiteren Merkmale, wie die mikroskopisch kleinen Fußpunktkrater auf der Kathode, festgestellt.



Abbildung 8.10.: REM-Aufnahmen eines Anodenkraters des Werkstoffes D (12 Gew.- $\% SnO_2$). a) & c) zeigen Übersichtsaufnahmen des Kraters, wobei c) um 52 Grad gekippt ist, um einen besseren räumlichen Eindruck zu ermöglichen. Die Teilbilder b) & d) sind Detailaufnahmen der Oberfläche. Während b) die Oberfläche des eigentlichen Kraters inklusive einer Substruktur abbildet, zeigt d) den Randbereich des Kraters mit verspritztem Material auf der vorher polierten Oberfläche.



Abbildung 8.11.: Ergebnisse einer Topographiemessung mittels eines Weißlichtinterferometers. Der Krater weisst eine typische Form mit einer Vertiefung in der Mitte und einen Materialaufwurf an den Außenseiten auf. Im Vergleich zum Kathodenkrater besitzt er keine zwei Zonen und ist in seinem Höhenprofil viel stärker ausgeprägt.



Abbildung 8.12.: Die Substruktur auf der Anodenkraterfläche (a) und ein FIB-Schnitt durch den rot markierten Bereich (b). Im Schnitt sind zwei verschiedene Strukturen zu erkennen, einerseits ellipsenförmige Partikel aus Silber und andererseits kolumnar gewachsene Strukturen auf der ganzen Oberfläche. EDX-Messungen dieser Strukturen ergeben eine chemische Zusammensetzung aus Silber, Zinn und Sauerstoff.

FIB-Schnitte im Anodenkrater ermöglichen die Analyse der Mikrostruktur unterhalb des Kraters. Ein repräsentativer Querschnitt ist in Abbildung 8.13 dargestellt. In der Schmelzzone können vier unterschiedliche Bereiche mit verschschiedenen Degradationen definiert werden:

- 1. Poren mit umgebenden Zinnoxiden (Bereich I)
- 2. Längliche, geschmolzene Oxidbanden (Bereich II)
- 3. Oxidfreie Silberbereiche (Bereich III)

4. Agglomerationen (Bereich IV)

Die Bereiche I und II sind in der vergrößerten Abbildung 8.14 gesondert markiert. An der Innenseite der Pore (Teilbild b) sind die einzelnen Oxidpartikel sichtbar und sie sind um die Pore herum angeordnet. In Teilbild b) sind die Oxidbahnen vergrößert dargestellt. Sie können sowohl unterhalb der Oberfläche, als auch auf der Oberfläche verlaufen und weisen teilweise Silbereinschlüsse auf.



Abbildung 8.13.: FIB-Schnitt in der Mitte eines Anodenkraters. Bereich I beschreibt das Phänomen der Oxidanlagerung an eine Pore. Bereich II stellt geschmolzene Oxide dar, die die Form eines Bandes annehmen. Bereich III umfasst den oxidfreien Bereich. Dort haben sich Zinnoxid und Silber entmischt. Bereich IV zeigt eine Oxidagglomeration.



Abbildung 8.14.: Vergrößerungen der Bereiche I (a) und II (b). In Teilbild a) sind die Zinnoxide im Randbereich der Pore zu erkennen. Tomographien (siehe Kapitel 9) bestätigen eine dreidimensionale Anordnung rund um die Pore. Teilbild b) zeigt eine Detailaufnahme der Oxidbänder. Sie verlaufen sowohl an der Oberfläche als auch unterhalb. Teilweise sind Silbereinschlüsse zu erkennen.

8.2.1. Strukturaufklärung der geschmolzenen Zinnoxidpartikel

Zur strukturellen Aufklärung der geschmolzenen Zinnoxidpartikel wurde ein Querschnitt des Kraterbereiches mit Hilfe von EBSD untersucht. Die metallographische Präparation durch OPS-Politur gewährleistet eine gute Identifizierung der einzelnen kristallographischen Phasen. In Abbildung 8.15 sind die Rohdaten der EBSD-Messung im Grundzustand des Gefüges dargestellt. Im REM-Bild ist der gemessene Bereich durch die rote Markierung hervorgehoben. Die farbkodierte Phasenzuordnung mit gleichzeitiger Image-Quality-Anzeige ist in der EBSD-Map illustriert. Die Image-Quality ist ein Maß für die Eindeutigkeit des Ergebnisses und wird durch die Helligkeit der Farben ausgedrückt. Je dunkler ein Bereich ist, um so geringer ist die Wahrscheinlichkeit der korrekten Zuordnung. Jedoch zeigt die Image-Quality bei diesen Messungen sehr hohe Werte. Es ist ersichtlich, dass die im REM-Bild hellen Oxidteilchen aus SnO_2 bestehen. Bei den EBSD-Messungen an geschmolzenen Oxidpartikeln im Schaltkrater nahe der Oberfläche konnte die gleiche Phasenzuordnung nachgewiesen werden (Abbildung 8.16). Somit kann davon ausgegangen werden, dass sämtliche oxidische Phasen der Zinnoxidmodifikation SnO_2 entsprechen und keine anderen großflächigen Modifikationen im Schaltkrater existieren.



Abbildung 8.15.: Exemplarische EBSD-Messung am Gefüge im Grundzustand. Die rote Markierung im REM-Bild zeigt die Stelle der Messung. Die EBSD-Map (rechts im Bild) ist farbkodiert und gibt die Phasenzuordnung wieder. Die unterschiedlichen Helligketisschattierungen sind durch eine hinterlegte Image-Quality Map bedingt und gibt die Zuverlässigkeit der Messwerte wieder.



Abbildung 8.16.: Exemplarische EBSD-Messung am Gefüge im geschalteten Zustand an einem geschmolzenen Oxid. Die rote Markierung im REM-Bild zeigt die Stelle der Messung. Die EBSD-Map (rechts im Bild) ist farbkodiert und gibt die Phasenzuordnung wieder. Auch hier ist eine Image-Quality Map hinterlegt. Die EBSD-Map zeigt, dass auch das geschmolzene Oxid aus SnO_2 besteht.

8.3. Diskussion

Die Entstehung der Krater und die jeweilige Ausbildung des Kraters auf und im Gefüge des Werkstoffes ist ein wichtiger Schritt für das Verständnis der Plasma/Material - Wechselwirkung. Die Krateruntersuchungen an den Einmalschaltungen unter Gleichspannung von Anode und Kathode am Beispiel von Material D (12 Gew.- $\% SnO_2$) zeigen deutliche Unterschiede sowohl in der Topographie, als auch im Gefüge auf. Die Effekte sollen nun im Folgenden einzeln herausgestellt und erklärt werden.

8.3.1. Ausbildung der Oberflächenmorphologie an der Kathode

Auf der Kathode können zwei charakteristische Kraterbereiche identifiziert werden, die sich durch ihre Topographie und Gefügeausbildung nach dem Schalten unterscheiden. Betrachtet man zuerst den inneren Bereich des Kraters, so kann ein typischer Entladungskrater nach einem Lichtbogen beobachtet werden. WLI-Messungen und FIB-Querschnitte zeigen, dass das Material aufgeschmolzen und aus der Mitte zu den Seiten hin bewegt worden ist. Dies führt zu dem typischen Aussehen mit einer Vertiefung in der Mitte und einen ringförmigen Schmelzaufwurf an den Rändern. Zusätzlich findet man Material rund um den inneren Krater, was auf ein Verspritzen während der Entstehung dieses Kraters hindeutet. Der äußere Bereich des Kathodenkraters zeigt diese Topographie nicht. Die Silbermatrix ist nur im oberflächennahen Bereich aufgeschmolzen, was die Struktur des darunterliegenden Matrixgefüges zeigt. Die Aufschmelztiefe liegt durchschnittlich bei ca. 150 nm (siehe Abbildung 8.8). Im äußeren Bereich zeigt sich ein besonderer Angriff der Oxidpartikel, der durch FIB-Schnitte (siehe Abbildung 8.6) bestätigt werden kann. Ommer hat denselben Angriff an Kathodenkratern von beanspruchten Laufschienen aus dem Werkstoff $Ag/SnO_2/In_2O_3$ bei Einfachschaltung und einem Strom von 600 A gezeigt [112, 113].

Das bevorzugte Brennen des Lichtbogens an den Grenzen der Oxidpartikel kann durch eine Erhöhung des elektrischen Feldes an den Grenzflächen zwischen Matrix und Oxidpartikel erklärt werden. Durch die Erhöhung des Feldes an den Grenzflächen wird lokal eine effektive Austrittsarbeit eingestellt, die niedriger als die normale Austrittsarbeit ist. Diese Erhöhung kann zwei verschiedene Ursachen haben: Erstens durch eine topographische Kante zwischen der weichen Matrix und dem härteren Oxid, die durch die metallographische Präparation erzeugt wurde. Zweitens durch den Einfluss der Permittivität des Oxids. WLI-Aufnahmen haben gezeigt, dass durch die metallographische Präparation eine Stufe zwischen der Silbermatrix und dem Oxid auftreten kann. Diese Stufen sind größer als die durchschnittliche Rauigkeit der polierten Oberfläche, so dass ein topographischer Kanteneffekt möglich ist. Zusätzliche Untersuchungen an Proben, die eine höhere Rauigkeit und damit keine expliziten Stufen mehr aufgewiesen haben, zeigen jedoch den gleichen Angriff an den Oxiden. Somit ist der topographische Kanteneffekt an den Oxiden nicht auszuschließen, jedoch nicht der vorherrschende Grund für den beobachteten Effekt.

Die Erklärung mittels der Permittivität beruht auf dem Schottky-Effekt. Wird in erster Näherung angenommen, dass die Permittivitätszahlen von Luft und Zinnoxid (ϵ_r (Zinnoxid) = 24)im Vergleich zur Silbermatrix gleichwertig sind, ist der Oxidpartikel für das vorherrschende elektrische Feld nicht existent. Dadurch tritt ein Kanten- bzw. Spitzeneffekt auf, so dass sich die elektrischen Feldlinien an den Grenzflächen verdichten. Diese lokale Feldüberhöhung an den Grenzflächen erniedrigt die Austrittsarbeit (Schottky-Effekt) und führt lokal zu einem höheren Emissionsstrom. Eine Folge davon ist, dass sich der Lichtbogenfußpunkt bevorzugt auf der Grenzfläche bewegt. Durch die hohe thermische Leitfähigkeit der Silbermatrix kann die thermische Energie schnell in das übrige Kontaktmaterial abgeleitet werden. Die Oxidpartikel besitzen jedoch eine Wärmeleitfähigkeit, die um den Faktor 11 niedriger ist als die umgebende Matrix. Die Oxide werden bis zur Verdampfungstemperatur erhitzt und gehen in die Gasphase über. Diese Hypothese wird in Abbildung 8.17 graphisch verdeutlicht. Eine weitere Bestätigung dieser Annahme liefert Abbildung 8.8. Zinnoxidpartikel, die direkt unter der Oberfläche liegen und mit einer Silberschicht bedeckt sind, werden nicht von dem Lichtbogen aufgeschmolzen. Es müssen also Grenzflächen zwischen Silber und Zinnoxid vorhanden sein, damit der Lichtbogen dort brennt. Das lokale Inhomogenitäten einen Einfluss auf die Elektronenaustrittsarbeit haben, haben Slade und auch Anders gezeigt [35, 36]. Beide beschreiben einen Verstärkungsfaktor ψ für das elektrische Feld, der von der Topographie der Oberfläche und der Gleichförmigkeit des elektrischen Feldes abhängt. Dieser Verstärkungsfaktor wird von Inhomogenitäten auf der Oberfläche (z. B. nichtmetallische Einschlüsse) beeinflusst. Eine Ubersicht möglicher Gefügebestandsteile ist in Abbildung 3.3 in Abschnitt 3.2.1 dargestellt.



Abbildung 8.17.: Kanteneffekt an Oxiden an der Oberfläche. Durch den Schottky-Effekt bewegt sich der Lichtbogenfußpunkt bevorzugt auf den Grenzflächen. Teilbild a) und c) zeigen die reale Oberfläche vor und nach dem Lichtbogen. Durch den Lichtbogen wird das Material erhitzt und es kommt zum Schmelzen und Verdampfen beider Phasen. Durch die niedrigere, thermische Leitfähigkeit des Oxids wird hauptsächlich das Oxid verdampft. Teilbilder b) und d) veranschaulichen die Modellvorstellung. Das für den Lichtbogen nicht existente Oxid ist grau dargestellt.

Untersuchungen mit geringerer Schaltleistung (220 W) und geringerem Oxidanteil (2 Gew.-%Zinnoxid) zeigen eindeutig den bevorzugten Angriff der Grenzflächen zwischen Oxid und Matrix. Wie in Abbildung 8.18 a) zu sehen, sind nur die Grenzflächen der Silbermatrix/Oxidpartikel durch den Lichtbogen aufgeschmolzen. Der Lichtbogen brennt nicht auf der eigentlichen Silbermatrix. Untersuchungen an reinem Silber zeigen, dass der Lichtbogen bevorzugt in den Bereichen brennt, in denen eine Erhöhung des elektrischen Feldes auftritt (siehe Abbildung 8.18 b)). Diese Beobachtung stärkt die Annahme der Felderhöhung an Grenzflächen und damit den Schottky-Effekt als vorherrschenden Mechanismus. Simulationsergebnisse von Jeanvoine haben zusätzlich gezeigt, dass durch einen lokalen Sprung in der Dielektrizätszahl Feldüberhöhungen existieren [144]. Weitere Experimente mit anderen Oxidmaterialien (z. B. ZrO_2 , ZnO, Fe_2O_3 , WO_3) wiesen das gleiche Verhalten auf, was auf ein generelles Phänomen an Oxideinschlüssen in einer Silbermatrix hindeutet (siehe Abbildung 8.19).



Abbildung 8.18.: REM-Aufnahmen des äußeren Bereiches des Kathodenkraters von einem Komposit mit 2 Gew.- % Oxidgehalt (a) und reinem Silber (b). Während im Komposit die Schmelzformationen rund um die Oxide liegen, sind die Schmelzformationen auf reinem Silber entlang von topographischen Begebenheiten angeordnet.



Abbildung 8.19.: REM-Aufnahmen einer Kathode auf einem Silber-Wolframoxid (WO_3) -Komposit. Sowohl die Übersichtsaufnahme a) als auch die Vergrößerung b) machen den Angriff an den Grenzflächen deutlich.

Das Aussehen der Krateroberfläche weist auf ein Aufschmelzen der gesamten Krateroberfläche (innerer und äußerer Bereich) hin. Die Oberfläche ist von kleinen, überlagernden Schmelzkratern übersät. Erklären lässt sich dies durch die Annahme eines aufgespalteten Kathodenspots mit mehreren Fußpunkten zur gleichen Zeit. Anders beschreibt das Vorkommen dieses Modi

durch das Ecton-Modell (siehe Abschnitt 3.4) [36]. Jedoch weicht der innere Bereich des Kraters topologisch von dem äußeren Bereich ab. Der FIB-Schnitt (siehe Abbildung 8.9) durch den inneren Kraterbereich zeigt, dass unter dem seitlich aufgeworfenen Material die unbeeinflusste, polierte Oberfläche zu erkennen ist. Dies lässt zwei unterschiedliche Schlüsse für die Entstehung der beiden Bereiche zu. Erstens ist der innere Bereich zeitlich vor dem äußeren Bereich entstanden. Zweitens ist die Energiedichte für die Erzeugung des inneren Bereiches größer, als für den äußeren Bereich. Dies lässt sich durch eine Änderung im Lichtbogenverhalten erklären, der im Zusammenhang mit der Anwesenheit von Oxiden steht. Aus der Literatur ist bekannt, dass ein Lichtbogen seinen Modus während einer Entladung ändern kann [54, 58, 107]. Nimmt man für die Entstehung des inneren Bereiches einen stabilen Lichtbogen mit einem bzw. wenigen Fußpunkten an, so ist die Stromdichte lokal hoch genug um das Material zu schmelzen und nach außen zu drücken. Danach bildet der Kathodenspot mehrere Fußpunkte aus, so dass viele einzelne Kontaktpunkte auf dem Material existieren und dadurch die lokale Stromdichte an den einzelnen Kontaktstellen absinkt. Die zeitliche Abfolge legt die Vermutung nahe, dass der innere Bereich mit dem Ort der Schmelzbrückenbildung und dem ersten Zünden des Lichtbogens in Verbindung gebracht werden kann. Werden diesen Beobachtungen die Untersuchungen im Bereich der metallischen und der Gasphase des Lichtbogens zugrunde gelegt [54], lassen sich die beiden Bereiche erklären. Direkt nach der Explosion der Schmelzbrücke bildet sich der Lichtbogen im verdampften Metall der Schmelzbrücke aus. Durch die Konzentration der Metallteilchen in einem begrenzten Volumen und durch den geringen Abstand der beiden Elektroden zueinander wird der Lichtbogen lokalisiert. Durch die vorher abgelaufene Schmelzbrückenexplosion und die Lokalisierung des Spots an derselben Stelle wird das Material erwärmt und geschmolzen. Ein Krater entsteht. Verspritztes Material liegt kreisförmig um diesen inneren Bereich (siehe Abbildung 8.2), was auf Überreste der Schmelzbrücke hindeuten kann. Bewegen sich die Elektroden weiter auseinander nimmt der prozentuale Anteil der Metallionen im Zwischenraum ab und es werden vermehrt Elektronen benötigt um das umgebende Gas zu ionisieren. Aufgrund der Oxidteilchen und der damit verbundenen lokalen Felderhöhung an den Grenzflächen ändert der Lichtbogen an der Kathode seinen Modus und spaltet sich in mehrere Fußpunkte auf, die die gleiche Energie tragen [36]. Dies kann durch die Oberflächenstruktur des äußeren Bereiches belegt werden. Somit sind die Kraterstrukturen direkt mit den Lichtbogenfußpunkten in Verbindung zu bringen.

Das Krateraussehen läßt auch den Schluss zu, dass der vorherrschende Schädigungsmechanismus im Krater das Verdampfen ist. Sputtering-Effekte, wie sie in der Arbeit von Ommer [113] für die Kathode vermutet werden, können aufgrund der vorliegenden Feldstärke nicht ausgeschlossen werden, sind aber wegen der Schmelzformationen auf der Oberfläche nicht als vorherrschend anzusehen.

8.3.2. Ausbildung der Oberflächenmorphologie an der Anode

Die Oberfläche der Anode zeigt gegenüber der Kathode ein anderes Aussehen. Wie aus Abbildung 8.20 ersichtlich ist, existieren keine unterschiedlichen Bereiche, sondern nur ein Einzelkrater. Er ist größer als der Innenbereich des Kathodenkraters und die Oberfläche weist eine große Anzahl von kugelförmigen Objekten an der Oberfläche auf, welche eine Substruktur ausbilden. Die Form und das Aussehen des Kraters lässt vermuten, dass auf der Anode keine Ausspaltung in mehrere Fußpunkte erfolgt ist. Diese Beobachtung ist unabhängig von der abgerundeten Form der Elektrode, so dass eine lokalisierende Wirkung durch den präparativn bedingten Radius ausgeschlossen werden kann.

Die Bewegung des Lichtbogens lässt sich anhand der Anodenoberfläche abschätzen und ist schematisch in Abbildung 8.20 skizziert. Die gerippte Struktur des Kraters lässt eine kreisförmige Bewegung des Lichtbogens vermuten. Es können jedoch nicht ohne weiteres Rückschlüsse auf den Durchmesser des Fußpunktes gezogen werden, da die Verharrzeit an den einzelnen Punkten bzw. die Geschwindigkeit nicht bekannt ist. Somit könnte durch eine längere Verweilzeit aufgrund des daraus resultierenden größeren Kraters ein zu großer Fußpunkt suggeriert werden. Aufgrund der Form und des Aussehens des Anodenkraters ist es wahrscheinlich, dass sich ein kontrahierter Fußpunkt ausgebildet hat und bei den gewählten Schaltparametern ein Spot-Mode an der Anode vorherrschend ist (siehe Abschnitt 3.5) [47]. Wie in Abbildung 8.11 zu erkennen ist, hat sich am Rand ein Krateraufwurf gebildet der durch den Plasmadruck verursacht wird. Wie im Falle des "particle-ejection"-Modells wird die flüssige Schmelze nach außen gedrückt [40]. Zusätzlich verspritztes Material am Außenrand des Kraters untermauern diese Annahme.



Abbildung 8.20.: Hypothese der Lichtbogenbewegung innerhalb des Anodenkraters aufgrund der ausgebildeten Kratermorphologie. Die schwarze gestrichelte Pfeil gibt die mögliche Bewegungsrichtung des Fußpunktes an.

Die zusätzlichen Partikel auf der Oberfläche (Substruktur) sind nur auf der Anode vorhanden, wie sie in Abbildung 8.12 gezeigt wird. Es haben sich ellipsenförmige Droplets auf der Zinnoxidschicht an der Oberfläche abgelagert. Die chemische Zusammensetzung entspricht reinem Silber. Die Form dieser Droplets spricht dafür, dass das Silber noch flüssig war, während die Zinnoxidschicht schon erstarrt gewesen ist. Aufgrund der schlechten Benetzbarkeit hat sich die ellipsoide Form ausgebildet. Die zu beobachtenden Poren an den Rändern deuten in diesem Zusammenhang auf eine Schwindung während der Erstarrung hin. Darüber hinaus haben sich auf der ganzen Oberfläche kolumnar gewachsene Bereiche gebildet. EDX-Messungen weisen Signale von Silber, Zinn und Sauerstoff auf, wobei jedoch wegen der geringen Dimensionen nicht ausgeschlossen werden kann, dass umliegendes Material mitgemessen wird. Allerdings sprechen die Kontraste für diese Annahmen und es sind keine anderen chemischen Elemente gemessen worden. Diese Ergebnisse legen die Vermutung nahe, dass die ellipsenförmigen Silberpartikel als schmelzflüssige Tropfen nach der Erstarrung des Anodenkraters aufgetroffen sind. Das kolumnare Wachstum der anderen Bereiche weist auf eine Gasphasenabscheidung nach Erlöschung des Lichtbogens hin. Es handelt sich dabei um makroskopisches kolumnares Wachstum, welches durch die unregelmäßige Oberfläche begünstigt und auch bei anderen Werkstoffen beobachtet wird [145]. Die gefundene Struktur auf der Anode korreliert mit der Annahme einer kathodischen Phase bzw. einer Gasphase während des Lichtbogens [54, 107]. Demnach existiert ein Nettomaterialstrom von Anode zur Kathode während der metallischen bzw. anodischen Phase und ein umgekehrter Materialstrom während der Gasphase bzw. kathodischen Phase des Lichtbogens. Das verdampfte Material kondensiert auf dem erkalteten Anodenkrater nach dem

Zusammenbruch des Lichtbogens.

8.3.3. Gefügemodifikationen im Kraterbereich der Kathode

FIB-Querschnittsaufnahmen zeigen unterschiedliche Einwirkungstiefen für den inneren und äußeren Bereich. Während im inneren Bereich eine Schmelzzone mit einer durchschnittlichen Tiefe von ca. $3,08 \pm 0,22$ in der Kratermitte zu finden ist, zeigt die Silbermatrix im äußeren Bereich (siehe Abbildung 8.8) eine kaum messbare thermische Beeinflussung. Es sind weder durchmischte Bereiche noch gerichtet erstarrte Stengelkristalle zu erkennen. Die gerichtet erstarrten Kristalle sind ein Indiz für Aufschmelzung und Erstarrung. Diese Beobachtungen decken sich mit den Annahmen, die in Abschnitt 8.3.1 gemacht worden sind. Der innere Krater zeigt eine Verdrängung des Materials aus der Mitte zu den Seiten hin. Die Energie ist groß genug um das Silber und die Zinnoxidpartikel aufzuschmelzen. Dass dadurch keine Strukturveränderung in der oxidischen Phase stattgefunden hat, belegen EBSD-Messungen an geschmolzenen Oxiden (siehe Abschnitt 8.2.1). Somit besitzt das geschmolzene und wieder erstarrte Material eine homogene Verteilung aus Silber und Zinnnoxidpartikeln, deren Partikelgröße sich in Bezug auf ihren Ausgangszustand stark reduziert. Unter hohen Vergrößerungen wird die Durchmischung der beiden Phasen deutlich (Abbildung 8.21). Es haben sich jedoch keine Entmischungen bzw. auffällige Gefügestrukturen ausgebildet. Dies lässt sich auf das niedrige Schmelzvolumen und damit eine im Vergleich zur Anode kurze Erstarrungszeit zurückführen.



Abbildung 8.21.: Querschnittpräparation in der Mitte des inneren Kathodenkraters im Material D (12 Gew.- % $AgSnO_2$). Die Einflusszone beträgt durchschnittlich 3,08 $\mu m \pm 0,22$ (Teilbild a). Teilbild b) zeigt exemplarisch eine vergößerte Darstellung des aufgeschmolzenen Bereiches. Es ist eine starke Durchmischung der beiden Phasen feststellbar, jedoch keine Entmischungen bzw. besondere Strukturausbildung wie bei der Anode.

8.3.4. Gefügemodifikationen im Kraterbereich der Anode

Der Anodenkrater ist im Vergleich zum inneren Bereich des Kathodenkraters größer. Die durchschnittliche Tiefe des Schmelzbereiches liegt bei 30 μm . Im Gegensatz zum homogenen Gefüge der Kathode haben sich an der Anode verschiedene Gefügemodifikationen ausgebildet (siehe Abbildung 8.13):

- Oxidfreie Silberbereiche,
- bandförmige Oxide (Oberfläche und im Material),
- Poren,
- Oxidagglomerate.

Die Agglomeratbildung ist auf die schlechte Benetzbarkeit von flüssigem Silber auf festen Zinnoxidpartikeln zurückzuführen. Die schlechte Benetzbarkeit ist von verschiedenen Forschern nachgewiesen worden [109, 112, 113, 146]. Die Triebkraft ist in diesem Falle die Minimierung der Grenzflächenenergie. Die Entmischung ist eine natürliche Folge der schlechten Benetzbarkeit.

Mechanismus der Porenbildung

Für die Porenbildung während des Aufschmelzens existieren in der Literatur für Silber / Metalloxide verschiedene Theorien, die hauptsächlich mit dem Pinning-Effekt von elementarem Sauerstoff an der oxidischen Phase zusammenhängen [110, 122]. Wie in den FIB-Schnitten zu beobachten, haben sich die Poren hauptsächlich an Oxidagglomerationen (ungeschmolzen oder aufgeschmolzen) gebildet, was der Beobachtung Rechung trägt, dass die Poren im zweidimenisonalen Gefügeschnitt von Oxidbanden bzw. Partikeln umgeben sind. Die Silberschmelze besitzt im flüssigen Zustand eine 40-mal höhere Löslichkeit als im festen Zustand [147]. Dadurch kann die Silberschmelze Sauerstoff aufnehmen, der beim Erstarren aus dem flüssigen Phase gelöst und vor der Erstarrungsfront her geschoben wird. Durch den oxidischen Phasenanteil wird der Transport behindert und es kommt zur Porenbildung. Als Quelle für den Sauerstoff können zwei Mechanismen in Betracht gezogen werden. Zum einen die Aufnahme von Luftsauerstoff an der Oberfläche, zum anderen der Sauerstoff in den Zinnoxid-Verbindungen, der beim Zersetzen bzw. Verdampfen freigesetzt werden kann. Um die Eindringtiefe von Sauerstoff in geschmolzenes Silber abzuschätzen, kann folgende Formel verwendet werden, die sich aus dem ersten Diffusionsgesetz unter bestimmten Randbedinungen herleiten lässt [148]:

$$x = 2 \cdot \sqrt{D \cdot t}$$

Diffusionskoeffizient $[cm^2/s]$	berechnete Eindringtiefe x pro Zeit $[\mu m/ms]$	Literaturstelle
$1,799 \cdot 10^{-3}$	19	[149]
$2,798 \cdot 10^{-3}$	23,6	[150]
$3,657\cdot 10^{-3}$	27	[151]

Tabelle 8.1.: Werte des Diffusionskoeffizienten und der Eindringtiefe von Sauerstoff in flüssigem Silber bei einer Temperatur von 1000 °C.

In der Literatur können unterschiedliche Werte für den Diffusionskoeffizienten von Sauerstoff in flüssigem Silber gefunden werden. Für eine Temperatur nahe dem Schmelzpunkt von Silber $(1000 \ ^{\circ}C)$ sind sie in Tabelle 8.1 dargestellt.

Aufgrund der berechneten Diffusionskoeffizienten legen die Sauerstoffatome während der Dauer von einer Millisekunde einen Weg zwischen 19 und 27 μm zurück. Obwohl der Lichtbogen den Werkstoff nicht instantan aufschmilzt, kann davon ausgegangen werden, dass bei einer durchschnittlichen Dauer von fünf Millisekunden der Sauerstoff durch das ganze Schmelzbad diffundieren kann und somit als Porenquelle in Frage kommt. Zusätzlich muss die Bewegung des Schmelzbades betrachtet werden, auf die im weiteren Verlauf noch näher eingegangen wird. Dies würde den Transport von Sauerstoff zusätzlich unterstützen.

Inwiefern die Zersetzung der Zinnoxide als Sauerstoffquelle vernachlässigbar ist, sollen folgende Überlegungen zeigen. Der durchschnittliche Korndurchmesser eines Oxidpartikels beträgt ca. 700 nm (siehe Tabelle 7.3). Nimmt man ein kugelförmiges Volumen des Oxidpartikels an, ergibt sich für das Volumen, welches der gasförmige Sauerstoff nach vollständiger Zersetzung des Zinnoxids einnehmen würde, ein Wert von ca. 185 μm^3 (Berechnung siehe Anhang B). Der Radius der entstehenden Gaspore beträgt somit 3,56 μm und der Mechanismus muss theoretisch in Betracht gezogen werden. Aufgrund der REM-Aufnahmen und der beobachteten, geschmolzenen Oxidphasen im Schmelzsee, kann aber davon ausgegangen werden, dass die Oxide im Schmelzsee nicht großflächig zersetzt werden, sondern nur an der Oberfläche unter direkter Lichtbogeneinwirkung. Somit kann dieser Mechanismus ausgeschlossen werden.

Eine weitere Quelle für die Entstehung der Poren ist nicht der Sauerstoff aus der Atmosphäre bzw. aus der vollständigen Zersetzung des Zinnoxids, sondern die Volumenänderung bei der Umwandlung von festem SnO_2 bei 1300 °C in gasförmigen O_2 und SnO nach folgender Formel [86, 87]

$$SnO_2 (fest) \rightleftharpoons SnO (gasf\"ormig) + \frac{1}{2} \cdot O_2 (gasf\"ormig)(8.1)$$

Leite et al. konnte anhand von Thermogravimetriemessungen zeigen, dass ein Masseverlust bei Nanopartikeln ab ca. 1300 °C auftritt [87]. Gemessen wurde bis zu einer Temperatur von 1550 °C bei einer Aufheizgschwindigkeit von 10 °C pro Minute. Der Masseverlust der Probe beträgt in einem Zeitraum von fünf Minuten nach Leite 0,5 % [87]. Diese geringe Masseänderung lässt vermuten, dass eine Umwandlung in die gasförmige Phase nur sehr langsam und partiell vonstatten geht. Der Mechanisums ist schematisch in Abbildung 8.22 dargestellt. Stadium 1 (a) zeigt eine Oxidansammlung in einer Silbermatrix unter 1300 °Celsius. In Stadium 2 (b) sind die 1300 °Celsius überschritten und es kommt zur partiellen Umwandlung in gasförmiges SnO, welches aufgrund der Volumenzunahme die festen SnO_2 auseinanderdrückt. Die Gasblase wird aber an den festen Partikeln gepinnt. Stadium 3 (c) gibt den erkalteten Zustand wieder. Es hat sich an der Innenfläche der Porenwand durch die Rückumwandlung eine SnO_2 -Schicht gebildet.

Wäre dieser Mechanismus aktiv, sollten Oxidschichten aus SnO_2 an der Innenwand der Pore zu finden sein. Dies ist bei den Untersuchungen nicht der Fall. Da aber der zeitliche und energetische Faktor zusätzlich berücksichtigt werden muss, ist dieser Mechanismus bei höheren Energien und längeren Lichtbogenzeiten nicht auszuschließen.



Abbildung 8.22.: Schematische Darstellung der Porenbildung durch partielle Umwandlung des Zinnoxids. Stadium 1 (a) zeigt eine Oxidansammlung in einer Silbermatrix unter 1300 °Celsius. In Stadium 2 (b) sind die 1300 °Celsius überschritten und es kommt zur partiellen Umwandlung in gasförmiges SnO, welches aufgrund der Volumenzunahme die festen SnO_2 auseinanderdrückt. Die Gasblase wird aber an den festen Partikeln gepinnt. Stadium 3 (c) gibt den erkalteten Zustand wieder. Es hat sich an der Innenfläche der Porenwand durch die Rückumwandlung eine SnO_2 -Schicht gebildet.

Graff führte Glühversuche im Ofen bei 955 °C unter Luft bzw. Argon durch, um den Einfluss des Sauerstoffes aus der Luft nachzuweisen [122]. Dabei zeigt sich, dass der Volumenanteil der Poren bei Argon erheblich geringer ist, als unter Luft. Da jedoch die Dissoziationstemperatur von Zinnoxid erst bei 1300 °C und die Siedetemperatur erst bei ca. 2000 °C erreicht wird,

lässt sich die beobachtete Reduzierung der Poren nur durch den Luftsauerstoff erklären, da die Löslichkeit von Argon in flüssigem Silber vernachlässigbar klein ist [122, 152]. Aufgrund des höheren Schmelzpunktes von Zinnoxid gegenüber Silber können Glühversuche nicht zur Verifizierung des Mechanismus "*partielle Dissoziation*" beitragen, da die Zinnoxide aufgrund ihrer geringeren Dichte aufschwimmen und somit das ursprüngliche Gefüge nicht mehr gegeben ist. Als weiterer, möglicher Mechanismus für eine Porenbildung innerhalb eines von Oxiden umgebenden Bereiches ist die Erstarrungsschwindung zu nennen. Die Schwindung beträgt für Silber 5 % [153] und könnte auch für die Porenbildung verantwortlich sein. Das Material innerhalb der Oxidagglomerate erstarrt durch die schlechte thermische Anbindung an die Matrix später und unterliegt somit einer Schrumpfung durch die umgebende Matrix. Da die Schwindung jedoch nur 5 % beträgt ist diese Möglichkeit eher unwahrscheinlich. Deshalb wird die Schwindung und die partielle Dissoziation des SnO_2 bei den hier verwendeten elektrischen Parametern als Porenmechanismus ausgeschlossen. Der Beitrag der Porenbildung durch den Luftsauerstoff jedoch kann als bewiesen angesehen werden.

Entstehung der Oxidbanden

Die bandförmigen Oxide treten sowohl an der Oberfläche als auch im geschmolzenen Bereich des Kraters auf, jedoch immer im oberflächennahen Bereich, was auf die Randbedingung zurückzuführen ist, dass die Schmelztemperatur von Zinnoxid erreicht werden muss. Die geringe Benetzbarkeit zwischen flüssigem Silber und festem Zinnoxid kann aufgrund der Oxidbandenausbildung nicht auf die Benetzbarkeit von flüssigem Silber und flüssigem Zinnoxid ausgeweitet werden. Eine vergrößerte Darstellung im Rasterelektronenmikroskop (siehe Abbildung 8.14) zeigt die bandenförmige Erstarrung des Zinnoxids mit feinen Silbereinschlüssen. Unter der Annahme einer geringen Benetzbarkeit ist eine kugelförmige Ausbildung der erstarrten Zinnoxide zu erwarten, um auf diese Weise die gemeinsame Grenzfläche zu minimieren. Somit ist eine ausreichende Benetzbarkeit der beiden flüssigen Phasen eine Voraussetzung zur Bildung solcher Strukturen. Die Formation dieser Bänder bzw. Platten (siehe Kapitel 9) kann durch die Annahme einer Schmelzbadkonvektion während des Schaltvorgangs erklärt werden.

Es existieren zwei unterschiedliche Strömungszustände (laminare und turbolente Strömungen) die durch die Reynoldszahl charakterisiert werden. Zwischen beiden Zuständen liegt ein breiter Übergangsbereich vor, wobei sich in der Literatur ein Grenzwert für die Reynoldszahl von ca. 2320 etabliert hat [154]. Liegt die Reynoldszahl unterhalb dieses Wertes bilden sich laminare Strömungen innerhalb des Schmelzbades aus. Die aufgeschmolzenen Oxidpartikel vereinigen sich und breiten sich durch die entstehende laminare Strömung aus. Es können verschiedene Mechanismen für eine Schmelzbadkonvektion verantwortlich sein:

- Konvektion aufgrund des Plasmadrucks,
- Konvektion aufgrund des elektromagnetischen Feldes,
- Konvektion aufgrund des Marangoni-Effektes (lokal unterschiedliche Oberflächenspannungen),
- Konvektion aufgrund des Dichteunterschiedes und der Einwirkung der Schwerkraft.

Zur Bestimmung der Strömungsart muss die Reynoldszahl nach folgender Formel berechnet werden, wobei ρ die Dichte, ν die Strömungsgeschwindigkeit, d die Länge und η dynamische Viskosität des Schmelzbades ist.

$$Re = \frac{\rho \cdot \nu \cdot d}{\eta} \tag{8.2}$$

Diese Formel beinhaltet aber Werte, die für den Kompositwerkstoff Silber/Zinnoxid schwierig zu ermitteln sind bzw. für die in der Literatur keine Werte vorhanden sind. Auch die Abschätzung einer Geschwindigkeit in Abhängigkeit des Einflusses durch das elektromagnetische Feld, den Marangoni-Effekt oder der Dichteunterschiede kann nicht vorgenommen werden, da diese Werte bei den im Lichtbogenfußpunkt herrschenden Zuständen für Komposite mit der heutigen Technik nicht zu bestimmen sind. Wang beschreibt in seinen Arbeiten jedoch das Einwirken des Plasmadrucks und die damit verbundenen Auswirkungen auf die Strömungszustände im Schmelzbad in Verbindung mit dem "particle ejection model" [49]. Des Weiteren ist der Marangoni-Effekt, dessen Wirken auf Oberflächenspannungsgradienten beruht, auch in der Literatur wegen seines Einflusses auf die Schmelzbadbewegung - vorallem im Bereich Lasermaterialbearbeitung - bekannt [155, 156]. Fuhrlich beschreibt sehr genau den großen Einfluss von Beimischungen im Stahl, so dass im Falle des Komposits ähnliche Einflussnahmen durch die Oxide zu erwarten sind [155]. Aufgrund dieser Veröffentlichungen erscheinen die oben genannten Mechanismen (Plasmadruck und Marangonieffekt) möglich und bieten Ansatzpunkte für zukünftige Arbeiten.

Vergleicht man diese Hypothesen mit Untersuchungen von Ambier et al. an Silber/Zinkoxid und Silber/Zinnoxid-Werkstoffen unter Wechselstrom bei 2000 A, so sind Parallelen fest zustellen [110]. Ambier identifizierte fünf verschiedene Strukturen im geschalteten Werkstoff (siehe 5.1) von denen auch die Poren, die oxidfreien Bereiche und die Oxidbanden in dieser Arbeit zu finden sind. Die von Ambier beschriebenen Zellen und Netzwerke konnten in den durchgeführten Experimenten jedoch nicht beobachtet werden. Möglicherweise ist dies durch die Präparationsmethode des weichen Silbers zu begründen. Die von ihm beschriebenen Zellen könnten teilweise zugeschmierten Poren entsprechen. Durch die in-situ Präparation mit Hilfe des Ionenstrahls wird dieses Phänomen gänzlich vermieden. Somit kann festgehalten werden, dass die auftretenden Gefügemodifikationen nicht von der Stromart (AC/DC) abhängig sind und schon ab einer niedrigen Leistung auftreten. Zudem werden ähnliche Abschätzungen zur Strömung im Schmelzbad durchgeführt, deren Ergebnisse bei Silber-Zinkoxid auch eine laminare Strömung vermuten lassen [110]. Hierbei wird jedoch ein möglicher Einfluss des Metalloxids auf die Oberflächenspannung ausgelassen. Zusätzliche Untersuchungen mit einem Laserstrahl als Energiequelle zeigen [110], dass diese Strukturen auch rein thermisch erzeugt werden können. Somit ist der Einfluss des elektrischen Feldes auf die Entstehung der Oxidbanden als nicht vorherrschend an zusehen. Jeannot führt die Bildung dieser Oxidbanden auf die Beimengungen von Additiven zurück [109]. Dies konnte in den eigenen Experimenten nicht bestätigt werden.

8.3.5. Energieeintrag in die Elektroden

Beide Elektroden zeigen eine unterschiedliche Form und Aufschmelztiefe, was auf abweichende Energieeinträge und Fußpunktmodi schließen lässt. Im Vergleich zur Kathode wurde der Anodenkrater stärker und damit tiefer aufgeschmolzen (siehe Tabelle 8.2). Die genauen Berechnungen erweisen sich aufgrund der Komplexität der Vorgänge und der unvollständigen Theorien in den Fußpunkten als schwierig. Jedoch existieren Untersuchungen aus dem Bereich des EDM, die einen höheren Energieeintrag in die Anode im Vergleich zur Kathode vorhersagen [157, 158]. Perez berechnete für reine Metalle unter Berücksichtigung der Leistungen an der Anode, der Kathode und im Lichtbogen das Verhältnis zwischen den Leistungen an den Elektroden [157]. Dabei ergab sich für reines Silber ein 1,6-mal höherer Energieeintrag in die Anode als in die Kathode. Rieder zeigte in seinen Untersuchungen zur Leistungsbilanz an Elektroden einen 1.4fach höheren Energieeintrag in die Anode im Vergleich zur Kathode [159]. Nähert man anhand der Daten in Tabelle 8.2 durch eine Kugelkalotte (siehe Abbildung 8.23) das beeinflusste Volumen an, so ergibt sich ein Volumenverhältnis von Anode zu Kathode (V_A / V_K) von ca. 140. Dies ist nicht vergleichbar mit den Werten von Perez und Rieder. Unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Lichtbogenmodi und der damit verbundenen Energiedichten ist dieser hohe Wert aber erklärbar. Zudem erfolgt der Energietransport hauptsächlich durch die Elektronen, was den höheren Energieeintrag in die Anode - trotz der höheren Energie eines Ions gegenüber eines Elektrons - plausibel macht [1]. Diese unterschiedliche Leistungsaufnahme spiegelt sich in den Dimensionen der einzelnen Schmelzkrater wieder und führt somit zu einer stärkeren Degradation des Gefüges in der Anode.



Abbildung 8.23.: Schematische Darstellung der Volumenberechnung einer Kugelkalotte. h entspricht der gemessenen Tiefe und a dem halben Durchmesser des Kraters.

Tabelle 8.2.: Mittelwerte des Kraterdurchmessers und der Schmelztiefe der Elektroden bei Werkstoff D (12 Gew. % SnO_2). Als Kraterdurchmesser an der Kathode wird nur der innere Bereich aufgenommen, da nur dieser ein ausgeprägtes Schmelzbad zeigt.

	Kathode $[\mu m]$	Anode $[\mu m]$
Durchmesser	113 ± 33	$400 \pm 27,3$
Tiefe	$3{,}08\pm0{,}22$	$35{,}8\pm2{,}6$

8.4. Zusammenfassung

Die Untersuchungen haben gezeigt, dass Anoden- und Kathodenkrater unterschiedlich mit dem Lichtbogen wechselwirken. Allein die jeweiligen Energieinträge weisen eine hohe Abweichung auf. Während die Kathode des Materials D (12 Gew.- $\% SnO_2$) ein geringes Aufschmelzvolumen besitzt (siehe Tabelle 8.2), weist die Anode ein Schmelzvolumen von der ca. 140-fachen Größe auf. Die höheren Energieeinträge sind von verschiedenen Forschern theoretisch anhand der bekannten Einflussgrößen in den Lichtbogenfußpunkten berechnet und auch experimentell an reinen Metallen nachgewiesen worden [159].

Auch die Kratermorphologien zeigen einen deutlichen Unterschied. Im Gegensatz zur Anode, die nur einen Kraterbereich aufweist, konnten auf der Kathode zwei Kraterbereiche mit verschiedenen topographischen Ausprägungen nachgewiesen werden. Die beiden Bereiche sind auf eine Veränderung des Lichtbogenfußpunktes zurückzuführen. Der verstärkte Angriff der Oxidpartikel kann durch eine Hypothese erklärt und bei weiteren Metalloxiden (ZrO_2 , ZnO, Fe_2O_3 , WO_3) nachgewiesen werden. Dies weist auf ein generelles physikalisches Phänomen hin. Da die Form der Krater Aufschlüsse auf die Fußpunktausbildung und Bewegung gibt, lässt sich diese Beobachtung für den weiteren Erkenntnisgewinn nutzen. Sie kann zusätzlich zu neuen Einsichten in die Wechselwirkung Lichtbogen-Material führen. Dazu sollte eine zeitlich gesteuerte Abschaltung (z. B. Tyristor) in den Versuchsstand integriert werden um den Zeitpunkt des Lichtbogenverlöschens zu bestimmen. Dies erlaubt eine zeitlich abhängige Untersuchung der Morphologieausprägung an beiden Elektroden. Die stärkere Gefügedegradation an der Anode ist eine Folge der unterschiedlichen Energieeinträge. Aus diesem Grund ist der aufgeschmolzene Bereich größer und es treten Gefügemodifikationen auf, die an der Kathode nicht zu beobachten sind. Die nicht vorhandene Ausbildung solcher Strukturen an der Kathode ist dem geringen Aufschmelzvolumen geschuldet. Die verschiedenen Modifikationen werden im zweidimensionalen FIB-Schnitt nachgewiesen und die Entstehungsmechanismen diskutiert und eingegrenzt. Zudem kann die Zinnoxidmodifikation der geschmolzenen und widererstarrten Zinnoxide mittels EBSD als SnO_2 bestätigt werden.

Aufgrund dieser starken Aufschmelzungen in der Anode sind weiterführende Überlegungen zu anderen Formen für Verstärkungspartikel (Stäbchen, Whisker etc.) nicht als zielführend anzusehen, da sie ihre besondere Wirkung auf die Viskosität u. ä. nach einer einmaligen Schaltung aufgrund der Aufschmelzung vor allem auf der Anode einbüßen. Wenn man bei der starken einseitigen Aufschmelzung des Werkstoffes eine gleichzeitige höhere Erosion annimmt, ist im Gleichspannungsfall mit einem stärkeren Verschleiß der Anode zu rechnen. Hinsichtlich dieses Phänomens sollten für die Zukunft Kontaktpaarungen mit unterschiedlichen Werkstoffen untersucht werden. Zudem kann eine starke Gefügedegradation auch Auswirkungen auf den Kontaktwiderstand haben, wie das nächste Kapitel zeigen wird.

9. Dreidimensionale Analyse des Gefüges

Nachdem im vorherigen Kapitel das Gefüge anhand von zweidimensionalen Schnitten beschrieben worden ist, steht im weiteren Verlauf die dreidimensionale Betrachtung und Analyse im Vordergrund. Sie dient einerseits zur Verifizierung der beobachteten Strukturen aus den präparierten Querschnitten im vorherigen Kapitel und andererseits für Simulationen der effektiven elektrischen Leitfähigkeit von geschalteten Strukturen.

9.1. Gefügebeschreibung in drei Dimensionen

Da im Fall der vorher gezeigten stark inhomogenen Gefügestruktur aus einem zweidimensionalen Schnitt keine zuverlässigen Aussagen über die tatsächliche dreidimensionale Gefügesituation möglich sind, werden mit Hilfe der FIB-Tomographie die dreidimensionalen Mikrostrukturen von Ausschaltkratern nach einmaligen Schalten untersucht. Weiterhin ist es durch die Tomographien das erste Mal möglich, dass geschaltete Gefüge im Krater visuell dreidimensional zu erfassen. Aufgrund der stärkeren Gefügedegradation am Anodenkrater und der Ausbildung eindeutiger Gefügemodifikationen ist der generelle Einfluss des Gefüges auf Schalteigenschaften (z. B. Kontaktwiderstand) an der Anode größer als an der Kathode einzuschätzen. Um den Einfluss des Gefüges nachzuweisen und die Gefügemodifikationen (siehe Kapitel 8) dreidimensional zu untersuchen, wird der Fokus deshalb auf die Analyse der Anode gelegt. Zudem ist das Schaltgefüge an der Kathode aufgrund seiner kleinen Strukturen zur Zeit keiner Rekonstruktion zugänglich bzw. bei genügend hoher Vergrößerung kann gerätetechnisch keine Tomographie mehr durchgeführt werden.

Abbildung 9.1 zeigt die rekonstruierten Tomographien aus einem ungeschalteten (Teilbild a)) und einem geschalteten (Teilbild b)) Bereich des Werkstoffes D (12 Gew.- $\% AgSnO_2$). Die in dieser Arbeit untersuchten und rekonstruierten Gefüge sind aus der Mitte des Kraters entnommen worden. Da der Ausgangszustand aufgrund der Voruntersuchungen (Siehe Abschnitt 7.2) als homogen anzusehen ist, wird für diesen Zustand ein kleineres, representatives Volumen tomographiert. Das rekonstruierte Volumen des geschalteten Bereiches beträgt 21.734 μm^3 , das des ungeschalteten Bereiches 1.240 μm^3 . Die Oxide sind gelb, die Poren blau und die Silbermatrix transparent dargestellt. Der ungeschaltete Bereich (Teilbild a) in Abbildung 9.1) zeigt eine homogene Verteilung der Oxidpartikel und auch vereinzelte Poren, die auf den Herstellungsprozess zurückgeführt werden können. Teilbild b) zeigt das dreidimensionale Gefüge des geschalteten Zustandes aus der Mitte eines Anodenkraters. Es ist zu erkennen, dass die länglichen Oxidbanden aus dem zweidimensionalen Schnitt (siehe Abschnitt 8.2) sich auch in der dritten Dimension ausdehnen und Oxidplatten im Komposit gebildet haben. Zudem ist auch eine Entmischung der beiden Phasen (Silber und Zinnoxid) des Komposits im Volumen erfolgt. Auffällig ist die Deckschicht aus Zinnoxid, wie sie in Grafik 9.3 zu erkennen ist. Die Schichtdicke schwankt in ihren Ausmaßen und beträgt im Schnitt 300 bis 800 nm. Sie bedeckt schätzungsweise 70 - 80 % der Krateroberfläche. Die beschriebenen Beobachtungen haben sich bei allen durchgeführten Tomographien bestätigt. Zur besseren Darstellung der Oxidverteilung und der Oberflächenschicht sind in Abbildung 9.2 und 9.3 jeweils die Seiten- und Aufsicht des 3D-Gefüges dargestellt.



Abbildung 9.1.: Rekonstruktion des Gefüges aus der Mitte eines Anodenkraters (30 V, 32 A, Schalter: KFZ-Relais) mit einer Schrittweite von 300 nm. Die Oxide sind gelb, die Poren blau und die Silbermatrix transparent dargestellt. Teilbild a) stellt das ungeschaltete Gefüge Teilbild b) das geschaltete Gefüge dar. Die zweidimensionalen Modifikationen setzen sich auch räumlich fort. Es sind oxidfreie Bereiche zu sehen und die Plattenbildung der Oxide. In der Rekonstruktion sind ca. 70 - 80 % der Oberfläche mit einer Oxidschicht bedeckt, die eine Dicke zwischen 300 bis 800 nm besitzt.



Abbildung 9.2.: Rekonstruktion des Gefüges aus der Mitte eines Anodenkraters (30V, 32A, Schalter:KFZ-Relais) mit einer Schrittweite von 300 nm in der Seitenansicht. Die Oxide sind gelb, die Poren blau und die Silbermatrix transparent dargestellt. Teilbild a) stellt das ungeschaltete Gefüge, Teilbild b) das geschaltete Gefüge dar.



Abbildung 9.3.: Rekonstruktion des Gefüges aus der Mitte eines Anodenkraters (30 V, 32 A, Schalter: KFZ-Relais) mit einer Schrittweite von 300 nm in der Aufsicht. Die Oxide sind gelb, die Poren blau und die Silbermatrix transparent dargestellt. Teilbild a) stellt das ungeschaltete Gefüge, Teilbild b) das geschaltete Gefüge dar.

Folgende Veränderungen vom Grundzustand in den geschalteten Zustand, die im zweidimensionalen Schnitt beobachtet worden sind, konnten anhand der durchgeführten Tomographien verifiziert werden:

- Entmischung von Silber und Zinnoxiden,
- Oxidbanden,
- höheres Porenvolumen,
- Anordnung der Oxide um Poren.

Durch die Gefügetomographie wird ersichtlich, dass die Oxidbanden sich in drei Dimensionen ausdehnen und Oxidplatten im Gefüge bilden. Sie liegen überwiegend parallel zur Oberfläche in unterschiedlichen Tiefen und bestehen - wie in Kapitel 8 bereits beschrieben - aus geschmolzenem Zinnoxid (SnO_2) . Dies kann Auswirkungen auf den Kontaktwiderstand haben und der Effekt wird in Abschnitt 9.2 eingehend behandelt. Die Porenausbildung findet überwiegend an Oxidagglomerationen (geschmolzenen und ungeschmolzenen) statt. Alle beschriebenen Modifikationen bis auf die oxidfreien Bereiche sind in Abbildung 9.4 dreidimensional dargestellt. Unter der Berücksichtigung, dass die Y-Richtung die Richtung des Stromflusses ist, kann durch diese Gefügemodifikationen ein Einfluss auf den Kontaktwiderstand erwartet werden.



Abbildung 9.4.: Graphische Darstellung der einzelnen beobachteten Gefügemodifikationen. a) stellt eine Oxidagglomeration dar, b) zeigt eine Oxidplatte, c) und d) sind Poren umgegeben mit Oxiden. Die Oxide sind gelb, die Poren blau dargestellt.

9.2. Simulation der effektiven elektrischen Leitfähigkeit

Die erzeugten Tomographiedaten ermöglichen es, neben einer Verifikation der aufgetretenen Gefügeveränderungen im zweidimensionalen Querschnitt und der visuellen Darstellung eines Kratergefüges, auch gezielt Simulationen durchzuführen. Somit lassen sich für den Schalter relevante physikalische Eigenschaften an den realen Gefügen simulieren. Da der Kontaktwiderstand direkt mit der Mikrostruktur des Elektrodenwerkstoffes zusammenhängt, wird die effektive, elektrische Leitfähigkeit an den rekonstruierten Anoden simuliert. Für die Berechnungen wird die Software GeoDict2012 (GD2012)¹ verwendet.

Um die Aussagekraft der Simulationsergebnisse zu prüfen, werden sie mit analytischen Modellen zur Berechnung der elektrischen Leitfähigkeit in Kompositen und realen Messungen nach der Vierpunktmethode verglichen. Für die analytische Berechnung kommen die Mischungsregel

¹ entwickelt vom Fraunhoferinstitut für Techno- und Wirtschaftsmathematik (ITWM)

(MR; Vogt-Reuss-Modell) und das differentielle, effektive Medium - Modell (DEM) zum Einsatz. Die Mischungsregel wird einmal in paralleler und einmal in senkrechter Ausrichtung der Oxide zur Stromrichtung angewendet. Auf diese Weise werden eine obere und untere Grenze für die Leitfähigkeit festgelegt. Das differentielle, effektive Medium - Modell ist eine weit verbreitete Methode, um physikalische Eigenschaften von Kompositen (z. B. Leitfähigkeiten) analytisch zu berechnen. In der Literatur existieren verschiedene Annahmen, wobei in diesem Fall die Modelle von Bruggemann verwendet worden sind [160]. Weber et al. haben die Berechnung der elektrischen Leitfähigkeit von Kompositen anhand dieses Modelles gezeigt [161]. Das DEM - Modell besitzt den Vorteil, dass auch die Partikelform mit in die Berechnung eingeht. Aus diesem Grund wird diese Lösung mit unterschiedlichen Formparametern durchgeführt (sphärisch und elliptisch).

Die Zuverlässigkeit der Simulationssoftware wird anhand von generierten Datensätzen überprüft. Diese Datensätze basieren auf einer Ansammlung sphärischer Partikel mit unterschiedlichen Volumenanteilen, die mit Hilfe eines Raytracing – Programmes erstellt worden sind (siehe Abbildung 9.5). Das Ergebnis der verschiedenen Modelle und der Simulationen ist in Abbildung 9.6 zusammengefasst.



Abbildung 9.5.: Beispielhafte Darstellung eines Gefüges mit ideal kugelförmigen Oxidpartikeln und einem Volumenanteil von 15 Vol.- % zum Testen der Simulationssoftware Geodict 2012. Dieses Volumen ist mit Hilfe einer Raytracing - Software erzeugt worden.



Abbildung 9.6.: Dieses Diagramm zeigt die Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit vom Volumengehalt der Zinnoxidpartikel für die verschiedenen Methoden und Simulationen. Die Simulation der fiktiven Datensätze (ideale Kugelform) mittels Geodict (gestrichelte rote Linie) zeigen eine gute Übereinstimmung mit dem analytischen DEM - Modell für sphärische Partikel (grüne Linie). Auch das Simulationsergebnis der ungeschalteten Probe (schwarzes Dreieck) reiht sich in die Ergebnisse der analytischen Methoden ein. Die Simulationsergebnisse der geschalteten Zustände (rote Dreiecke) weichen von den ungeschalteten ab. Sowohl die Mischungsregel als auch das DEM - Modell für elliptische Partikel zeigen einen Unterschied gegenüber den übrigen Ergebnissen.

Die Ergebnisse des Modells der Mischungregel (MR) (parallel und senkrecht) weichen sehr stark von den übrigen Ergebnissen ab. Die Mischungsregel mit paralleler (schwarze Linie) und senkrechter (rote Linie) Anordnung des Oxids stellen deswegen die obere und untere Grenze der möglichen Ergebnisse dar. Die Simulationen der generierten sphärischen Partikel mittels der Software Geodict 2012 (gestrichelte, rote Linie) stimmen mit der analytischen Methode des differentiellen, effektiven Medium Modells (DEM - Modell) für sphärische Partikel (grüne Linie) gut überein. Auch das simulierte Ergebnis des realen ungeschalteten Gefüges (schwarzes Dreieck) liegt im Bereich der analytischen Werte und zeigt eine gute Übereinstimmung mit dem sphärischen DEM - Modell. Die Ergebnisse der verschiedenen geschalteten Volumina (rote Dreiecke) sind jedoch stark von den restlichen Werten abgewichen. Dies kann auf die beobachteten Gefügeänderungen in der Anode zurückgeführt werden. Tabelle 9.1 gibt die Ergebnisse von simulierten und real gemessenen Werten im Vergleich wieder. Die real gemessenen Werte werden sowohl von dem DEM - Modell der sphärischen Partikel als auch von der Geodict Simulation an fiktiven sphärischen Teilchen überschätzt. Die Messung der ungeschalteten Probe aus Material D (12 Gew.- $\% SnO_2$) zeigt jedoch eine sehr gute Übereinstimmung mit dem real gemessenen Wert.

Tabelle 9.1.: Vergleich der gemessenen Werte der elektrischen Leitfähigkeit mit den simulativ ermittelten Werten. Es wird nur die elektrische Leitfähigkeit senkrecht zur Oberfläche berücksichtigt. Die Modelle überschätzen die real gemessenen Werte, während die Simulation des realen Gefüges bei Werkstoff D (12 Gew.- $\% SnO_2$) eine sehr gute Übereinstimmung mit den gemessenen Werten liefert.

Material	experimentell ermittelte Werte		errechnete Werte der el. Leitfähigkeit		
	der el. Leitfähigkeit $[10^7 \ {\rm S/m}]$		$[10^7 \text{ S/m}]$		
	Wert	Fehler	DEM-	Geodict	Reales
			Modell	(Sphäre)	Gefüge
			(Sphäre)	(Simulation)	(Simulation)
Material B	5,88	0,36	6,04	6,03	-
Material C	5,15	0,15	5,4	5,35	-
Material D	4,4	0,2	4,89	4,74	4,59
Material E	4,15	0,167	4,28	4,24	-

Um den Einfluss der unterschiedlichen Gefügemodifikationen auf die elektrische Leitfähigkeit besser abschätzen zu können, werden lokale Leitfähigkeitssimulationen an den verschiedenen vorkommenden Modifikationen (Siehe Abbildung 9.4) durchgeführt. Die Ergebnisse der Berechnungen sind in Tabelle 9.2 zusammengefasst.

 Tabelle 9.2.:
 Simulationsergebnisse der elektrischen Leitfähigkeit der Gefügemodifikationen an der

 Anode aus Abbildung 9.4.
 Die el. Leitfähigkeit ist parallel und senkrecht zum Stromfluss dargestellt.

Modifikation	Elektrische Leitfähigkeit $[10^7 \text{ S/m}]$		Volumenanteil [Vol%]		
	parallel	senkrecht	Silber	Oxid	Poren
Ausgangszustand	4,57	4,61	80,76	18,94	0,3
Agglomeration	4,40	4,23	78,73	20,28	1
Agglomeration & Pore	3,49	$3,\!96$	72,77	22,38	4,9
Oxidplatte	0,645	4,33	$75,\!33$	18,84	$5,\!8$

Alle Ergebnisse aus Tabelle 9.2 weisen einen niedrigeren Wert der elektrischen Leitfähigkeit als im Ausgangszustand auf, wobei darauf geachtet werden muss, dass dies Ergebnisse einer Simulation sind und der Volumenanteil des Silbers nicht überall gleich ist. Auf diesen Umstand wird in der Diskussion näher eingegangen. Auffällig ist jedoch der Wert der Oxidplatte in Richtung des Stromflusses (Y-Richtung). Er zeigt eine sehr starke Abweichung um eine Zehnerpotenz.

Um eine Aussage über die Abhängigkeit des Schaltverhaltens vom Gefüge auf den Kontaktwiderstand besser abschätzen zu können, ist der Ausschaltzyklus bei einer Probe des Materials D (12 Gew.- $\% SnO_2$) 500-mal wiederholt worden. Auch hier wird der Anodenkrater tomographiert und für Simulationsrechnungen genutzt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 9.3 dargestellt.

Tabelle 9.3.: Ergebnisse der elektrischen Leitfähigkeitssimulationen der Einfach- und Mehrfachschaltung parallel und senkrecht zum Stromfluss.

	Elektrische Leitfähigkeit $[10^7 \text{ S/m}]$		
	parallel	senkrecht	
Ausgangszustand	4,57	4,61	
Anode 1-mal geschaltet	3,84	5,01	
mit Oxidschicht			
Anode 1-mal geschaltet	4,47	5	
ohne Oxidschicht			
Anode 500-mal geschaltet	4,15	4,38	



Abbildung 9.7.: Rekonstruktion des Oxids aus der Anode nach 500 Ausschaltzyklen. Die Degradation ist im Vergleich zur Einmalschaltung (siehe Abbildung 9.1) sehr stark fortgeschritten.

Werden die simulierten Ergebnisse der Einfach- und Mehrfachschaltung mit dem gemessenen Kontaktwiderstand an den Elektroden verglichen, so ist ein Anstieg des Kontaktwiderstandes mit zunehmender Schaltzahl zu beobachten. Das Diagramm in Abbildung 9.8 zeigt die Entwicklung des gemessenen Kontaktwiderstandes normiert auf den Wert im ungeschalteten Zustand. Die Schnittbilder der Tomographie zeigen im Vergleich zur einmalig geschalteten Anode keine ausgeprägte Zinnoxidschicht auf der Oberfläche. Somit ist der Einfluss einer Deckschichtbildung als vernachlässigbar anzusehen.



Abbildung 9.8.: Entwicklung des Kontaktwiderstandes über die Schaltzahl normiert auf den Wert der ungeschalteten Probe. Die Werte sind zur Übersichtlichkeit in Klassen zu je 100 Schaltzyklen zusammengefasst.


Abbildung 9.9.: Gefügebilder der Einfach- a) und 500-fach Schaltung b) aus der Mitte des Anodenkraters. Das Gefüge der 500-fach Schaltung (Teilbild b)) zeigt drei zusätzliche Gefügemerkmale im Vergleich zur Einmalschaltung. Die Kornstruktur des Silbers an der Oberfläche ist feinkörnig ausgebildet. Die Oxidschicht auf der Oberfläche ist nicht so stark ausgeprägt. Es haben sich Ablagerungen an den Korngrenzen senkrecht zur Oberfläche ausgebildet, die aufgrund des Kontrastes dem Zinnoxid zugeordnet werden können.

Wie das Diagramm 9.8 darstellt, steigt der Kontaktwiderstand stetig an und zeigt bei den letzten einhundert Schaltungen noch einen starken Sprung. Der Gesamtanstieg beläuft sich auf 50 % des ursprünglichen Widerstandes. Vergleicht man die Gefügebilder aus der Tomographie der Einmal- und Mehrfachschaltung (siehe Abbildung 9.9), so treten zusätzliche Gefügeveränderungen in Abhängigkeit der Mehrfachschaltungen auf. Bei der Betrachtung des 500-fach geschalteten Gefüges fällt auf, dass die oberflächennahen Silberkörner sehr feinkörnig erstarrt sind. Des Weiteren ist die Oxidschicht auf der Oberfläche nicht so ausgeprägt wie auf der einfach geschalteten Probe. Eine Besonderheit ist jedoch auf den Korngrenzen zu finden. Hier haben sich Ausscheidungen gebildet, die haupsächlich senkrecht zur Oberfläche ausgerichtet sind. Ein Vergleich des Kontrastes legt die Vermutung nahe, dass diese Ausscheidungen aus Zinnoxid bestehen. Sie sind jedoch so fein, dass sie in der Tomographie bzw. in den Ergebnissen aus Tabelle 9.3 nicht berücksichtigt werden. Diese zusätzlichen Gefügeveränderungen können sich jedoch ebenso auf den Kontaktwiderstand auswirken.

9.3. Diskussion

Die 3D-Rekonstruktion führt zu neuen Erkenntnissen, die anhand von zweidimensionalen Betrachtungen nur vermutet werden können. Erstens entsprechen die Oxidbanden räumlich ausgedehnten Oxidplatten, die einen Einfluss auf die Leitfähigkeiten (Elektrizität und Wärme) haben können. Zweitens sind die Poren dreidimensional von Oxiden umhüllt, welches die Rolle der Oxidpartikel bei der Porenbildung weiter unterstützt.

Die analytische Berechnung der effektiven Werte von Kompositwerkstoffen hängt sehr stark von der Qualität der verwendeten analytischen Modelle ab. Die Mischungsregel und das differentielle, effektive Medium - Modell (DEM - Modell) sind zwei Vertreter dieser Art, wobei die Mischungregel im Falle der elektrischen Leitfähigkeit als unterste und oberste Grenze anzusehen ist. Sie entspricht dem Voigt-Reuss-Modell für parallel und senkrecht geschaltete Komponenten, die sich in unserem Falle den Leitfähigkeiten der jeweiligen Komponente annähern. Die Mischungsregel berücksichtigt jedoch nur die Änderung des Volumenanteils, weshalb sie wie auch andere Grenzabschätzungen (z. B. die Hashin-Shtrikman Grenzen) - nur ungenaue Werte bei inhomogenen Gefügen liefert [161]. Das DEM - Modell ist von Weber et al. für zweiphasige Komposite für die Berechnung der elektrischen Leitfähigkeit verwendet worden und zeichnet sich durch eine zusätzliche Berücksichtigung der Partikelform aus [161]. Die gute Übereinstimmung der Simulationen von generierten Daten unterschiedlichen Volumenanteils mittels der Software Geodict 2012 mit dem DEM - Modell für sphärische Partikel sprechen für eine hohe Sicherheit der Ergebnisse. Dieser Annahme schließt sich auch die Simulation des ungeschalteten Gefüges (Material D) an, welche sich im Bereich der berechneten und gemessenen elektrischen Leitfähigkeit befindet. Werden die mittels Vierpunktmethode real gemessenen Werte mit den berechneten verglichen, lässt sich eine eine einheitliche Uberschätzung durch die Modelle feststellen. Dies lässt sich durch eine gewisse Streuung der Oxidpartikelform im Bereich der sphärischen Struktur erklären. Sie sind nicht ideal sphärisch, allerdings auch nicht stark elliptisch verformt. Die Kurve für sphäroide Partikel (in diesem Fall Ellipsoide) zeigt in Abbildung 9.8 eine sehr starke Abweichung. Dies bestätigt den hauptsächlich sphärischen Charakter der Oxidpartikel. Zusätzlich zeigen auch die Gefügebilder eine eher polyedrische Gestalt der Oxidpartikel.

Die Abweichung der Werte der elektrischen Leitfähigkeit für die geschalteten Volumina lassen sich vor allem durch die starke Degradation des Gefüges erklären. In Abschnitt 9.1 wurden die vorhandenen Modifikationen dreidimensional rekonstruiert und die Ergebnisse der Simulation in Tabelle 9.2 zusammengefasst. Es zeigt sich, dass alle im Gefüge vorhandenen Modifikationen zu einer Abnahme der lokalen elektrischen Leitfähigkeit führen. Während die Oxidagglomerationen und die Porenformationen parallel und senkrecht zum Stromfluss die Leitfähigkeit herabsenken, vermindern die plattenartigen Oxidstrukturen einseitig sehr stark die elektrische Leitfähigkeit (in Stromflussrichtung eine Reduzierung auf ca. 86 %). Der Einfluss der Gefügemodifikationen muss jedoch eingehend diskutiert werden. Durch die unterschiedlichen Volumenanteile des Silbers sind die Ergebnisse der el. Leitfähigkeiten der verschiedenen Modifikationen nicht mehr direkt miteinander vergleichbar. Aber das Angleichen des Volumenanteils des Silbers bei allen Volumina würde zu einer Verfälschung der Einzelergebnisse führen, da diese Modifikationen aufgrund ihrer unterschiedlichen Ausbildung natürlich auch unterschiedliche Anteile an Silber, Zinnoxid und Poren besitzen. Mit diesen Überlegungen, relativieren sich die Ergebnisse für die Agglomeration und die Poren. Die Oxidplatten jedoch stellen trotz der Relativierung der Ergebnisse eine gravierende Behinderung des Stromflusses dar (Reduzeriung der el. Leitfähigkeit um eine Zehnerpotenz) und können somit die elektrische Leitfähigkeit innerhalb des Werkstoffes beeinflussen.

In den Tomographien der einmalgeschalteten Anoden ist eine starke Belegung der Krateroberfläche mit Zinnoxid (300 - 800 nm dick) zu sehen. Da diese Schicht in einem geschlossenen Kontakt mit großer Wahrscheinlichkeit zerstört bzw. durchstoßen wird, muss der Einfluss dieser Schichten auf die Simulationen noch diskutiert werden. Ein Vergleich zwischen demselben Volumen mit und ohne Oxidschicht zeigt eine Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit bei dem Volumen ohne Oxidschicht. Dieser Wert liegt parallel zur Stromrichtung nur knapp unterhalb des Wertes des ungeschalteten Gefüges. Dies lässt sich durch die Oxidplatten erklären. Jedoch liegen die Werte senkrecht zur Stromrichtung der Einmalschaltung mit und ohne Oxidschicht höher als der Wert des ungeschalteten Zustandes. Dies lässt sich auf die Entmischung zurückführen. Durch die Ausbildung der Oxidplatten ist es zu einer inhomogenen Verteilung der Oxide gekommen und es haben sich oxidarme Silberbereiche ausgebildet, die für die höhere Leitfähigkeit senkrecht zum Stromfluss verantwortlich sind.

Welchen Effekt das Gefüge global auf den Kontaktwiderstand besitzt, ist durch Einmalschaltungen schwer zu ermitteln, da trotz einer gewissen Lokalisierung des Lichtbogens durch die Elektrodengeometrie kein wiederholtes Zünden auf derselben Stelle vorausgesetzt werden kann. Durch die Simulation einer 500 - fach geschalteten Probe und dem gleichzeitigen Aufnehmen des Kontaktwiderstandes konnte ein möglicher Einfluss des Gefüges nachgewiesen werden. Die simulierten Werte der 500 - fach geschalteten Probe in Stromflussrichtung zeigen eine Erhöhung des Widerstandes um 9 % im Vergleich zur ungeschalteten Probe. Betrachtet man die Ergebnisse der gemessenen Widerstände, so kann ein Anstieg von ca. 50 % gegenüber einer ungeschalteten Probe festgestellt werden. Dieser Wert streut jedoch stark. Nimmt man aber für die weitere Abschätzung einen Wert von 50 % an, so bleibt eine Differenz von 41 %. Diese kann jedoch auch durch den Einfluss des Gefüges erklärt werden. Das Gefüge der 500 - fach geschalteten Probe zeigt weitere Veränderungen, die in der Simulation nicht berücksichtigt werden konnten. Zum einen besteht das Gefüge nahe an der Oberfläche aus kleineren Silberkristallen als im Ausgangszustand. Dies kann auf die Anreicherung von Fremdstoffen in der oberflächennahen Schicht durch das wiederholte Aufschmelzen zurückgeführt werden. Kleinere Kristalle besitzen mehr Korngrenzen, die wiederum Streu-Zentren für die Elektronen darstellen. Somit kann sich der Widerstand erhöhen. Zusätzlich sitzen auf den Korngrenzen Oxidablagerungen, die ebenso eine Streuung verursachen. Berücksichtigt man den möglichen Effekt der Oxidablagerungen auf den Korngrenzen zusätzlich zu dem Effekt der Oxidverteilung im Volumen, so stellen die 9% Abweichung in der elektrischen Leitfähigkeit eine konservative Abschätzung dar.

Ausgeprägte Deckschichten, die eine weitere Möglichkeit der Widerstandserhöhung darstellen, können in der Tomographie und anhand von EDX-Messungen nicht nachgewiesen werden. Für die weitere Aufklärung dieses Zusammenhangs sind weitere Untersuchungen mit unterschiedlichen Schaltzahlen nötig. Auch die Gewichtung der verschiedenen Beiträge des Gefüges zum elektrischen Widerstand erfordert weitere Analysen des Werkstoffes.

9.4. Zusammenfassung

Mittels der FIB-Tomographie ist es das erste Mal möglich, die Gefüge der geschalteten Krater zu analysieren und dreidimensional zu visualisieren. Die unterschiedlich stark aufgeschmolzenen Volumina an der Anode und Kathode, wie sie in Kapitel 8 beschrieben worden sind, werden durch die Tomographie bestätigt. Aufgrund der starken Gefügedegradation, insbesondere an der Anode war eine Überprüfung der Gefügemodifikation in drei Dimensionen notwendig. Dadurch konnten alle Degradationstypen aus den Querschnittsuntersuchungen nachgewiesen werden. Speziell die im zweidimensionalen Schnitt aufgetretenen Oxidbanden entwickeln sich unter dreidimensionaler Betrachtung zu ausgeprägten Oxidplatten, die einen Einfluss auf das Schaltverhalten - speziell auf den Kontaktwiderstand - haben können. Zu diesem Zweck sind Simulationen an realen Gefügen mittels der Software Geodict 2012 durchgeführt worden. Es zeigt sich, dass Werte der Simulation des ungeschalteten Werkstoffes gut mit den analytischen Modellen für sphärische Partikel übereinstimmen. Der mittels Vier-Punkt-Messung ermittelte Wert des Werkstoffes D (12 Gew.- $\% SnO_2$) stimmt mit dem simulierten Wert der ungeschalteten Probe desselben Materials überein. Zur Ermittlung der Gefügemorphologie auf den Kontaktwiderstand sind die Gefügemodifikationen separiert und einzeln simuliert worden. Dabei stellt sich heraus, dass insbesondere die Plattenbildung im Vergleich zum Oxidanteil eine starke Beeinträchtigung (Reduzierung auf ca. 86 %) der effektiven elektrischen Leitfähigkeit verursacht. Um den Einfluss des Gefüges auf den Kontaktwiderstand nachzuweisen ist der Kontaktwiderstand einer 500 - fach geschalteten Probe nach jeder Schaltung gemessen und mit einer Simulation des 500 - fach geschalteten Gefüges verglichen worden. Dadurch konnte ein Einfluss des Gefüges auf den Kontaktwiderstand nachgewiesen und mögliche Erklärungen gegeben werden.

10. Untersuchung des Oxidgehalteinflusses

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse vorgestellt, die aus den aufgezeichneten Strom - Spannungs - Diagrammen der Einzelausschaltversuche mit unterschiedlichen Oxidgehalten abgeleitet werden können. Im Vordergrund stehen dabei die Lichtbogendauer, die Lichtbogenenergie pro Zeiteinheit und die Lichtbogenmindestspannung. Diese Parameter werden für unterschiedliche Oxidmengen sowohl auf dem realitätsnahen KFZ-Relaisschalter als auch auf dem neuen konstruierten Modellschalter untersucht (siehe Abschnitt 7.1). Die Betrachtung beider Versuchstände dient einerseits zur statistischen Absicherung und andererseits zu vergleichenden Zwecken zwischen zwei unterschiedlich kontrollierbaren Modellumgebungen. Die untersuchten Parameter setzen sich für eine ausreichende Statistik aus mindestens 10 Messungen zusammen.

In Tabelle 10.1 sind die verwendeten Materialien aufgelistet. Die Schaltbedingungen werden übersichtshalber nochmal zusammengefasst:

- Einmaliger Ausschaltvorgang
- 30 V und 32 A
- $\bullet~$ Lampenlast 700 W

Zusätzlich ergeben sich für den Modellschalter folgende Parameter:

- 0,058 m/s (Öffnungsgeschwindigkeit im Lichtbogen relevanten Bereich)
- 8000 m/s^2 (Öffnungsbeschleunigung)
- 4 N (Anpresskraft)

10.1. Einfluss des Oxidgehaltes auf die Kraterform

Die Kratermorphologien zeigen in beiden Versuchsschaltern dieselben Tendenzen, die exemplarisch anhand der Proben vom neuen Modellschalter dargestellt werden sollen. Da die Morphologie des Kraters in direktem Zusammenhang mit der Fußpunktinteraktion steht und darüber hinaus auch Hinweise zum Abbrand und Energieeintrag liefern kann, wird dieser Einfluss

Probenbezeichnung	SnO_2 -Gehalt in Gew%
А	0
В	4
С	8
D	12
Е	17

 Tabelle 10.1.: Zusammenfassung der verwendeten Werkstoffproben.

untersucht. Als Maß wird der mittlere Kraterdurchmesser genommen, den Tabelle 10.2 in Abhängigkeit des Oxidgehaltes zusammenfassend zeigt. Als Kraterfläche des Kathodenkraters wird nur der innere Bereich berücksichtigt, da dieser effektiv aufgeschmolzen worden ist. Während der Kraterdurchmesser der Anode im Rahmen der Fehlermessung nur geringe Änderungen aufweist, reduziert sich der Kraterdurchmesser an der Kathode um über 50 %.

Tabelle 10.2.: Mittlerer Durchmesser der Krater in Abhängigkeit des Oxidgehaltes

	4 Gew% $[\mu m]$	8 Gew% $[\mu m]$	12 Gew% $[\mu m]$	17 Gew% $[\mu m]$
Anode	460 ± 76	377 ± 18	400 ± 27	416 ± 34
Kathode	214 ± 22	153 ± 25	113 ± 33	101 ± 21

Um eine Abschätzung bezüglich des aufgeschmolzenen Volumens machen zu können, werden Querschnitte zu den jeweiligen Kratern präpariert. Während für die Anode aufgrund der Größe auf metallographische Präparation und Ionenpolitur zurückgegriffen werden muss, können für die Kathodenkrater FIB-Schnitte genutzt werden. Der Querschnitt wird jeweils in der Mitte des Kraters präpariert, da dort die tiefste Stelle der Aufschmelzung zu vermuten ist. Bei den ermittelten Werten handelt es sich nicht um die Gesamtaufschmelztiefe, sondern um die Tiefe, bis zu der die Oxide aufgeschmolzen sind bzw. die Degradation des Gefüges zu erkennen ist. Die Gesamtaufschmelztiefe lässt sich nur anhand von EBSD-Messungen sicher genug bestimmen, so dass wegen eines höheren Probendurchsatzes und der Messungen im FIB auf die zeitintensive EBSD-Messung jeder Probe verzichtet worde ist. Somit handelt es sich bei den gemessenen Werten um eine konservative Abschätzung, da die eigentlichen Aufschmelzbereiche noch tiefer liegen. Sie sind jedoch zueinander proportional. Tabelle 10.3 fasst die Ergebnisse zusammen.

Mit Hilfe des mathematischen Modells einer Kugelkalotte werden die verschiedenen aufgeschmolzenen Volumina der Anode und Kathode abgeschätzt und in Tabelle 10.4 dargestellt. Während das Volumen mit steigendem Oxidgehalt an der Kathode abnimmt, bleibt es bei der Anode relativ konstant. Wird nur das Verhältnis betrachtet, kann eine Verschiebung des

	4 Gew% $[\mu m]$	8 Gew% $[\mu m]$	12 Gew% $[\mu m]$	17 Gew% $[\mu m]$
Anode	$28,96 \pm 7,72$	$36,\!58 \pm 2,\!69$	$35,\!84 \pm 2,\!57$	$32,72 \pm 5,63$
Kathode	$11,23 \pm 0,63$	$5{,}55\pm0{,}88$	$3{,}08\pm0{,}22$	$3,\!64 \pm 0,\!41$

Tabelle 10.3.: mittlere Aufschmelztiefen der Krater in Abhängigkeit des Oxidgehaltes

aufgeschmolzenen Materialvolumens in Richtung Anode beobachtet werden.

Tabelle 10.4.: Abgeschätzte Schmelzvolumina der beiden Elektroden. Das Verhältnis zwischen Anode und Kathode (V_A/V_K) hat sich mit steigendem Oxidgehalt in Richtung Anode verschoben

	Volumen Kathode $[\mu m^3]$	Volumen Anode $[\mu m^3]$	Verhältnis V_A/V_K
Material B	$1,89 \cdot 10^{5}$	$2,42 \cdot 10^{6}$	ca. 13
Material C	$5,34 \cdot 10^4$	$2,07 \cdot 10^{6}$	ca. 40
Material D	$1,60 \cdot 10^4$	$2,28 \cdot 10^{6}$	ca. 140
Material E	$1,46 \cdot 10^4$	$2,24 \cdot 10^{6}$	ca. 150

Neben dem Kraterdurchmesser, der Aufschmelztiefe und dem daraus resultierenden Schmelzvolumen verändert der Oxidgehalt auch die Struktur der Oberfläche des Kraters, die im Folgenden näher betrachtet werden soll. Die reine Silberprobe (Material A) dient als Referenz und wird in Abbildung 10.1 gesondert beschrieben. Der Kathodenkrater besteht aus einem Hauptkrater (Teilbild b)). Wie in Kapitel 8 schon beschrieben, muss bei der Betrachtung der Krater zwischen den Fußpunktkratern und dem Gesamtkrater unterschieden werden. Die durchschnittliche Größe der Fußpunktkrater beträgt zwischen 2 - 10 μm . Die Oberfläche dieser Krater ist glatt und es haben sich keine Strukturen auf dem Kraterbereich gebildet. Radial um den Krater sind einzelne Silberformationen angeordnet, die auf ein Verspritzen des Materials hindeuten. Die Anode zeigt ein gänzlich anderes Bild (Teilbild b)). Die einzelnen Fußpunktkrater besitzen einen Durchmesser von ca. 50 μm und sind somit größer als die Krater auf der Kathode. Die einzelnen Krater sind - wie auf der Kathode - überlappend angeordnet und der Außenbereich der Anode zeigt verspritztes Material.



Abbildung 10.1.: REM-Aufnahmen der beiden Elektroden des Materials A (reines Silber). Wie in Kapitel 8 diskutiert, sind auch an reinem Silber morphologische Unterschiede zwischen den beiden Elektroden zu erkennen. Vor allem die Durchmesser der Fußpunktkrater unterscheiden sich sehr stark.

Durch den Vergleich dieser Krateraufnahmen mit den Morphologien bei steigendem Oxidgehalt werden deutliche Unterschiede an beiden Elektroden offenbart. Sie werden graphisch in den Abbildungen 10.2, 10.3 und 10.4 erfasst.



Abbildung 10.2.: Unterschied der Anodenkraterform in Abhängigkeit des Oxidgehaltes (4 - 17 Gew.-% SnO₂). Während bei reinem Silber noch zusammenhängende Fußpunktkrater mit typischen glatten Schmelzplatten auftreten, nehmen diese mit steigendem Oxidgehalt ab und ein zusammenhängender Krater entsteht. Zusätzlich entstehen Strukturen ab 8 Gew.-% Zinnoxid auf der Oberfläche, die bei steigendem Oxidgehalt den Krater bedecken.



Abbildung 10.3.: Unterschied der Kathodenkraterform in Abhängigkeit des Oxidgehaltes (4 - 17 Gew.-% SnO_2). Wie in Abschnitt 8.1 beschrieben, ändert sich beim Vorhandensein der Oxidpartikel die Struktur und ein zweizoniger Gesamtkrater entsteht auf der Kathode. Der Krater vermindert mit steigendem Oxidgehalt seinen Durchmesser.



Zunahme Oxidgehalt

Abbildung 10.4.: Topographieänderung des inneren Kraters der Kathode mit steigendem Oxidgehalt (4 - 17 Gew.- $\% SnO_2$). Auffällig ist auch hier eine Änderung des Durchmesser der Fußpunktkrater zu kleineren Werten hin. Zusätzlich sieht die Oberfläche zerklüfteter aus.

Werden die Unterschiede mit steigendem Oxidgehalt zusammengefasst, lassen sich bestimmte Tendenzen bei Anode und Kathode festhalten:

Anode

- Die Anzahl der einzelnen Fußpunktkrater nimmt ab, der Durchmesser nimmt zu und es bildet sich ein zusammenhängender Gesamtkrater (siehe Abbildung 10.2),
- Enstehung einer Struktur auf der Oberfläche, die durch verspritztes Material und Gasphasenabscheidung verursacht wird (siehe Abbildung 10.2),
- im Rahmen der Messgenauigkeit gleichbleibender Kraterdurchmesser,
- Tiefe des degradierten Bereiches bleibt im Rahmen des Messfehlers gleich.

Kathode

- Durch Oxidzusatz enstehen zwei unterschiedliche Kraterbereiche (siehe Abbildung 10.3),
- die Zerklüftung der Krateroberfläche des inneren Kraters nimmt zu,
- die Anzahl der Fußpunktkrater erhöht sich und der durchschnittliche Durchmesser vermindert sich (siehe Abbildung 10.4),
- der Durchmesser des inneren Kraters wird vermindert,
- die Tiefe des degradierten Bereiches im inneren Krater nimmt ab,
- Oxidpartikel werden im äußeren Bereich bevorzugt aufgeschmolzen.

Diese beobachteten Tendenzen lassen auf einen starken Einfluss des Oxidgehaltes auf die Kraterausbildung und damit auch auf die Fußpunktausbildung schließen.

10.2. Einfluss des Oxidgehaltes auf die Schmelzbrückenlänge

Die Schmelzbrückenlänge kann aufgrund des Kraftsensors (Siehe Abschnitt 7.1) nicht absolut bestimmt werden, jedoch ist eine relative Abhängigkeit vom Oxidgehalt festzustellen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 10.5 zusammengefasst. Sie zeigen eine abnehmende Tendenz der Schmelzbrückenlänge relativ zur Länge bei reinem Silber für einen zunehmenden Oxidgehalt.

10.3. Einfluss des Oxidgehaltes auf die Lichtbogendauer

Die Lichtbogendauer wird aus den aufgezeichneten Strom-Spannungskurven extrahiert und für die unterschiedlichen Oxidgehalte analysiert. Die Ergebnisse sind in Abbildung 10.5 zu finden. Beide Kurven zeigen eine ähnlich ansteigende Tendenz, wobei der Anstieg im neuen Versuchstand ausgeprägter ausgebildet ist. Die Lichtbogendauer zwischen reinem Silber und dem Oxidgehalt von 12 Gew.-% im neuen Versuchsstand hat sich um ca. 200 % erhöht, während der

Oxidgehalt [Gew%]	Länge $[\mu m]$	Standardfehler	Abweichung in $\%$
0	41,54	$0,\!23$	-
4	41,13	0,31	1
8	39,5	0,08	5
12	38,94	$0,\!11$	7
17	36,22	$0,\!21$	13

Tabelle 10.5.: Schmelzbrückenlänge in Abhängigkeit des Oxidgehaltes. Die Länge zeigte eine abnehmende Tendenz mit zunehmendem Oxidgehalt

Anstieg zwischen 4 und 17 Gew.-% noch 10 % beträgt. Der Anstieg scheint sich jedoch ab 8 Gew.-% abzuflachen und stagniert. Der Unterschied der Ergebnisse zwischen den beiden Versuchständen ist auf die nicht einstellbaren Versuchsparameter am KFZ-Relais zurückzuführen.



Abbildung 10.5.: Graphische Auftragung der Lichtbogenbrenndauer bei unterschiedlichen Oxidgehalten für das KFZ-Relais (schwarz) und dem neuen Modellschalter (rot). Die unterschiedlichen Brenndauern des Lichtbogens wurden durch die verschiedenen Versuchsstände verursacht. Beide Kurven zeigen die gleiche Tendenz, wobei der größte Sprung zwischen 0 und 4 Gew.-% liegt. Die Werte stagnieren zu größeren Oxidanteilen hin.

10.4. Einfluss des Oxidgehaltes auf die Energie an den Fußpunkten

Um den Energieeintrag, der durch die Elektrodenfälle hervorgerufen wird, in die Elektroden zu bestimmen, wird Gleichung 7.2 (Seite 62) verwendet. Sie berücksichtigt allein die Spannung, die über den Elektrodenfällen abfällt. Dadurch kann der Energieanstieg durch die Verlängerung des Lichtbogens bei dieser Betrachtung größtenteils ausgeschlossen werden. Größtenteils deswegen, da der thermische Energieanteil durch den Lichtbogen auf diese Art und Weise nicht erfasst wird. Da sich die Mindestspannung aus Anodenfall und Kathodenfall zusammensetzt, kann auf diese Weise der Energieeintrag des Lichtbogens an den Elektroden berechnet werden.

In Abbildung 10.6 sind die Ergebnisse dargestellt. Sie zeigen keine ausgeprägte Abhängigkeit an beiden Versuchständen. Eine Ausnahme bildet auch hier das reine Silber.



Abbildung 10.6.: Energie nach Gleichung 7.2 in Abhängigkeit des Oxidgehaltes für das KFZ-Relais und dem neuen Modellschalter. Es ist keine Tendenz in der Abhängigkeit des Oxidgehaltes feststellbar. Eine Ausnahme bildet das reine Silber. Die Unterschiede in den beiden Schaltern lassen sich auf die nicht einstellbaren Schaltparameter am KFZ-Relais zurückführen.

Wird die Energie pro Zeit betrachtet, so lässt sich eine fallende Tendenz der Werte auf beiden

Versuchständen feststellen (siehe Abbildung 10.7). Auch hier ist die Tendenz einer Stagnation der Werte ab einem Oxidgehalt von 8 Gew.-% zu sehen.



Abbildung 10.7.: Energie nach Gleichung 7.2 pro Zeit in Abhängigkeit des Oxidgehaltes für das KFZ-Relais und den neuen Modellschalter. Es ist für beide Schalter eine fallende Tendenz mit steigendem Oxidgehalt zu beobachten. Die voneinander abweichenden Werte in beiden Schaltern lassen sich auf unterschiedliche Schaltparameter zurückführen. Die Werte zeigen wieder eine stagnierende Tendenz bei 12 Gew.-% SnO_2 .

10.5. Einfluss des Oxidgehaltes auf die Lichtbogenmindestspannung

Die Lichtbogenmindestspannung ist die Spannung, die mindestens vorherrschen muss, damit ein Lichtbogen stabil brennen kann. Aus der Literatur ist bekannt, dass der Wert U_{min} vom verwendeten Werkstoff abhängt [8, 15]. Die Mindestspannung ist nach Slade abhängig von der Elektronenaustrittsarbeit der Kathode und der Ionisierungsenergie des umgebenden Mediums [15]. Aus diesem Grund wird der Wert U_{min} in Abhängigkeit des Oxidgehaltes gemessen. Die experimentellen Ergebnisse sind für den neuen Versuchstand 10.8 dargestellt. Der Literaturwert von U_{min} für reines Silber liegt zwischen 12 und 13 V [15]. Die Ergebnisse zeigen einen Abfall der Mindestspannung mit steigendem Oxidgehalt an beiden Versuchständen. Auch hier wird der Abfall der Werte bei höheren Oxidgehalten schwächer, wie es auch beim Kraterdurchmesser, der Lichtbogendauer und der Energie pro Zeit der Fall ist. Der maximale Spannungsabfall zwischen reinem Silber und dem Werkstoff E mit 17 Gew.- $\% SnO_2$ beträgt ungefähr 4 V am neuen Versuchsstand.



Abbildung 10.8.: Darstellung der Mindestspannung in Abhängigkeit des Oxidgehaltes am neuen Versuchstand. Die Werte zeigen eine abfallende Tendenz mit zunehmendem Oxidgehalt. Sie nähern sich wie die anderen Messwerte - im Rahmen der Messgenauigkeit ab 12 Gew.-% einem konstanten Wert.

Da die Mindestspannung U_{min} aus der Summe von Anoden- und Kathodenfall besteht, werden Anoden und Kathoden als ungleiche Paarungen mit jeweils unterschiedlichen Oxidgehalten gegeneinander geschaltet. Ziel ist es die alleinige Abhängigkeit der Mindestspannung von der Materialänderung an der Kathodenseite nachzuweisen. Stimmt diese Annahme, sollten sich die Werte von U_{min} nur bei Änderung des Oxidgehaltes auf der Kathode ändern. In Tabelle 10.6 sind die Ergebnisse zusammengefasst.

Die Ergebnisse zeigen, dass nicht nur der Oxidgehalt der Kathode, sondern auch der Oxidgehalt der Anode Einfluss auf die Mindestspannung hat. Die Darstellung der Ergebnisse in einem Diagramm (siehe Abbildung 10.9) ergibt die gleichen Tendenzen wie bei den Paarungen mit jeweils gleichen Oxidgehalten. Die Werte erfahren jedoch eine Verschiebung zu niedrigeren

Kathode Anode	0	4	8	12	17
0	13,16	11,56	11,05	10,48	10,02
4	11,48	10,98	10,54	10,33	10,07
8	10,53	10,39	$9,\!94$	$9,\!65$	9,49
12	10,62	9,51	9,49	9,03	8,9
17	10,17	10,07	9,82	9,69	9,38

Tabelle 10.6.: Mittelwerte der Mindestspannung in Volt in Abhängigkeit des Oxidgehaltes in Gew.-%für unterschiedliche Anoden/Kathoden-Paarungen.

Mindestspannungswerten mit steigendem Oxidgehalt der Anode.



Abbildung 10.9.: Darstellung der Mindestspannung in Abhängigkeit der unterschiedlichen Oxidgehalte von Anode und Kathode am neuen Versuchstand. Die Werte fallen mit steigendem Oxidgehalt der Kathode ab und zeigen dieselbe Tendenz wie bei den Untersuchungen mit gleichem Oxidgehalt. Zusätzlich verschieben sich die Werte mit Änderung des Oxidgehaltes an der Anode zu kleineren Werten.

Da eine Abhängkeit der Kraterform und Topographie im Oxidbereich zwischen 0 und 17 % bei den gleich gepaarten Proben nachgewiesen worden (siehe Abschnitt 10.1) ist, werden zusätzlich die Kraterformen der ungleichen Paarungen mittels REM analysiert. Der Schwerpunkt liegt auf der Kathode, da dort der stärkste Effekt zu erwarten ist (siehe Abbildung 10.10 und 10.11).

- Paarung 1: Kathode mit 0 Gew.- % SnO_2 gegen Anode mit 0 Gew.- % SnO_2 ,
- Paarung 2: Kathode mit 0 Gew.- % SnO₂ gegen Anode mit 17 Gew.- % SnO₂,
- Paarung 3: Kathode mit 17 Gew.- % SnO_2 gegen Anode mit 17 Gew.- % SnO_2 ,
- Paarung 4: Kathode mit 17 Gew.- % SnO_2 gegen Anode mit 0 Gew.- % SnO_2 .



Abbildung 10.10.: REM-Aufnahmen der Kathoden von Paarung 1 a) und Paarung 2 b). Dabei zeigt die Paarung 2 (Kathode $(0\% SnO_2)$ - Anode $(17\% SnO_2)$) einen Kathodenkrater mit zwei Bereichen, wie er bisher nur von Kathoden mit Oxidgehalt bekannt ist. Somit hat der Oxidgehalt der Anode einen Einfluss auf die Kraterausbildung der anderen Elektrode.



Abbildung 10.11.: REM-Aufnahmen der Kathode der Werkstoffpaarung 2. Teilbild a) zeigt den inneren Kraterbereich (schwarze Umrandung). Teilbild b) stellt eine Vergrößerung des rot umrandeten Bereiches dar. Es hat sich ein zweizoniger Krater mit unterschiedlichen Morphologien ausgebildet. Die Kraterformation ist grundverschieden vom reinen Silber (Material A) bei gleichgepaarter Schaltung.

Die Aufnahmen aus Abbildung 10.10 weisen eine Abweichung von der in Abschnitt 10.1 beschriebenen Kraterform auf. Die deutlichste Änderung findet bei der Paarung 2 statt. Die Kathodenkrater auf reinem Silber bestehen bei Gleichpaarung aus einem Kraterbereich mit einzelnen Fußpunktkratern. Der Krater von Paarung 2 weist zwei Kraterbereiche auf, die in dieser Form bisher nur an den Materialien mit Oxidanteil beobachtet worden sind. Darüber hinaus verschieben sich die Kraterdurchmesser sowohl von Paarung 2, als auch von Paarung 4 im Vergleich zu den gemessenen Kraterdurchmessern der gleichgepaarten Schaltungen (siehe Tabelle 10.7).

Tabelle 10.7.: Äußerer und innerer Kathodenkraterdurchmesser der vier einzelnen Paarungen. Die ungleich gepaarten Werkstoffkombinationen (Paarung 2 und 4)zeigen deutliche Abweichungen zu den gleichgepaarten Kombinationen (Paarung 1 und 3)

Probenpaarung	Durchmesser innerer Krater $[\mu m]$	Durchmesser äußerer Krater $[\mu m]$
1	564	-
2	58	624
3	120	400
4	190	807

10.6. Diskussion

Die Ergebnisse zeigen einen deutlichen Einfluss des Oxidgehaltes auf die gemessenen Parameter. Die Mindestspannung U_{min} bedingt vermutlich die anderen Effekte. Deshalb soll sie als Erstes diskutiert werden. In der Literatur existieren keine Untersuchungen zur Abhängigkeit der Mindestspannung vom Gehalt der Verstärkungsphase eines Komposits. Aus diesem Grund wird an dieser Stelle eine Hypothese diskutiert, die die gemessenen Parameter mit der Änderung an der Mindestspannung korreliert.

Die Mindestspannung U_{min} setzt sich laut Literatur aus Anoden- und Kathodenfall zusammen und ist proportional zur Ionisierungsenergie E_{Medium} des umgebenden Mediums in der Nähe der Elektroden und der Austrittsarbeit W_A der Kathode [8, 15, 24].

$$U_{min} \sim E_{Medium} + W_A \tag{10.1}$$

Da mit steigendem Oxidgehalt bei ansonsten gleichen Bedingungen die Mindestspannung abnimmt, sollte entweder die Ionisierungsenergie des zu ionisierenden Mediums, die Austrittsarbeit an der Kathode oder beide Werte zusammen abnehmen. Unter der Annahme, dass die untersuchten Lichtbögen (Brenndauer ca. 7 ms) nicht mehr in der Metalldampf- sondern in der Gasphase gebrannt haben, wird die Ionisierungsenergie hauptsächlich durch die umgebende Atmosphäre bestimmt. Die erste Ionisierungsenergie von Silber (7,58 eV) und Zinn (7,34 eV) ist fast identisch, so dass auf diesem Weg auch kein Einfluss auf E_{Medium} zu erwarten ist. Wenn durch die Ionisierungsenergie keine Änderungen zu erwarten sind, müssen nach der Literatur die Änderungen durch die Austrittsarbeit W_A hervorgerufen werden. Es ist bekannt, dass oxidische Beschichtungen aus Erdalkalimetallen die Austrittsarbeit von Metallen senken können, wie es z. B. bei der Oxidkathode schon lange bekannt ist und auch heute noch eingesetzt wird [162, 163]. Über die gleiche Wirkung von Zinnoxid ist jedoch nichts berichtet worden. Die Austrittsarbeiten von Silber und Zinnoxid liegen nahe beieinander (Ag: 4,2 - 4,7 eV, Sn: 4,7 eV), so dass eine direkte Beeinflussung durch das evtl. "leichtere" Herauslösen der Elektronen aus dem Zinnoxid nicht gegeben ist. Zudem ist die Austrittsarbeit extrem abhängig von Temperatur, Verunreinigungen und Adsorbatschichten, so dass die Argumentation auf einer technischen Oberfläche (Kontaktstelle) in einem gasförmigen Medium als kritisch zu bewerten ist. Verknüpft man jedoch die Erkenntnisse über den Effekt der Felderhöhung an der Oxid/Matrix-Grenzfläche an der Kathode aus Kapitel 8 mit der Austrittsarbeit, so lässt sich der fallende Wert für die Mindestspannung durch die lokale Felderhöhung erklären. Der Kathodenfall ist für die Aufrechterhaltung des Elektronenstromes zuständig [15]. Aufgrund der lokalen Feldüberhöhungen auf der Oberfläche der Kathode reduziert sich die Spannung am Kathodenfall, da eine geringere Spannung ausreicht, um die Ionierungsvorgänge im Plasma aufrecht zu erhalten. Mit dieser Annahme lassen sich auch die Tendenzen in den Kurvenverläufen der Lichtbogendauer, der Gesamtleistung pro Zeit und der Leistung an den Elektroden pro Zeit erläutern. Durch die niedrigere Elektrodenfallspannung muss die restliche Spannung über der entstehenden Lichtbogensäule abfallen. Dadurch verlängert sich die Brenndauer des Lichtbogens. Durch den niedrigeren Wert der Mindestspannung sinkt nach Formel

$$E_{Umin} = U_{min} \int_{t_1}^{t_2} I(t) dt$$

auch der Wert der an den Elektroden umgesetzten Energie ab.

Diese Hypothese unterstützt auch die durchgeführten Abschätzungen der aufgeschmolzenen Volumina an den Elektroden. Der äußere Bereich des Kathodenkraters weist viele kleine Lichtbogenfußpunktkrater auf (siehe Kapitel 8). Dies weist auf eine Aufspaltung in mehrere Lichtbogenfußpunkte hin. Durch die Aufspaltung in mehrere Lichtbogenfußpunkte ist die Energiedichte pro Fußpunkt niedriger und der äußere Bereich wird nur oberflächlich aufgeschmolzen und verdampft, wie es in Kapitel 8 anhand der FIB-Schnitte gezeigt wird. Durch die niedrigere, eingebrachte Energie an der Kathode (niedrigere Beschleunigungsspannung für die Ionen) nimmt der Durchmesser und die Tiefe des inneren Kathodenbereiches ab. An der Anode bleibt das aufgeschmolzene Volumen relativ gleich.

Die unterschiedlichen Kraterformen an Anode und Kathode, wie sie schon in Kapitel 8 diskutiert worden sind, zeigen eine zusätzliche Abhängigkeit vom jeweiligen Oxidgehalt. Die Abbildungen 10.2, 10.3 und 10.4 veranschaulichen die Unterschiede zwischen den Kratertopographien in Abhängigkeit des Oxidgehaltes. Bei der Betrachtung der Kathode kann festgestellt werden, dass die Ausbildung zweier Kraterbereiche von der Anwesenheit der Oxidpartikel in der Silbermatrix abhängt. In Kapitel 8 wird der bevorzugte Angriff der Oxidpartikel auf die Erhöhung des elektrischen Feldes an den Grenzflächen zurückgeführt. Die Abbildung 10.1 des Kathodenkraters auf reinem Silber (Material A) unterstützt diese Annahme. Neben dem Hauptkrater existieren weitere Aufschmelzungen, die entlang von Kratzern in der Oberfläche oder verspritztem Material laufen. Dies spricht zusätzlich für die Erklärung durch eine Feldüberhöhung. Ahnliche Phänomene wurden von Soldera bei Platinwerkstoffen [164] beobachtet. Der innere Bereich des Kathodenkraters zeigt bei allen gleichgepaarten Werkstoffvarianten eine Überlagerungsstruktur, die durch die zeitlich unterschiedlichen Fußpunktmodi. Dies bestätigt das Ergebnis aus Kapitel 8, bei dem der innere Bereich zeitlich vor dem äußeren entsteht. Aufgrund dieses Ergebnisses kann keine Aussage zur ursprünglichen Morphologie des inneren Kraterbereiches getroffen werden. Der Gesamtkathodenkrater weist keine starke Veränderung der Topographie mit steigendem Oxidgehalt (Ausnahme bildet reines Silber) auf, jedoch eine Verringerung des Durchmessers.

Die Anodenkrater zeigen mit steigendem Oxidgehalt einen größer werdenden - durch den Lichtbogenfußpunkt hervorgerufenen - Schmelzkrater und ein langsames Ineinanderübergehen derselben. Die Anodenkrater des Materials D (12 Gew. $-\% AgSnO_2$) und E (17 Gew. $-\% AgSnO_2$) sind identisch. Da aus der Literatur verschiedene Anbindungen des Lichtbogens an die Anode möglich sind, kann aufgrund der einzelnen Schmelzkrater, die auch noch bei höheren Oxidgehalten erkennbar sind, von einer Fußpunktausbildung ausgegangen werden. Diese Annahme wird durch Heberlein et al. untermauert [43]. Er beschreibt den Übergang zwischen dem "constricted mode" (Fußpunkt) und "diffuse mode" als abhängig von der Stromstärke. Der Übergang findet zwischen 20 - 40 A statt [43]. Das Überlappen der einzelnen Fußpunktschmelzkrater in der Art und Weise, dass der Kraterrand des vorherigen Kraters als Startpunkt des neuen Kraters fungiert, lässt sich wiederum durch den Kanteneffekt erklären. Der direkte Zusammenhang zwischen Felderhöhung und mikroskopischen Erhöhungen auf Kontaktflächen ist von verschiedenen Forschern nachgewiesen und von Slade für den Vakuumfall zusammengefasst worden (siehe Abschnitt 3.2.1) [35]. Die mikroskopische Beobachtung der Abnahme der Überlappungen der Fußpunktkrater bei gleichzeitiger Durchmesserzunahme spricht für eine längere Verweildauer und eine geringere Bewegungsgeschwindigkeit des Anodenfußpunktes bei steigendem Oxidgehalt. In der Vergangenheit wurden Untersuchungen zum Lichtbogenlaufverhalten durchgeführt. Jedoch erfolgten die Versuche immer mit einem zusätzlichen Blasfeld [165–167]. Cheng et al. haben Versuche zur Beweglichkeit an partiell oxidierten Elektroden umgesetzt ohne jedoch zwischen Anode und Kathode zu unterscheiden [165]. Sie haben festgestellt, dass die Verweildauer des Lichtbogens durch einen oxidischen Film auf der Oberfläche der Elektroden zunimmt. Die oxidischen Filme waren maximal 100 nm dick und lassen somit keinen direkten Vergleich mit den oxidischen Partikeln zu. Sie liefern aber Hinweise für den Zusammenhang Oxidgehalt-Verweildauer in der Art, dass mit steigendem Oxidgehalt auch die Verweildauer zunimmt.

Die durchgeführten Untersuchungen zeigten dieselben Ergebnisse und Tendenzen an beiden Modellschaltern sowohl in den elektrischen Messungen als auch bei der Kraterbildung. Diese Tatsache sichert die erzielten Ergebnisse zusätzlich ab und mindert den Einfluss des Lichtbogens als statistischen Einflussfaktor. Die Unterschiede in den gemessenen Werten zwischen beiden Elektroden sind den unterschiedlichen Öffnungsgeschwindigkeiten und Kontaktkräften geschuldet. Besonders auffällig ist die Abflachung sämtlicher elektrischen Messwerte zu höheren Oxidgehalten hin. Dieses Verhalten ist auch von anderen Gruppen beobachtet worden [168]. Diese Abhängigkeit der gemessenen Schaltparameter von dem gewählten Oxidgehalt und die Stagnierung der Werte ab einem bestimmten Gehalt können anhand der vorliegenden Ergebnisse nicht eindeutig begründet werden. Eine mögliche Erklärung ist jedoch, dass die Anzahl der vorhandenen Grenzflächen zwischen Silbermatrix und Zinnoxid eine Rolle spielt. Der Lichtbogen benötigt bei vorgegebenen Spannungswerten nur eine bestimmte Anzahl dieser Grenzflächen um ausreichend Elektronen aus der Kathode für seine Aufrechterhaltung zu lösen. Wenn diese Hypothese zutrifft, lässt sie sich z. B. durch Variation der Oxidpartikelgrößen oder der Stromund Spannungsparameter nachweisen. Die Hypothese bezieht sich jedoch allein auf die Mechanismen an der Kathode, so dass noch ein zusätzlicher Einfluss der Anode zu erwarten ist. Die vorliegenden Ergebnisse schaffen somit eine gute Ausgangsbasis um diesen Sachverhalt durch weiterführende Arbeiten zu klären.

Da es unwahrscheinlich ist, dass alle Werte unabhängig voneinander diesen Verlauf zeigen, wird die Annahme eines bestimmenden Effekts untermauert. Im Rahmen dieser Arbeit konnte aber keine fundierte Hypothese aufstellt werden und sie bietet Ansatzpunkte für zukünftige Arbeiten.

Der Einfluss des Oxidgehaltes auf die Schmelzbrückenlänge zeigt die Abflachung der Ergebnisse ab einem gewissen Oxidgehalt nicht. Betrachtet man die Ergebnisse aus Tabelle 10.5, so nimmt die Schmelzbrückenlänge mit steigendem Oxidgehalt bis 17 Gew.- % stetig ab. Mögliche Erklärungen hierfür sind der lokale Anstieg des el. Widerstandes in der Schmelzbrücke oder die steigende Viskosität der schmelzflüssigen Brücke. Beides führt durch einen Anstieg des Oxidgehaltes zu einem früheren Explodieren bzw. Abreißen der Schmelzbrücke. Da beide vorstellbaren Mechanismen nicht voneinander unabhängig sind, sind beide Varianten in Kombination vorstellbar. Die Überprüfung dieser Hypothesen und die mikrostrukturelle Charakterisierung einer erstarrten Schmelzbrücke sind Ansatzpunkte für weiterführende Arbeiten.

Die Untersuchungen mit Kontaktpaarungen ungleichen Oxidgehaltes (siehe Abbildung 10.9) haben gezeigt, dass die Mindestspannung nicht nur durch den Oxidgehalt an der Kathode, sondern auch durch den Gehalt an der Anode beeinflusst wird. Diskutiert man dieses Resultat anhand des Zusammenhangs $U_{min} \sim E_{Medium} + W_A$ und den Theorien aus der Literatur, so spielt die Elektronenaustrittsarbeit an der Anode keine Rolle für den Anodenfall. Die Anode dient als reiner Elektronenkollektor. Durch Verdampfen können in der Region mit steigendem Oxidgehalt auch höhere Anteile an Zinn und Sauerstoff in die Gasphase übergehen, die das Ionisierungspotential E_{Medium} beeinflussen könnten. Durch den Vergleich der Ionisierungspotentiale von Silber, Zinn und Sauerstoff (Ag = Sn \ll O) (siehe Tabelle 5.1) kann aber festgehalten werden, dass U_{Min} ansteigen müsste, da Sauerstoff ein ca. vierfach höheres Ionisierungspotential besitzt wie Zinn oder Silber. Dies ist aber nicht der Fall.

Erste Hinweise liefern Schaltungen mit Kontaktwerkstoffen ungleichen Oxidgehaltes. Be-

trachtet man die Kraterabbildungen aus Abbildung 10.10 kann festgehalten werden, dass die Krater der Paarung 3 und 4 nicht mit den Kraterformen bei gleicher Oxidgehaltpaarung übereinstimmen (siehe Abbildungen 10.1, 10.2 und 10.3). Die Abweichung der Kraterformen bei ungleicher Paarung von den Formen gleicher Paarung zeigt einen Zusammenhang zwischen der Kraterbildung auf einer Elektrode und dem Material auf der Gegenelektrode. Aus dieser Beobachtung lässt sich schließen, dass die Fußpunktmechanismen auch von dem Material der Gegenseite abhängig sind. Die jeweiligen Anodenkrater weisen auch eine Abweichung auf, die jedoch bei den verwendeten Werkstoffen nicht so deutlich wie bei den Kathoden zu Tage tritt. Verschiedene Forschergruppen stellten eine Abhängigkeit bei Vakuumlichtbögen mit Vollmetallelektroden aus unterschiedlichen Werkstoffen fest [46, 169]. Bei diesen Untersuchungen ist die Kathode ausgetauscht worden, während die Änderung am Anodenspot (jedoch nicht auf mikroskopischer Ebene) anhand der elektrischen Parameter detektiert worden ist. Unter der Berücksichtigung, dass die Versuche im Vakuum stattgefunden haben, unterstützen sie die These, dass die Materialauswahl der Elektroden sich auf die Fußpunktbildung und Kraterformation auf der jeweiligen Elektrode und Gegenelektrode auswirkt, wie es anhand der Kraterbildung zu erkennen ist. Dies kann Auswirkungen auf Abbrand- und Erosionsmechanismen haben und sollte aus diesem Grunde weiter untersucht werden.

Betrachtet man unter diesem neuen Aspekt die Abhängigkeit der Mindestspannung U_{min} von dem Oxidgehalt der Anode, ist die Annahme, dass Materialänderungen (Oxidgehalt) an den einzelnen Elektroden nur die jeweilige Elektrode betreffen, nicht mehr haltbar. Es ist also vorstellbar, dass durch die alleinige Änderung des Oxidgehaltes an der Anode die Fußpunkte an beiden Elektroden und damit auch die jeweiligen Elektrodenfälle beeinflusst werden. Somit können die Änderungen des Oxidgehaltes an einer Elektrode nicht mehr alleine auf dieselbe Elektrode bezogen werden. Diese Erkenntnis steht aber nicht im Widerspruch zur erstellten Hypothese zur Kathode. Sie zeigt vielmehr, dass ein zusätzlicher Term in der Beziehung

$$U_{min} \sim E_{Medium} + W_A$$

existieren muss, der den Einfluss der Anode wiedergibt. Diese Erkenntnisse bieten viele Ansatzpunkte für weitere Arbeiten, um das Verständnis der Wechselwirkung Fußpunkt/Werkstoff weiter auszubauen und zuvertiefen.

10.7. Zusammenfassung

Durch die Anderung des Parameters *Oxidgehalt* bei ansonsten gleichen Bedingungen konnte ein Einfluss auf die elektrischen Eigenschaften und die Kraterausbildung auf den Elektroden an zwei unterschiedlichen Versuchständen mit den gleichen Ergebnissen festgestellt werden. Die Kraterform von Material D (12 Gew.- $\% AgSnO_2$) aus Kapitel 8 konnte bestätigt werden. Darüber hinaus zeigt der Oxidgehalt einen starken Einfluss auf die Kraterausbildung und damit auf das Lichtbogenverhalten an den Elektroden. Somit konnte neben den gemessenen Einflüssen des Oxidgehaltes auch gezeigt werden, dass sich aus dem Krater in Abhängigkeit des Oxidgehaltes Rückschlüsse auf die Fußpunktausbildung an den jeweiligen Elektroden schließen lassen. Diese Erkenntnis stellt eine zusätzliche Methode zur Analyse der Lichtbogenfußpunkte auf der Elektrode bereit.

Des Weiteren ist eine Hypothese im Rahmen der Messergebnisse erstellt worden, die die Änderungen in Abhängigkeit des Oxidgehaltes erklären kann. Schaltungen mit ungleich gepaarten Elektroden haben gezeigt, dass ein zusätzlicher Einfluss des Materials der Gegenelektrode existiert und bei den Betrachtungen berücksichtigt werden muss. Für das weitere Verständnis sind noch zusätzliche Experimente und Arbeiten nötig, für die in dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse eine gute Ausgangsbasis bereitstellen.

11. Elektroerosive Schädigung in korrosiven Medien

In diesem Kapitel werden die Arbeiten vorgestellt, die sich mit elektroerosiven Schädigungen in korrosiven, flüssigen und leitfähigen Medien auseinandersetzen. Wie in der Einleitung beschrieben handelt es sich um eine elektroerosive Schädigung während der gepulsten Elekrodeposition. Die durchgeführten Arbeiten haben vor allem eine Materialoptimierung zum Ziel, die zu einer Verminderung der Schädigung an den Kontakten (Halteklammern) führen soll. Der Vorgang der Verkupferung ist in Abschnitt 7.3 kurz erläutert und kann detailliert in [68] nachgelesen werden.

Die Voruntersuchungen weisen bei den Schadensbildern einen elektroerosiven Einfluss auf, der - wie beim Schaltvorgang - während des Greifens der Titanklammern auf das Panel hervorgerufen worden ist. Die Untersuchungen sind in Zusammenarbeit mit der Firma Atotech Deutschland GmbH erarbeitet worden und haben aufgrund der positiven Ergebnisse zu einer deutschen Patentanmeldung¹ geführt. Untersucht werden Klammern aus Titan Grade 1 in einer Versuchsanlage, wie sie in Abschnitt 7.3 beschrieben ist. Bei der Schadensbeschreibung müssen zwei verschiedene Schädigungen berücksichtigt werden. Einerseits die Schädigung der Kontaktflächen der Klammern, andererseits die Schädigung an den Kontaktpunkten auf den Leiterplatten. Der Schwerpunkt der Untersuchungen liegt in einer werkstoffwissenschaftlichen Lösung zur Verhinderung des Schadens. Aus den experimentellen Ergebnissen sollen dann mögliche Schädigungsmechanismen abgeleitet werden. In Abbildung 11.1 ist eine Titanklammer im Überblick und eine Nahaufnahme der makroskopischen Kontaktfläche dargestellt. In einem ersten Schritt wird der Grundzustand des Gefüges des Titankontaktwerkstoffes charakterisiert. Der zweite Schritt stellt das Schadensbild dar, während in einem letzten Schritt Lösungen für das auftretende Problem diskutiert werden.

¹ Gemeinsame Patentanmeldung mit der Firma Atotech unter der Nummer 102012206800.7 (DPMA). Der Titel lautet: Verfahren und Vorrichtung zum elektrolytischen Abscheiden eines Abscheidemetalls auf einem Werkstück. Erfinder sind: Christian Selzner, Frank Mücklich, Dominik Britz, Bernd Schmitt und Bernd Böse.



Abbildung 11.1.: Teilbild a) zeigt eine Seitenansicht des Kontaktpaares. Die Leiterplatte wird zwischen dem oberen und unteren Kontakt eingeklemmt und kontaktiert. Die Kontakte werden durch zusätzliche Polymerbauteile vom elektrischen Feld abgeschirmt. Teilbild b) zeigt eine Aufsicht des Kontaktes. Die Schädigungen treten auf der Kontaktfläche auf.

11.1. Beschreibung des Grundzustandes und des Schadensbildes

Um den Ausgangszustand des Werkstoffes zu charakterisieren, werden mehrere Kontaktflächen im Grundzustand metallographisch präpariert und untersucht. Dabei wird sowohl die Oberfläche analysiert als auch die Gefügestruktur unterhalb der Oberfläche charakterisiert. Eine Vermessung der Oberfläche mittels des Weißlichtinterferometers (WLI) zeigt eine einheitliche Oberflächengüte von $R_a = 1, 6 \pm 0, 4 \ \mu m$ an. Die Einheitlichkeit der Werte wird durch eine Oberflächenvergütung (Glasperlenstrahlen) hervorgerufen, die die Bearbeitungsartefakte minimiert und die Oberfläche reinigt. Unter dem Rasterelektronenmikroskop lassen sich die Charakteristika einer gestrahlten Oberfläche gut erkennen (Abbildung 11.2). Chemische Untersuchungen mit Hilfe von EDX zeigen Rückstände von Silizium und Sauerstoff auf der Oberfläche, welche auf anhaftende Bruchstücke von Strahlgut zurückzuführen sind.



Abbildung 11.2.: REM-Aufnahmen einer kugelgestrahlten Oberfläche unter einem Winkel von 52°. Die gleichmäßige, "geschuppte" Struktur stammt von den Einschlägen des Strahlguts.

Die Mikrostruktur des Titans wird anhand eines metallographischen Querschliffes mit anschließender Ätzung sichtbar gemacht (Siehe Abbildung 11.3). Man erkennt das polygonale Gefüge des α -Titans mit einer stark nadeligen Struktur in den Randbereichen. Diese Struktur ist auf eine Zwillingsbildung durch mechanische Einwirkung (Glasperlenstrahlen) zurückzuführen. Teilweise wird das Strahlgut in den Werkstoff implantiert, wie in Abbildung 11.4 zusehen ist.



Abbildung 11.3.: Exemplarische lichtmikroskopische Aufnahme eines Querschnitts des geätzten Titangefüges. Am Rand lässt sich deutlich die Gefügeänderung durch Glasperlenstrahlen erkennen.



Abbildung 11.4.: FIB-Schnitt im Bereich der Kontaktfläche. Der Bereich mit dem dunklen Kontrast stellt implantierte Strahlgutpartikel dar.

Das Titan so außerordentlich stabil in oxidierenden, korrosiven Medien ist, liegt an der geschlossenen nativen Titanoxidschicht. Sie ist keramischer Natur und kann somit ab einer bestimmten Dicke als natürlicher Isolator wirken und den Stromfluss hemmen. Die natürliche Schichtdicke liegt zwischen 1,8 und 17 nm [170, 171] und hat aufgrund der geringen Dicke keinen Einfluss auf die Schalteigenschaften. Sie wird aus diesem Grund nicht weiter betrachtet.

Befinden sich die Klammern eine gewisse Zeit im Einsatz, treten Schädigungen auf, die schlussendlich zu einem Ausfall führen. Genauere Untersuchungen zeigen, dass Teile der Kontaktfläche thermisch bis zur Schmelztemperatur belastet werden (siehe Abbildung 11.5) und auch Ablagerungen auf der Oberfläche auftreten können. Der entsprechend geschädigte Kontaktpartner (Leiterplatte) ist in Abbildung 11.6 dargestellt. Der Bereich ,in dem keine Kupferschicht mehr auf der Testplatte zu sehen ist, ist deutlich sichtbar. Der Strom konnte in diesem Bereich (gestricheltes Rechteck) nicht mehr appliziert werden.



Abbildung 11.5.: REM-Abbildung des geschädigten Bereiches auf der Kontaktfläche einer Titanklammer (a) mit Ausschnittsvergrößerung (b). Der Unterschied zwischen Grundzustand und beeinflusster Oberfläche ist deutlich zu erkennen. Der beeinflusste Bereich weist die typischen Schmelzstrukturen auf, die mit den Strukturen auf den silberbasierten Schaltkontakten vergleichbar sind.



Abbildung 11.6.: Makroaufnahme einer geschädigten Testplatte im Bereich des Klammerpunktes der Klammer. Die Kontaktfläche ist als gestricheltes Rechteck dargestellt. Deutlich zu sehen ist die nicht mehr vorhandene Kupferschicht in diesem Bereich.

11.2. Herstellen eines Referenzzustandes

Um das Anfangsstadium und somit den Hergang der Schädigung genauer untersuchen zu können, müssen Testparameter festgelegt werden, die in vertretbarer Zeit Schädigungen auf der Leiterplatte und der Elektrode hervorrufen. Zudem sollten die Ergebnisse des Versuchstandes mit den Industrieanlagen korrelierbar sein.

Als Abbruchkriterium wird das erste Auftreten von irreversiblen Veränderungen auf der Testplatte oder der Elektrode festgelegt bzw. das selbstständige Abschalten des Konstanters beim Überschreiten einer vorher festgelegten Grenzspannung. In diesem Fall wird der Widerstand des Systems so groß, dass kein Strom mehr appliziert werden kann. Aus diesem Grund werden mit der Hilfe von Dipl.-Ing. Bernd Schmitt² die Parameter Stromdichte und Pulszeiten (jeweils anodisch und kathodisch) variiert, bis nach einem Versuchsdurchlauf Defekte auf den Kontaktflächen erzielt werden konnten oder der Konstanter abschaltet. Bei der Ermittlung einer geeigneten Testmatrix können zwei weitere wichtige Erkenntnisse gewonnen werden:

- 1. Die Schädigung nimmt mit steigender Dauer und Stärke des anodischen Pulses zu.
- 2. Der Konstanter im Gleichstrombetrieb führt zu keiner Schädigung bzw. Defektbildung.

Die endgültigen Versuchsparameter sind in Tabelle 11.1 zusammengefasst:

² Atotech Deutschland GmbH

Parameter	Wert
Dauer eines Durchlaufs	6 min.
Anzahl der Durchläufe	max. 3
Dauer des kathodischen Pulses	$73 \mathrm{\ ms}$
Dauer des anodischen Pulses	$7~\mathrm{ms}$
mittlere kathodische Stromdichte	$4,5 \ A/dm^2$
mittlere anodische Stromdichte	$40 \ A/dm^2$

Tabelle 11.1.: Aufstellung der Testparamter für die Referenzprobe und alle weiteren Untersuchungen.

Mit den so ermittelten Parametern wird eine Testserie durchgeführt und für alle weiteren Versuche als Referenz herangezogen.

Nach den Versuchen sind zwei verschiedene Arten von Defekten auf den Kontaktflächen der Klammern feststellbar. Zum einen weisen die Klammern Spuren von mechanischer Beanspruchung auf. Zum anderen zeigen sich nach den erfolgten Versuchen als makroskopisches Schadensbild dunkle Bereiche auf der Kontaktoberfläche (siehe weiße Markierung in Abbildung 11.7). Diese Defekte können als Inseln oder zusammenhängende Zonen auftreten. Bei Betrachtung im Lichtmikroskop stellen sich diese Effekte als verfärbte Bereiche mit zusätzlichen Ablagerungen heraus. Es treten jedoch keine Aufschmelzungen an den Referenzklammern auf. Diese treten erst nach mehrmaligen Verkupfern auf, so dass die beobachteten Defekte aus Vorläufer und Ausgangspunkte betrachtet werden können. Die Leiterplatte zeigt Abätzungen und Schäden an der Kupferschicht im Kontaktbereich (schwarze Umrandung, Abbildung 11.8).



Abbildung 11.7.: Darstellung des Schadensbildes an einer Referenzprobe in einem Makrobild (Teilbild a) und einer lichtmikroskopischen Aufnahme (Teilbild b). Die Verfärbungen und die Kupferablagerungen sind in Teilbild b) unter einem Lichtmikroskop deutlich sichtbar.



Abbildung 11.8.: Schädigungen an der Kupferschicht einer Testplatte der Referenzklammern. Die Kupferschicht ist partiell nicht mehr vorhanden. Die schwarze Umrandung markiert den Umriss der Titanklammerkontaktfläche.

11.3. Ergebnis der Werkstoffoptimierung

Die Lösungsstrategie besteht bei dem beschriebenen Problem aus einem elektroerosiv beständigen Werkstoff oder einer Beschichtung, wie sie schon in Abschnitt 7.4 näher beschrieben worden ist. Im folgenden Abschnitt werden aus diesem Grund nur die Materialvarianten eingehender behandelt, die zur Minderung des elektroerosiven Angriffs bzw. zur Klärung des Mechanismus beitragen. Ein Überblick über die Testergebnisse gibt Tabelle 11.2. Dabei steht \odot für keine Änderung, \ominus für eine Verschlechterung und \oplus für eine Verbesserung.

Tabelle 11.2.: Bewertung der unterschiedlichen Materialvarianten im Vergleich zum Referenzzustand. Die vorverkupferte Variante stellt als Einzige eine Verbesserung dar und ist unter Berücksichtigung der übrigen Materiallösungen entwickelt worden.

Werkstoffvariante	Bewertung im Vergleich zur Referenz
Referenz	\odot
Laserstrukturierte Probe	\odot
Elektropolierte Probe	\odot
Titan/Titancarbid	\ominus
Titan/Wolfram	\ominus
Vorverkupferte Probe	\oplus

11.3.1. Titan/Titancarbid

Stellvertretend für die verschiedenen Werkstoffvarianten, die mittels Laser-Cladding aufgebracht worden sind, werden die Untersuchungsergebnisse für den Werkstoffverbund Titan / Titancarbid (Ti/TiC) erläutert. Vorausgreifend kann gesagt werden, dass keines der aufgebrachten Werkstoffsysteme unter den gewählten Versuchsbedingungen eine wesentliche Verbesserung gegenüber dem Referenzmaterial darstellt. Bei allen Materialien schaltet sich die Stromquelle ab und die in Abschnitt 11.1 und 11.2 beschriebenen Defekte sind sowohl auf der Klammer als auch auf der Leiterplatte aufgetreten. Die Schädigungen am Werkstoff sind in allen Fällen genauso stark oder stärker ausgeprägt als auf der Referenzprobe. Der Testplatte zeigt im Bereich der Kontaktstelle stellenweise Schädigungen des Grundmaterials und eine kupferfreie Zone, die zum Abbruch des Testes geführt haben (siehe Abbildung 11.9). Unter höheren Vergrößerungen im Lichtmikroskop werden geschmolzene Strukturen auf dem Werkstoff sichtbar (siehe Abbildung 11.10).



Abbildung 11.9.: Aufnahmen der geschädigten Kontaktfläche a) des Titan/Titancarbid Werkstoffes und der entsprechenden Testplatte b). Die Schädigungen am Elektrodenwerkstoff sind deutlich zu sehen und stärker ausgeprägt als beim Referenzwerkstoff.



Abbildung 11.10.: Lichtmikroskopische Aufnahme der Kontaktoberfläche einer Ti/TiC-Probe. Die Oberfläche ist erodiert und es zeigen sich typische Aufschmelzungen, die durch thermische Beeinflussung hervorgerufen worden sind.

11.3.2. Laserstrukturierte Elektrode

Die Untersuchungen der mittels Laserinterferenzmetallurgie hergestellten Probe haben keine Verbesserung gegenüber der Referenzprobe ergeben, ermöglichen aber Rückschlüsse auf die Mechanismen an der Kontaktfläche. Wie aus der Abbildung 11.11 ersichtlich, treten auf der Kontaktfläche dieselben Defekte nach dem Versuch auf, wie sie bei den Referenzproben zu erkennen sind. Unter dem Rasterelektronenmikroskop wird deutlich, dass die Laserstrukturen im Bereich der Defekte nicht aufgeschmolzen, sondern noch vollständig vorhanden sind. Die makroskopischen Defekte bestehen aus einem Gebiet mit Verfärbungen und Ablagerungen. Letztere konnten, aufgrund von EDX-Messungen, auf kohlenstoffhaltige Verbindungen zurückgeführt werden.



Abbildung 11.11.: REM-Bild der laserstrukturierten Probe im Bereich eines Defektes. Teilbild a) zeigt eine Vergrößerung aus dem Bereich des Defektes, während Teilbild b) eine unbeeinflusste Stelle darstellt. Auf beiden Bildern sind die Laserstrukturen in ihren ursprünglichen Abmaßen erhalten geblieben.

11.3.3. Vorverkupferte Elektrode

Die Kupferschicht wird galvanotechnisch auf die Titanklammer bei 12 A und 2 V aufgebracht. Dabei ensteht eine festhaftende, gleichmäßige Schicht auf der Kontaktoberfläche. Die Ergebnisse aus dem Versuchsstand zeigen im Vergleich zu der Referenzprobe auch nach drei Durchläufen keine Defekte auf. Nach dem Entmetallisieren (Entfernen der Kupferschicht) der Kontaktflächen sind keine Defekte an der Titanmatrix festzustellen. Auf den Testplatten treten keine Schädigungen bzw. Kupferwegätzungen an den Kontaktstellen auf. Untersuchungen mittels Lichtmikroskopie und Rasterelektronenmikroskopie bestätigen die vorliegenden Ergebnisse (siehe Abbildung 11.12). Um den positiven Effekt der Verkupferung auf die Kontaktierung und den ganzen Beschichtungsprozess näher zu untersuchen, wird die verkupferte Fläche in verschiedenen Schritten reduziert (100, 66, 50, 33, 0 % der Kontaktfläche). Die Ergebnisse zeigen zwei besondere Aspekte:

- Bei den teilverkupferten Proben sind keine Defekte im unverkupferten Bereich feststellbar,
- Bei den verkupferten Proben findet während des Galvanisierens keine Kupferschichtbildung im vorher unverkupferten Bereich statt.



Abbildung 11.12.: Die Abbildungen zeigen Aufnahmen der entmetallisierten Kontaktfläche a) und der Testplatte b). Auf beiden Oberflächen sind keine Defekte (Aufschmelzungen, Ablagerungen bzw. Wegätzungen) zu erkennen.
Um den Effekt auf das Schichtwachstum im Bereich der Klammerpunkte auf den Testplatten zu untersuchen, sind Schichtdickenmessungen mittels Wirbelstromprüfung³ durchgeführt worden. Die Höhenprofile sind als zweidimensionales Höhenmapping in Abbildung 11.13 dargestellt. Im Bereich der Klammerpunkte konnte ein deutlicher Unterschied zwischen den beiden Zuständen festgestellt werden. Während die Schichtdicke auf der Testplatte der Referenzprobe an den Kontaktpunkten stark abnimmt, besitzt die Platte, die mit den verkupferten Elektroden verkupfert wird, noch eine Stärke in diesem Bereich von $12 - 15 \ \mu m$.



Abbildung 11.13.: Zweidimensionale Höhenverteilung der verkupferten Testplatten im Klammerbereich (schwarze Umrandung)³. Deutlich sind die verschiedenen Klammerpunkte auf der jeweiligen linken Seite zu sehen. Die Schichtdicke in diesem Bereich ist bei den verkupferten Elektroden deutlich stärker als bei den Referenzelektroden.

11.4. Diskussion

Aufgrund der Schwierigkeiten, die in Frage kommenden Werkstoffmöglichkeiten als ganzheitliche Elektrode (Klammer) herzustellen, wird sowohl aus konstruktiven als auch aus zeitlichen Gründen das Laser-Cladding Verfahren als Beschichtungsverfahren gewählt. Mit diesem Verfahren ist es möglich eine große Bandbreite von Materialkombinationen über die Variation von Pulverart und Pulvergröße herzustellen. Somit konnte das Aufbringen der Schichten (Stärke im Durchschnitt drei Millimeter) bei fast allen Werkstoffkombinationen erfolgreich durchgeführt werden. Gegenüber anderen Beschichtungsverfahren wie Elektronenstrahlverdampfen, CVDund PVD-Verfahren⁴ erlaubt es diese Methode, in endlicher Zeit die gewünschten Werkstoffkombinationen als dicke Schichten aufzubringen. Einfache Aufschweißverfahren stoßen bei Kompo-

³ Dr. Berthold, Atotech Deutschland GmbH

 $^{^{4}}$ CVD = Chemical Vapor Deposition; PVD = Physical Vapor Deposition

sitwerkstoffen an ihre Grenzen. Ein besonderes Augenmerk gilt auch der thermischen Beeinflussung beim Aufbringen der Schichten. Die entsprechenden Phasendiagramme müssen beachtet werden, um keine unerwünschten Nebenphasen oder Reaktionen zu erhalten.

Auch der Einfluss der Testparameter soll an dieser Stelle diskutiert werden. Durch die gegebenen Rahmenbedingungen (Generierung des Schadens in vertretbarer Zeit⁵) werden aggressive Testparameter (sehr hohe anodische Pulse) gewählt. Aufgrund dieser Wahl, ist es nicht auszuschließen, dass geringfügige Veränderungen im Schadensverhalten nicht erkannt und damit auch nicht ausgewertet werden können. Für ein groberes Ergebnisraster ist dies jedoch vertretbar. Ein weiterer Punkt in diesem Zusammenhang ist die Abhängigkeit der Schädigungen von der Dauer des anodischen Pulses t_a in der Art, dass mit steigendem t_a die Schädigungen zunehmen. Da der Stromeintrag einem Rechteckpulsmuster mit geringer Wiederholungsfrequenz pro Sekunde (ca. 12 Hz) folgt, wird in der Diskussion für die Betrachtung eine Vereinfachung durchgeführt. Der anodische Puls und der kathodische Puls werden als Einzelkomponenten angenommen, so dass die Betrachtungen für den gepulsten Gleichstromfall durchgeführt werden können. Experimente, die bei der Ermittlung der Testmatrix durchgeführt worden sind (siehe Abschnitt 11.2) bestätigen, dass die Schädigungen hauptsächlich durch die Dauer und Größe des anodischen Pulses bestimmt werden, nicht durch den schnellen Wechsel zwischen kathodischem und anodischem Puls. Des Weiteren haben auch die Experimente mit konstantem Gleichstrom nicht zu einer Schädigung geführt, so dass die Schädigung hauptsächlich durch die hohen anodischen Pulse verursacht wird.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass die lasergecladdeten und oberflächenstrukturierten Proben im Versuchsstand keine Verbesserung gegenüber der Referenz gezeigt haben. Einige Werkstofflösungen wie z. B. die Titan/Titancarbid bzw. Titan/Wolfram haben sogar ein schlechteres Verhalten, welches durch das frühe Abschalten der Stromquelle belegt ist, gezeigt. Untersucht man diese Werkstoffe auf Defekte, kann einerseits ein starkes Anätzen der Kupferschicht im Klammerbereich und andererseits eine überdurchschnittliche Schädigungen auf der Kontaktfläche festgestellt werden. Vor allem eine hohe Zahl der "Hot-Spots" und stellenweise auch erstarrte Schmelzstrukturen sind zu beobachten (siehe Abbildung 11.9 und 11.10). Die Ablagerungen an den "Hot-Spots" bestehen hauptsächlich aus den gleichen Elementen, wie sie auch im Elektrolyt zu finden sind. Dies legt den Schluss nahe, dass die festhaftenden Strukturen auf der Oberfläche durch Hitzeeinwirkung aus dem Elektrolyt entstanden sind. Diese makroskopischen Defekte auf den Klammern sind verbunden mit Punkten starker Hitzeentwicklung. Untersuchungen an den laserstrukturierten Proben zeigen, dass die Entstehungstemperatur dieser

 $^{^{5}}$ vergleichbare Tests an einer Original
anlage mit Original
parametern kann mehrere Wochen dauern

Ablagerungen unterhalb der Schmelztemperatur von Titan liegt, da die gelaserten Strukturen noch vollständig vorhanden sind (siehe Abbildung 11.11). Aufgrund der Ergebnisse ist davon auszugehen, dass die Deckschichten als isolierendes System zwar zum Ausfall beitragen können, aber nicht alleiniger Verursacher sind. Die Herkunft der Schmelzstrukturen wird weiter unten diskutiert. Die Schädigungen an den dazugehörigen Testplatten korreliert mit den Schäden an den Klammern. Hier ist vor allem die Abätzung der vorhandenen Kupferschicht zu nennen.

Aufgrund der Härtemessungen der lasergecladdeten und strukturierten Werkstofflösungen kann ein Zusammenhang zwischen Härte, Kontaktwiderstand und wahre Kontaktfläche hergestellt werden. Je härter das Material, desto schlechter der eigentliche Kontakt. Auf Basis dieser Überlegung ist die Idee der Kupferbeschichtung entstanden. Sie vereint gleichzeitig hohe Leitfähigkeit und niedrige Härte. Darüberhinaus kann sie aufgrund der Prozesstechnik als erneuerbare Beschichtung direkt im laufenden Prozess aufgebracht werden und unterliegt somit nicht mehr der dem Problem der Auflösung wie es bei Vollmaterialklammern aus Kupfer der Fall wäre.

Vergleicht man die Ergebnisse der vorangegangenen Klammern mit den Ergebnissen der vorverkupferten Variante lässt sich eine Arbeitshypothese zum Schädigungsmechanismus aus dem Zusammenspiel der drei beteiligten Partner (Elektrode, Testplatte und Elektrolyt) aufstellen. Die Härte des Kupfers ist bei den verwendeten Werkstoffvarianten am Geringsten (Siehe Abbildung 11.14). Dadurch vergrößert sich die tragende Kontaktfläche (A_t) bei gleichbleibender Anpresskraft und gleicher scheinbaren Kontaktfläche (Siehe Gleichung 2.3). Durch Gleichung 2.4 ist ein direkter Zusammenhang zwischen Engewiderstand und somit auch zum Kontaktwiderstand und den Werkstoffeigenschaften in folgender Weise gegeben:

$$R_E \approx \sqrt{\frac{\rho^2 \cdot H}{4 \cdot F}}$$

Dies bedeutet bei gleichbleibender Kontaktkraft F, dass durch die Änderung der Härte H der Kontaktwiderstand ansteigt. Unter der Voraussetzung, dass die zusätzlichen Phasen im Kompositwerkstoff aufgrund der schlechten Leitfähigkeit des Grundmaterials nur eine geringfügige Erhöhung des elektrischen Widerstandes verursachen, lässt sich das schlechte Abschneiden der Werkstoffe durch die Zunahme des Kontaktwiderstandes erklären. Durch die höheren Härten gegenüber der Referenzprobe wird A_t gemindert und somit der Kontaktwiderstand erhöht. Dies führt wie in Kapitel 2.2 beschrieben zu einer Temperaturerhöhung im Kontaktbereich. Abbildung 11.14 gibt einen Überblick über die Härte der verwendeten Werkstoffvarianten und deren Bewertung im Experiment. Eine weitere Absicherung dieser Annahme durch andere Werkstoffe ist aufgrund der Beständigkeit im Elektrolyten nicht ohne erheblichen Mehraufwand möglich.



Abbildung 11.14.: Werte der Härtemessung mit 20 HV für 15 Sekunden für die verschiedenen Werkstoffvarianten. Ti_e steht für die elektropolierte Variante, Ti_s für die laserstrukturierte Variante. Die Schäden an den Werkstoffen und der Testplatte nehmen mit steigender Härte zu. Kupfer zeigt die besten Ergebnisse, während der Wolframkomposit, die intermetallischen Phasen von TiAl und die Titan/Titancarbid Probe die schlechtesten Ergebnisse zeigen.

Diese Temperaturerhöhung hat in dem untersuchten System verschiedene Auswirkungen. Zum einen führt eine Temperaturerhöhung im Kontaktbereich auch zu einer Erhöhung der Temperatur im lokal umgebenden Elektrolyt. Dies wiederum beeinflusst die Ätzrate des Elektrolyts, welches sich auf die Kupferschichtdicke im Klammerbereich auswirkt (siehe Abbildung 11.15). Hier ist deutlich zu sehen, dass die weggeätzte Fläche mit der Härte des Materials und der damit erhöhten Temperatur korreliert. Ist der Ätzangriff sehr stark, kann ein einzelner Klammerschenkel von der Leiterplatte isoliert werden. Diese Fläche steht der Stromleitung somit nicht mehr zur Verfügung. Da die Quelle stromgeregelt ist, müssen die gleiche Menge an Ladungsträgern durch die übrigen Kontakte fließen, was wiederum zu einer Erhöhung der Temperatur in diesen Bereichen führt. Eine Vorverkupferung wirkt den genannten Effekten gleich in zweifacher Hinsicht entgegen. Zum einen wird durch die Kupferkontaktierung die wahre Kontaktfläche erhöht und damit die Wärmeentwicklung an den Engekontakten verringert. Zum anderen ist die thermische und elektrische Leitfähigkeit von Kupfer um eine Vielfaches höher als bei Titan. Berücksichtigt man die zusätzliche Verkupferung des Klammerschenkels führt dies zu einer besseren Strom- und Wärmeeinkopplung in den Grundwerkstoff Titan und damit zu einem schnelleren Abtransport der Wärme von der eigentlichen Kontaktfläche. Wird der Kontaktbereich von Leiterplatten, die mit unverkupferten Elektroden galvanisiert wurden, mit den Kontaktbereichen von verkupferten Proben verglichen, so treten die stärkeren Ätzungen im ersten Fall auf, die dann auch mit zum Abbruchkriterium führen. Durch die höheren Temperaturen steigt die Aktivität des Elektrolyten im Bereich der Elektrode und führt so zu einer stärkeren Abätzung. Dies ist bei den vorverkupferten Elektroden nicht der Fall (siehe Abbildung 11.15).



Abbildung 11.15.: Makroaufnahmen der Testplatten aus dem Versuch der Vorverkupferung a), des Referenzzustandes b) und der Ti/TiC Probe c). Die gestrichelte Fläche markiert die Umrisse des Klammerkontaktes. Während in a) noch der ganze Klammerbereich verkupfert ist, ist in c) im Bereich der Kontaktklammer keine leitende Kupferschicht mehr vorhanden.

Simulationen mit dem Programm *Comsol Multiphysics* an einem vereinfachten Modell (siehe Abbildung 11.16) der Elektrode bestätigen, dass die Kupferschicht einen entscheidenden Einfluss auf die Wärmeleitung in der Elektrode hat. Das Modell bezieht sich auf einen Ausschnitt des Kompositmaterials (schraffierter Bereich in Abbildung 11.16), wobei der Kern aus Titan und die umgebende Schicht aus Kupfer besteht. Dieses Modell entspricht nicht den realen Begebenheiten und den Abmaßen der Titanklammer bzw. der Kupferschicht. Es soll einen Beitrag zur Klärung des Zusammenhangs zwischen Temperaturentwicklung und Kupferschichtdicke leisten. Zur Vereinfachung sind folgende Randbedingungen festgelegt worden:

• Flächige Wärmequelle (Ersatz der joulsch'en Wärme, festgelegt auf 20.000 W/m^2),

- Fläche gegenüber Wärmequelle ermöglicht Austreten des Wärmeflusses (entspricht "unendlichem" Volumen der Klammer in eine Richtung),
- Einbau von Symmetrieflächen,
- thermische Isolierung der übrigen Seiten,
- ideale, wahre Kontaktfläche zwischen Kupfer und Titan.



Abbildung 11.16.: Aufbau des vereinfachten Simulationsmodells. In Teilbild a) ist die Lage des simulierten Teilstücks der Klammer (schraffierte Fläche) dargestellt. Teilbild b) zeigt das Simulationsmodell. Der dunkelrote Bereich stellt Titan dar, während der äußere, graue Bereich der Kupferschicht zugeordnet ist. Ein konstanter Wärmestrom wird frontal eingeleitet.

Die Berechnungen sind für verschiedene Kupferschichtdicken durchgeführt worden, wobei der betrachtete Zeitraum jeweils zehn Minuten beträgt. In Abbildung 11.17 sind dreidimensionale Temperaturverteilungen bei verschiedenen Schichtdicken abgebildet. Die Schichtdicke des Kupfers nimmt von a) nach d) zu. Die ermittelte Maximal- und Minimaltemperatur nimmt mit zunehmender Schichtdicke ab. Dieser Effekt konnte auch mit Hilfe der aktiven Thermografie nachgewiesen werden. Dieses Verfahren arbeitet mit gepulster Anregung, so dass im Material Temperaturgradienten erzeugt werden. Der Fluss der Wärmeströme wird mit Hilfe einer Wärmebildkamera aufgenommen und ein Messwert ermittelt, der umgekehrt proportional zur Wärmeleitfähigkeit ist. Dabei hat sich gezeigt, dass die verkupferte Probe eine deutlich höhere Wärmeleitfähigkeit als die reine Titanprobe besitzt.



Abbildung 11.17.: Die vier gezeigten dreidimensionalen Modelle zeigen die Temperaturverteilung nach 10 Minuten. Die Kupferschichtdicke steigt in den Bildern a) - d) an. Anhand der Minimal- und Maximaltemperaturen erkennt man den Einfluss der Kupferschicht. Die Maximaltemperatur nimmt mit steigender Schichtdicke ab. Zudem verteilt sich die Wärme mit zunehmender Schichtdicke besser in der Schicht.



Abbildung 11.18.: Dreidimensionaler Temperaturverlauf der reinen Metalle Titan und Kupfer nach 10 Minuten. Auffällig ist die starke Erwärmung des Titans gegenüber dem Kupfer, was auf die schlechtere Wärmeleitfähigkeit zurückzuführen ist.

Der folgende Abschnitt fasst die möglichen Mechanismen zusammen. Die beobachteten punktuellen Defekte stellen Bereiche dar, in denen es durch die hohe lokale Stromdichte zu einer hohen Wärementwicklung durch joulsch'e Erwärmung kommt. Sind diese Temperaturen hoch genug, zersetzt sich der Elektrolyt und Ablagerungen in diesem Bereich sind die Folge. Ein Indiz für die hohen Temperaturen in den Defektbereichen sind die Anlauffarben des Titans. Dieser Ablauf erfolgt an mehreren Stellen auf der Kontaktfläche und führt somit zu einer steigenden Anzahl der beobachteten Defekte. Des weiteren führt die schlechte elektrische und thermische Leitfähigkeit des Titans zu einer erhöhten Temperatur im Kontaktbereich. Dies wiederum erhöht die Beweglichkeit der Ladungsträger im Elektrolyt, was eine stärkere Atzung des Kupfers in diesen Bereichen zur Folge hat. Entwickelt man dieses Szenario weiter, gibt es einen Zeitpunkt, an dem der Kontaktbereich auf der Leiterplatte vollständig von der Kupferschicht auf der Leiterplatte getrennt ist, wie es z. B. bei den Ti/TiC-Klammern der Fall ist (siehe Abbildung 11.15 c)). Wenn dies zutrifft, kann die entsprechende Klammer nicht mehr am Ladungstransport teilnehmen. Da der Gleichrichter stromgeregelt ist, verteilt sich der Stromfluss auf die übrigen Klammern und der Spannungsabfall steigt an. Aufgrund der Einschränkungen der zur Verfügung stehenden Versuchsanlage, ist es in dieser Arbeit nicht möglich den entscheidenden Mechanismus für die Erosion und die damit verbundenen Schmelzstrukturen aufzuzeigen. Es sind jedoch zwei Möglichkeiten nach den oben beschriebenen Ideen vorstellbar, die im Folgenden skizziert werden sollen.

1. Die Temperatur steigt durch das Ausfallen einzelner Klammern in den übrig gebliebenen Klammern immer weiter an, bis lokal an den " $\alpha - Spots$ " die Schmelztemperatur für Titan überschritten wird und diese aufschmelzen. Die Schädigung tritt also durch Widerstandserwärmung direkt an den Kontaktstellen auf. Die dadurch erfolgende Kontaktflächenvergrößerung und Temperaturabsenkung wird durch das Wegätzen der Kupferschicht auf der Testplatte und damit der zunehmenden Isolierung der Klammern kompensiert. Es kommt zum Ausfall der Stromquelle. Gegen diese Hypothese spricht die Topographie der betroffenen Bereiche. Wie in Abbildung 11.5 zu erkennen ist, zeigen sich keine Kupferspuren oder zu erwartende Bruchstellen durch Verschweißungen auf den geschmolzenen Oberflächen. Jedoch kann das Kupfer durch den vorhandenen Elektrolyt auch aufgelöst worden sein, bevor die entsprechende Elektrode (Titanklammer) ausgebaut werden konnte.

2. Werden die Kontakte nacheinander elektrisch isoliert, steigt die Spannung im Gesamtstromkreis immer weiter an, bis ein Wert erreicht ist, der einen Durchschlag durch das Elektrolyt auf die noch vorhandene Kupferschicht auf der Platte ermöglicht. Die höchste Grenzspannung, an der die verwendete Spannungsquelle den Stromfluss unterbricht, liegt bei 20 V. Chrichton et al. haben gezeigt, dass durch das Vorhandensein eines leitfähigen Elektrolyts die entsprechende Durchschlagsspannung stark reduziert werden kann [172], so dass ein Durchschlag möglich erscheint. Diese Erklärung entspricht auch der experimentellen Beobachtung, dass die geschmolzenen Strukturen hauptsächlich am Rand einer Elektrodenklammer auftreten. Zusätzlich wird auf den entsprechenden Leiterplatten eine thermische Schädigung im nichtleitenden Grundmaterial festgestellt, welches das Auftreten einer Entladung unterstützt. Jedoch ist dabei zu beachten, dass die Leiterplatte in direktem Kontakt mit den Titanklammern steht und somit die gleiche Polung bzw. Spannung wie an den Titanklammern anliegt. Da es insgesamt sieben parallel geschaltete Klammern sind, die ein Panel kontaktieren, erscheint der nötige Potentialunterschied für eine Entladung schwer vorstellbar. Betrachtet man in diesem Zusammenhang die verwendete Pulsform findet eine regelmäßige Umpolung statt. In dieser Zeit können Potentialunterschiede auftreten, die zu einer Entladung im Klammerbereich führen.

Welche und ob diese Möglichkeiten zu den beobachteten Aufschmelzungen führen, kann aufgrund des Aufbaus des Versuchsstandes nicht umfassend geklärt werden. Jedoch zeigen Beobachtungen der Klammern während des Verkupferungsprozesses im Experiment ein Auftreten von Entladungen. Durch die Vorverkupferung können die oben beschriebenen Mechanismen jedoch wirkungsvoll vermindert und sogar ganz unterdrückt werden.

11.5. Zusammenfassung

Aus den durchgeführten Experimenten kann einerseits ein wirksame Methode gegen die auftretende Schädigung entwickelt und andererseits erste Hypothesen zum Schadensmechanismus erstellt werden. Die Ergebnisse der durchgeführten Experimente werden im Rahmen dieser Hypothesen diskutiert. Da sich die Herkunft der Aufschmelzungen mit dem vorhandenen Versuchsstand nicht im Detail klären lassen, sollte für weiterführende Untersuchungen ein entsprechender Versuchsstand entwickelt werden, der exakt auf die bestehenden Fragestellungen ausgerichtet ist.

Durch das neu entwickelte Verfahren der Vorverkupferung⁶ ist es nun möglich, die beim Galvanisierungsprozess auftretenden Defekte wirkungsvoll zu vermeiden. Durch die flächige Vorverkupferung nicht nur der eigentlichen Kontaktfläche, sondern auch teilweise der Elektrode wird eine bessere thermische und elektrische Kontaktierung erreicht. Zudem ist der Kontaktwiderstand durch das Fehlen von Deckschichten und der größeren wahren Kontaktfläche geringer einzuschätzen als beim Titan. Aus diesem Grund wird auf der einen Seite eine starke Wärmeentwicklung vermieden und auf der anderen Seite eine größere Effizienz des Systems erreicht. Aufgrund der verfahrenstechnischen Anordnung im Galvanisierungsprozess ist es zusätzlich möglich, die Klammern nach jedem Galvanisierungsprozess der Leiterplatten zu entmetallisieren und eine neue Kupferschicht aufzubringen, so dass eventuell auftretende mechanische Defekte eliminiert werden. Somit kann die Lebensdauer der Elektroden einerseits und die Effizienz des Systems durch geringere Energieverluste an Widerständen anderereits gesteigert werden. Dieses Verfahren hat das Potential in anderen Galvanisierungsprozessen eingesetzt zu werden.

⁶ Einreichung eines Patentes als Miterfinder zusammen mit Herrn Prof. Dr. Mücklich, Herrn Britz und Mitarbeitern der Firma Atotech Deutschland GmbH

12. Schlussfolgerung und Ausblick

Das Verständnis der Schädigung durch elektroerosive Prozesse und daraus entwickelbare Abhilfemaßnahmen erfordern fundamentale Kenntnisse in der Wechselwirkung Plasma/Werkstoff. Nur wenn man dieses Verständis aufbaut und ausweitet kann eine Weiterentwicklung und Optimierung der verschiedenen Kontaktwerkstoffe erreicht werden. Dieser grundsätzliche Gedanke wird in dieser Arbeit anhand von zwei technisch relevanten Beispielen umgesetzt. Auf der einen Seite wird die Wechselwirkung und die damit einhergehende Schädigung der Werkstoffe auf dem Gebiet der elektromagnetischen Schalter anhand des Kompositwerkstoffes Silber/Zinnoxid näher untersucht. Auf der anderen Seite wird eine Materialoptimierung im Bereich der gepulsten Elektrodeposition durchgeführt, die einen elektroerosiven Angriff in flüssigen Medien aufweist. Beiden Themenfeldern ist gemein, dass wissenschaftliches Neuland betreten wird, da nur wenige Veröffentlichungenzu diesen Themen existieren. Für beide sind grundlegende Experimente im Bereich der Gefügeanalyse nötig, die durch moderne Präparations- und Charakterisierungstechniken die lokale Analyse der Schädigungen ermöglichen. Zudem muss die Anzahl der variablen Einflussparameter auf ein Minimum reduziert werden, um mehrdeutige Untersuchungsergebnisse zu verhindern. Im Folgenden werden die wichtigsten Erkenntnisse, die aus dieser Arbeit resultieren, zusammenfassend dargestellt. Eine detaillierte Übersicht kann den Zusammenfassungen der einzelnen Kapitel entnommen werden.

Kapitel 8 beschäftigt sich mit der Ausbildung des Gefüges und der Kratermorphologien an den Elektroden des Werkstoffes Silber/Zinnoxid. Die getrennte Untersuchung der Elektroden ermöglichte es, einen Einfluss der elektrischen Polung auf die Ausbildung des elektroerosiven Kraters nachzuweisen. Hierfür sind moderne Charakterisierungstechniken eingesetzt worden. Es hat sich gezeigt, dass eine eindeutige Unterscheidung der jeweiligen Elektroden anhand der Oberfläche und des Gefüges möglich ist. Da die Kraterformationen direkt aus der Anbindung des Lichtbogens an die Elektrode resultieren, lassen sich daraus Rückschlüsse auf Ausbildung und Beweglichkeit des Lichtbogenfußpunktes ziehen. Dies eröffnet in Verbindung mit Hochgeschwindigkeitsaufnahmen neue Möglichkeiten bei der Analyse des Lichtbogenfußpunktes. Für die Entstehung der verschiedenen Gefügedegradationen innerhalb des Schmelzkraters der Anode wurden Hypothesen erstellt und anhand von Abschätzungen auf ihre Wahrscheinlichkeit hin überprüft. Die vier nachgewiesenen Modifikationen sind:

- Oxidagglomerationen,
- oxidfreie Silberbereiche,
- geschmolzene Oxidbanden,
- von Oxid umgebene Poren.

Die Abschätzungen zu den, durch den Lichtbogen beeinträchtigten, Materialvolumina haben eine stark auf der Anodenseite liegende Materialaufschmelzung gezeigt. Die beobachteten Gefügedegradationen (vor allem die geschmolzenen Oxide) in der Anode zeigen das massive Ausmaß der thermischen Einwirkung auf die Gefügebestandteile nach einer Schaltung. Aufgrund dieser Beobachtungen sind weiterführende Überlegungen zu besonderen Formen für Verstärkungspartikel (Stäbchen, Fäden, Whisker etc.) nicht als zielführend anzusehen, da sie ihre besondere Wirkung auf die Materialeigenschaften (z. B. Viskosität u. ä.) nach einer einmaligen Schaltung einbüßen. Bezugnehmend auf die Untersuchungen mit unterschiedlichem Zinnoxidgehalt ist der Volumenanteil der Verstärkungsphase in seiner Relevanz höher einzustufen als die Partikelform.

Mittels EBSD-Messungen konnte nachgewiesen werden, dass die Kristallstruktur der geschmolzenen Zinnoxide der Modifikation SnO_2 entspricht. Somit findet durch die vorherrschenden thermischen Ungleichgewichte beim Aufschmelzen und Wiedererstarren keine Umwandlung in eine andere Phase statt.

Für die Ausbildung des inneren und äußeren Bereiches an der Kathode konnte ein starker Einfluss des Oxidgehaltes nachgewiesen werden. Aufgrund der beobachteten Krateroberflächen steht die Bildung der beiden Bereiche mit einer Modusänderung des Lichtbogens in Verbindung und diese finden zeitlich nacheinander statt. Dies ist durch FIB-Querschnitte im Übergangsbereich belegt worden. Um den zeitlichen Ablauf der Kraterentstehung Schritt für Schritt nach zuverfolgen, sollte bei zukünftigen Arbeiten mit einem externen Stromkreisunterbrecher gearbeitet werden. Dieser ermöglicht das definierte Unterbrechen des Stromkreises zu vorher festgelegten Zeiten. Dadurch sind die entstehenden Krater nicht mehr von der Selbstlöschung des Lichtbogens abhängig und es kann eine zeitliche Entwicklung des Kraters nachgestellt werden. Der verstärkte Angriff an den Oxidpartikeln im Außenbereich der Kathode ist mit Hilfe des Kantenmodells erklärt worden. Durch die erzwungene Aufsplittung der Lichtbogenfußpunkte im Außenbereich steht weniger Energie zum Aufschmelzen des Materials zur Verfügung. Dies kann eventuell für zukünftige Kontaktmaterialien genutzt werden um den Materialverlust zu verringern.

Zur Verifizierung der beobachteten Gefügemodifikationen in der dritten Dimension sind Gefügetomographien durchgeführt und das Gefüge rekonstruiert worden. So konnte erstmalig auch die Gefügedegradation innerhalb des Kraters in drei Dimensionen visualisiert werden. Dabei hat sich gezeigt, dass die Oxidbanden aus dem zweidimensionalen Schnitt dreidimensionale Platten innerhalb des Kratergefüges ausbilden. Um den Einfluss des Gefüges auf den Kontaktwiderstand zu belegen, sind Simulationen der elektrischen Leitfähigkeit anhand der rekonstruierten Gefüge durchgeführt worden. Die Simulationen haben eine gute Übereinstimmung mit den - durch Vier-Punkt-Messung ermittelten - Werten gezeigt und es konnten die Oxidplatten als dominanten Einflussparameter (Kontaktwiderstand) identifiziert werden. Vergleiche mit Widerstandsmessungen an einer mehrfach-geschalteten Probe und die Simulation des dazugehörigen Gefüges belegen eine Abnahme des Kontaktwiderstandes mit steigender Degradation des Gefüges in Stromflussrichtung. Dies weist auf einen Einfluss des Gefüges auf den Kontaktwiderstand hin. Die Ergebnisse zeigen zwei mögliche Einflussfaktoren bei Mehrfachschaltungen. Einerseits nimmt der Grad der Gefügedegradation zu, andererseits findet eine Kornfeinung der Silberkörner im oberflächennahen Bereich statt. Der Grad der jeweiligen Einflussnahme konnte in dieser Arbeit nicht endgültig geklärt werden und bietet somit Ansätze für weitere Untersuchungen.

In Kapitel 10 konnte eine Abhängigkeit der Kraterbildung und der Lichtbogenparameter vom Oxidgehalt nachgewiesen werden. Die experimentell gefundenen Zusammenhänge sind mithilfe zweier unterschiedlicher Modellschalter, die sich nur in ihren Schaltereigenschaften unterscheiden, bestätigt worden. Aus den ermittelten Abhängigkeiten und der Tatsache, dass zwei unterschiedliche Schalter dieselben Verläufe zeigen, lässt sich der Oxidgehalt als starker Einflussparameter identifizieren.

Es ist eine Hypothese für die Abhängigkeit der Mindestspannung U_{min} vom Oxidgehalt der Kathode entwickelt worden, die die übrigen experimentellen Beobachtungen zusammenhängend erklären kann. Zusätzlich konnte experimentell ein Zusammenhang zwischen dem Oxidgehalt der Anode und der Mindestspannung U_{min} festgestellt werden, der mithilfe der bisherigen Literatur nicht erklärbar ist.

Ein weiteres Ergebnis ist der Einfluss des Oxidgehaltes der Anode auf die Kraterformation an

der Kathode und umgekehrt. Diese Beobachtung impliziert, dass die Ausbildung der Lichtbogenfußpunkte vom Oxidgehalt beeinflusst werden und nicht separat an den einzelnen Elektroden diskutiert werden können. Die beiden Elektroden müssen somit immer zusammen betrachtet werden.

Diese neuen Erkenntnisse bieten die Möglichkeit die Ausbildung und Bewegung der Lichtbogenfußpunkte auf den Elektroden anhand der gebildeten Krater nachzuverfolgen und besser zu verstehen. Sie zeigen somit auch neue Ansätze für zukünftige Arbeiten auf diesem Gebiet auf und können Denkanstöße für innovative Konzepte im Bereich der ungleich gepaarten Elektrodenmaterialien geben. Eine Möglichkeit ist ein variables Werkstoffdesign für Anode und Kathode um den unterschiedlichen Schädigungsmechanismen Rechnung zu tragen.

Die andiskutierte Abhängigkeit der Mindestspannung, Lichtbogendauer, Lichtbogenenergie etc. von dem gewählten Oxidgehalt und die Stagnierung der Werte ab einem bestimmten Gehalt können allein mit den vorliegenden Ergebnisse nicht eindeutig begründet werden. Eine mögliche Erklärung ist jedoch, dass die Anzahl der vorhandenen Grenzflächen zwischen Silbermatrix und Zinnoxid eine Rolle spielt. Der Lichtbogen benötigt bei vorgegebenen Strom- und Spannungsparamtern nur eine gewisse Anzahl dieser Grenzflächen um ausreichend Elektronen aus der Kathode für seine Aufrechterhaltung zu lösen. Wenn diese Hypothese zutrifft, lässt sie sich z. B. durch Variation der Oxidpartikelgrößen oder der Strom- und Spannungsparameter nachweisen. Die Hypothese bezieht sich jedoch allein auf die Auswirkungen an der Kathode, so dass noch ein zusätzlicher Einfluss der Anode zu erwarten ist. Diese Überlegungen bieten einen Ansatzpunkt für weiterführende Arbeiten um den Sachverhalt weiter zu untersuchen.

Bei der Untersuchung der elektroerosiven Schädigung an Titanwerkstoffen konnte ein Lösung entwickelt werden, die die Schädigung der Kontaktklammern (Titan) vollständig verhindert. Dazu ist eine eigene Testmatrix mit unterschiedlichen Werkstoffvarianten erstellt und mit einem Referenzwerkstoff anhand des Schadensbildes verglichen worden. Die Lösung besteht aus einer galvanisch aufgebrachten Kupferschicht, die nach jedem Produktionsablauf chemisch abgelöst und wieder neu abgeschieden wird, bevor der nächste Produktionsdurchlauf beginnt. Somit können einerseits die guten elektrischen und mechanischen (guter Kontakt durch geringe Härte) Eigenschaften des Kupfers für die Kontaktierung genutzt werden und andererseits steht durch das zyklische Aufbringen und Ablösen der Schicht immer eine neue Verschleißschicht zur Verfügung. Das Besondere und Innovative an diesem Lösungskonzept ist die wirtschaftlich interessante Integration in die vorhandene Anlagentechnik.

Dieses konkrete Lösungskonzept ist aus den durchgeführten Experimenten herausgearbeitet worden und es konnten zwei unterschiedliche Hypothesen für die Bildung von Lichtbögen in korrosiven Medien im Bereich der Galvanik entwickelt werden. Diese Hypothesen müssen jedoch noch genauer untersucht werden und können für zukünftige Arbeiten Ansätze für weitere Ideen liefern.

Das diesem Konzept der Verkupferung zugrunde liegende Know-how ist patentiert worden und es besitzt darüber hinaus das Potential universell im Bereich der galvanischen Metallbeschichtung (z. B. Chrom oder Nickel) eingesetzt zu werden.

Die durchgeführten Untersuchungen in dieser Arbeit haben gezeigt, dass die Kombination aus elektrotechnischen und werkstoffwissenschaftlichen Ansätzen in Verbindung mit modernen und hochauflösenden Charakterisierungstechniken zu neuen Erkenntnissen in der Wechselwirkung zwischen Plasma und Material führt. Die hier dargestellten Ergebnisse beleuchten dabei einen exakt umrissenen Bereich der vorhandenen Mechanismen, die bei der Wechselwirkung entscheidend sind. Somit können sie einen wichtigen Beitrag zum Verständnis dieser Wechselwirkung liefern und neue, erfolgsversprechende Ansätze für weitere Arbeiten aufzeigen.

Anhang

Literatur

- [1] Rieder, W.: Plasma und Lichtbogen. Vieweg, 1967.
- [2] Dörsam, T. u. a.: "Die neue Spannungsebene 48 V im Kraftfahrzeug". In: ATZelektronik 7 (1 2012), S. 20–25. ISSN: 1862-1791. DOI: 10.1365/s35658-012-0114-1.
- [3] VDE: VDE-Studie: Elektrofahrzeuge. Bedeutung, Stand der Technik, Handlungsbedarf. Techn. Ber. 2010.
- [4] Gasch, M.: Aktuelle Markttrends und Aussichten Leiterplatten. Techn. Ber. 2011. URL: http://www.zvei-akademie.de/fileadmin/user_upload/Fachverbaende/PCB_and_ Electronic_Systems/productronica_2011/Gasch_productronic_2011.pdf (besucht am 21. 10. 2012).
- Schöner, H.-P.: "Mechatronik". In: Handbuch der Mess- und Automatisierungstechnik im Automobil. Hrsg. von Hans-Jürgen Gevatter und Ulrich Grünhaupt. VDI-Buch. Springer Berlin Heidelberg, 2006, S. 9–21. ISBN: 978-3-540-29980-6. DOI: 10.1007/3-540-29980-7_2. URL: http://dx.doi.org/10.1007/3-540-29980-7_2.
- [6] Rieder, W.: Elektrische Kontakte: Eine Einführung in ihre Physik und Technik. VDE-Verlag, 2000.
- [7] Fauth, B.: "Relais". In: Handbuch der Mess- und Automatisierungstechnik in der Produktion. Hrsg. von Hans-Jürgen Gevatter und Ulrich Grünhaupt. VDI-Buch. Springer Berlin Heidelberg, 2006, S. 459–471. ISBN: 978-3-540-34823-8. DOI: 10.1007/3-540-34823-9_16.
- [8] Vinaricky, E.: Elektrische Kontakte, Werkstoffe und Anwendungen: Grundlagen, Technologien, Pr
 üfverfahren. 2. Aufl. Springer Verlag, 2002. ISBN: 3540424318.
- Schröder, K.-H.: "Silver-Metal Oxides as Contact Materials ". In: Transactions on components, hybrids, and manufacturing technology 10 (1987), S. 127–134.
- [10] Europäische Union: RICHTLINIE 2002/95/EG DES EUROPÄISCHEN PARLAMENTS UND DES RATES. Techn. Ber. 2003. URL: http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/ LexUriServ.do?uri=0J:L:2003:037:0019:0023:de:PDF.

- Behrens, V.: "Kontaktwerkstoffe für Schaltkontakte in der Niederspannungs Energietechnik". In: Bulletin SEV/VSE (2005), S. 27–32.
- [12] Holm, R.: *Electrical Contacts*. Springer Verlag, 1967.
- [13] Vinaricky, E.: "Physikalische und chemische Effekte an elektrischen Kontakten". In: Elektrische Kontakte, Werkstoffe und Anwendungen: Grundlagen, Technologien, Pr
 üfverfahren.
 2. Aufl. Springer Berlin Heidelberg, 2002, S. 102–103. ISBN: 3540424318.
- [14] Schröder, K.-H.: Werkstoffe für elektrische Kontakte und Ihre Anwendungen. expert verlag, 1997. ISBN: 3816914462.
- [15] Slade, P.: *Electrical Contacts: Principles and Applications*. Crc Press LLC, 1999. ISBN: 0824719344.
- [16] Greenwood, J. A.: "Constriction Resistance and the Real Area of Contact". In: British Journal of applied Physics 17 (1966), S. 1621–1632.
- [17] Nakamura, M. und Minowa, I.: "Film resistance and constriction effect of current in a contact interface". In: Components, Hybrids, and Manufacturing Technology, IEEE Transactions on 12.1 (1989), S. 109–113. DOI: 10.1109/33.19023.
- [18] Greenwood, J. A. und Williamson, J. B. P.: "Contact of Nominally Flat Surfaces". In: Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences 295.1442 (1966), S. 300-319. DOI: 10.1098/rspa.1966.0242.
- [19] Bowden, F.P. und Tabor, D.: *The friction and lubrication of solids*. International series of monographs on physics Teil 2. Clarendon Press, 1964.
- [20] Pethica, J. B. und Tabor, D.: "Characterized Metal Microcontacts". In: *The Journal of Adhesion* 13.3-4 (1982), S. 215–228. DOI: 10.1080/00218468208073188.
- [21] Cuthrell, R. E. und Tipping, D. W.: "Electric contacts. II. Mechanics of closure for gold contacts". In: *Journal of Applied Physics* 44.10 (1973), S. 4360–4366. DOI: 10.1063/1. 1661964.
- [22] Keller, D.: "Electric Contact Phenomena in Ultra Clean and Specifically Contaminated Systems". In: *IEEE Transactions on Parts, Hybrids, and Packaging* 8.1 (1972), S. 4–15.
 DOI: 10.1109/TPHP.1972.1136550.
- [23] Kohlrausch, F.: "Ueber den stationären Temperaturzustand eines elektrisch geheizten Leiters". In: Annalen der Physik 306.1 (1900), S. 132–158. ISSN: 1521-3889. DOI: 10. 1002/andp.19003060107.
- [24] Sekikawa, J. und Kubono, T.: "Voltage-current characteristics of breaking arc at constant opening speed in the air". In: *IEEE Transactions on Components and Packaging Technologies* 27.1 (2004), S. 167–171. DOI: 10.1109/TCAPT.2004.825754.

- [25] Fridman, A. und Kennedy, L. A.: Plasma Physics and Engineering. Second Edition. CRC Press, 2011, S. 3–66. ISBN: 978-1-4398-1228-0.
- [26] Langmuir, I.: "Oscillations In Ionized Gases". In: Proceedings of National Academy of Sciences. 1928, 627–637.
- [27] Stroth, U.: Plasmaphysik: Phänomene, Grundlagen, Anwendungen. Vieweg + Teubner Verlag, 2011, S. 3–12. ISBN: 3834816159.
- [28] Boxman, R.L., Sanders, D.M. und Martin, P.J.: Handbook of vacuum arc science and technology: fundamentals and applications. Noyes Publications, 1995. ISBN: 9780815513759.
- [29] Raizer, Y.: Gas Discharge Physics. Springer Verlag, 1991. ISBN: 3540194622.
- [30] Lieberman, M. und Lichtenberg, A.: Principles of Plasma Discharges and Materials Processing. Wiley-Interscience, 1994. ISBN: 3540194622.
- [31] Meek J. M. und Craggs J.D.: *Electrical Breakdown in Gases*. Oxford At The Clarendon Press, 1953.
- [32] Alpert, D. u. a.: "Initiation of Electrical Breakdown in Ultrahigh Vacuum". In: Journal of Vacuum Science and Technology 1.2 (1964), S. 35–50. DOI: 10.1116/1.1491722.
- B. M. Cox: "The nature of field emission sites". In: Journal of Physics D: Applied Physics 8.17 (1975), S. 2065–2073.
- [34] Little, R. P. und Smith, S.T.: "Electrical breakdown in vacuum". In: *Electron Devices*, *IEEE Transactions on* 12.2 (1965), S. 77–83. DOI: 10.1109/T-ED.1965.15456.
- [35] Slade, P.: The Vacuum Interrupter: Theory, Design and Application. Crc Press LLC, 2007. ISBN: 0849390915.
- [36] Anders, A.: Cathodic Arcs From Fractal Spots to Energetic Condensation. Bd. 50. Springer Series on Atomic, Optical, and Plasma Physics. Springer, 2008. ISBN: 978-0-387-79107-4.
- [37] E. Hantzsche: "Mysteries of the arc cathode spot: A retrospective glance". In: *Plasma Science, IEEE Transactions on* 31.5 (2003), S. 799–808. ISSN: 0093-3813. DOI: 10.1109/TPS.2003.818412.
- [38] Kimblin, C. W.: "Cathode spot erosion and ionization phenomena in the transition from vacuum to atmospheric pressure arcs". In: *Journal of Applied Physics* 45 (1974), S. 5235–5245.
- [39] Emtage, P. R.: "Interaction of the cathode spot with low pressures of ambient gas". In: Journal of Applied Physics 46 (1975), S. 5809–3817.

- [40] Gray, E. W. und Pharney, J. R.: "Electrode erosion by particle ejection in low-current arcs". In: *Journal of Applied Physics* 45 (2 1974), S. 667–671. DOI: 10.1063/1.1663300.
- [41] Donskoi, A. V.: Physics and Technology of low-temperature plasmas. Iowa State University Press, 1977.
- [42] Boulos, M.I., Fauchais, P. und Pfender, E.: Thermal Plasmas I: Fundamentals and Applications. Springer, 1994.
- [43] Heberlein, J. und Mentel, J. und Pfender, E.: "The anode region of electric arcs: a survey". In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 43.2 (2010), S. 023001. ISSN: 0022-3727. DOI: 10.1088/0022-3727/43/2/023001.
- [44] Mentel, J. und Heberlein, J.: "The anode region of low current arcs in high intensity discharge lamps". In: Journal of Physics D: Applied Physics 43.2 (2010), S. 023002. DOI: 10.1088/0022-3727/43/2/023002.
- [45] Shkol'nik, S. M.: "Anode phenomena in arc discharges: a review". In: *Plasma Sources Science and Technology* 20.1 (2011), S. 013001. ISSN: 0963-0252. DOI: 10.1088/0963-0252/20/1/013001.
- [46] H. Miller: "Discharge Modes at the Anode of a Vacuum Arc". In: *Plasma Science, IEEE Transactions on* 11 (1983), S. 122–127. ISSN: 0093-3813. DOI: 10.1109/TPS.1983.
 4316238.
- [47] Miller, H. C.: "A Review of Anode Phenomena in Vacuum Arcs". In: *IEEE Transactions on Plasma Science* 13.5 (1985), S. 242–252. ISSN: 0093-3813. DOI: 10.1109/TPS.1985.
 4316413.
- [48] Miller, H.C.: "Anode modes in vacuum arcs". In: IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation 4.4 (1997), S. 382–388. ISSN: 10709878. DOI: 10.1109/94.625352.
- [49] Wang, B.-J. und Saka, N.: "Spark erosion behavior of silver-based particulate composites". In: Wear 195 (1996), S. 133–147.
- [50] Nishio, K., Oshima, T. und Ogura, H.: "A Study on Spark Plug Electrode Shape". In: International Journal of Vehicle Design 15 (1994), S. 119–130.
- [51] Wu, X.: "Model on sputter erosion of electrical contact material". In: 2002 Proceedings of the 36th IEEE Holm Conference on Electrical Contacts. IEEE, 2002, S. 29–34.
- [52] Germer, L. H.: "Physical Processes in Contact Erosion". In: Journal of Applied Physics 29.7 (1958), S. 1067–1082. DOI: 10.1063/1.1723364.
- [53] Chen, Z.K. und Sawa, K.: "Particle sputtering and deposition mechanism for material transfer in breaking arcs". In: *Journal of Applied Physics* 76.6 (1994), S. 3326–3331.
 DOI: 10.1063/1.358501.

- [54] Slade, P. G.: "The Transition from to the Metallic Phase Arc After the Rupture of the Molten Metal Bridge for Contacts Opening in Air and Vacuum". In: *Electrical Contacts*, 2008. Proceedings of the Fifty-Fourth IEEE Holm Conference. 2008, S. 1–8. DOI: 10. 1109/HOLM.2008.ECP.14.
- [55] Chen, Z. K., Mizukoshi, H. und Sawa, K.: "Contact erosion patterns of Pd material in DC breaking arcs". In: Components, Packaging, and Manufacturing Technology, Part A, IEEE Transactions on 17.1 (1994), S. 61–67. ISSN: 1070-9886. DOI: 10.1109/95.296370.
- [56] Sato, M., Masayuki, H. und Morimoto, I.: "Influence of Oxides on Material Transfer Behavior of Silver Base Contacts Containing Various Metal Oxides". In: *Transactions* of the Japan Institute of Metals 15.6 (1974), S. 399–407.
- [57] Leung, C.H. und Lee, A.: "Contact erosion in automotive DC relays". In: Components, Hybrids, and Manufacturing Technology, IEEE Transactions on 14.1 (1991), S. 101–108.
 DOI: 10.1109/33.76517.
- [58] Ben Jemaa, N. u. a.: "Anodic to cathodic arc transition according to break arc lengthening". In: Components, Packaging, and Manufacturing Technology, Part A, IEEE Transactions on 21.4 (1998), S. 599–603. ISSN: 1070-9886. DOI: 10.1109/95.740051.
- [59] Solotyh, B. N.: Physikalische Grundlagen der Elektrofunkenbearbeitung von Metallen.
 VEB Verlag Technik Berlin, 1955.
- [60] Klocke, F. und König, W.: "Funkenerosives Abtragen (EDM)". In: Fertigungsverfahren 3. VDI-Buch. Springer Berlin Heidelberg, 2007, S. 3–126. ISBN: 978-3-540-48954-2. DOI: 10.1007/978-3-540-48954-2_2.
- [61] Lazarenko, B. und Lazarenko, N.: About the inversion of metal erosion and methods to fight ravage of electric contacts. Techn. Ber. 1943.
- Sharbaugh, A., Devins, J. und Rzad, S.: "Progress in the Field of Electric Breakdown in Dielectric Liquids". In: *IEEE Transactions on Electrical Insulation* EI-13.4 (Aug. 1978), S. 249–276. DOI: 10.1109/TEI.1978.298076.
- [63] Forster, E. O.: "Progress in the Field of Electrical Breakdown in Dielectric Fluids". In: *IEEE Transactions on Electrical Insulation* EI-20.6 (Dez. 1985), S. 905–912. ISSN: 0018-9367. DOI: 10.1109/TEI.1985.348726.
- [64] Chadband, W.G.: "From bubbles to breakdown, or vice-versa". In: Proceedings of 1993 IEEE 11th International Conference on Conduction and Breakdown in Dielectric Liquids (ICDL '93). IEEE, 1993, S. 184–193. ISBN: 0-7803-0791-7. DOI: 10.1109/ICDL.1993. 593936.

- [65] Jones, H. M. und Kunhardt, E. E.: "Development of pulsed dielectric breakdown in liquids". In: Journal of Physics D: Applied Physics 28.1 (Jan. 1995), S. 178–188. ISSN: 0022-3727. DOI: 10.1088/0022-3727/28/1/025.
- [66] Beroual, A u. a.: "Propagation and structure of streamers in liquid dielectrics". In: *IEEE Electrical Insulation Magazine* 14.2 (März 1998), S. 6–17. ISSN: 0883-7554. DOI: 10.1109/57.662781.
- [67] Akiyama, H.: "Streamer discharges in liquids and their applications". In: *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation* 7.5 (2000), S. 646–653. ISSN: 10709878.
 DOI: 10.1109/94.879360.
- [68] Kanani, N.: Galvanotechnik Grundlagen, Verfahren und Praxis einer Schlüsseltechnologie. Zweite Auflage. Carl Hanser Verlag, 2009.
- [69] Crichton, I.M. u. a.: "Comparative studies of ecm, edm and ecam". In: *Precision Enginee*ring 3.3 (Juli 1981), S. 155–160. ISSN: 01416359. DOI: 10.1016/0141-6359(81)90007-6.
- [70] Umicore AG & Co. KG: Kontaktwerkstoffe. Techn. Ber. 2003. URL: http://www. technicalmaterials.umicore.com/de/cm/downloads/broschueren/Kontaktws_ D.pdf.
- [71] Michal, R. und Saeger, K.E.: "Metallurgical aspects of silver-based contact materials for air-break switching devices for power engineering". In: Components, Hybrids, and Manufacturing Technology, IEEE Transactions on 12.1 (1989), S. 71–81. DOI: 10.1109/ 33.19015.
- [72] "Tin dioxide (SnO2) thermal conductivity". In: Collaboration: Authors and editors of the volumes III/17E-17F-41C. Hrsg. von Madelung,O., Rössler,U. und Schulz,M. Bd. 41C. Landolt-Börnstein Group III Condensed Matter. SpringerMaterials The Landolt-Börnstein Database. DOI: 10.1007/10681727_784.
- [73] Ellmer, K.: "Resistivity of polycrystalline zinc oxide films: current status and physical limit". In: Journal of Physics D: Applied Physics 34.21 (2001), S. 3097.
- Batzill M. und Diebold, U.: "The surface and materials science of tin oxide". In: Progress in Surface Science 79.2–4 (2005), S. 47–154. ISSN: 0079-6816. DOI: 10.1016/j. progsurf.2005.09.002.
- [75] Datenblatt tin (IV) oxide. Alfa Aesar. URL: http://www.alfa.com/de/gp100w.pgm? dsstk=A16291 (besucht am 02.12.2013).
- [76] Samsonov, G.: The Oxide Handbook. 1. Aufl. IFI/Plenum, 1973. ISBN: 978-0-3-06-65-1.
- [77] Cahen, S. u. a.: "Thermodynamic modelling of the O–Sn system". In: Thermochimica Acta 403.2 (2003), S. 275–285. DOI: 10.1016/S0040-6031(03)00059-5.

- [78] ASM, Hrsg.: Volume 3 Phase alloy diagrams. ASM International, 1992. ISBN: 0871703815.
- [79] Okamoto, H.: "O-Sn (Oxygen-Tin)". In: Journal of Phase Equilibria and Diffusion 27 (2 2006), S. 202-202. ISSN: 1547-7037. DOI: 10.1007/s11669-006-0063-6. URL: http://dx.doi.org/10.1007/s11669-006-0063-6.
- [80] Smithells, C. J., Gale, W. F. und Totemeier, T. C.: Smithells Metals Reference Book.
 1. Aufl. Butterworth-Heinemann, 2004. ISBN: 978-0-750-67509-3.
- [81] Lide, D.R.: Handbook of chemistry and physics. CRC Press, 2003. ISBN: 9780849 315565.
- [82] Minami, T., Miyata, T. und Yamamoto, T.: "Work function of transparent conducting multicomponent oxide thin films prepared by magnetron sputtering". In: Surface and Coatings Technology 108-109 (1998), S. 583–587. DOI: 10.1016/S0257-8972(98)00592-1.
- [83] Kang, S. und Brecher, C.: "Cracking Mechanisms in Ag SnO₂ contact materials and their Role in the Erosion Process". In: Components, Hybrids, and Manufacturing Technology, IEEE Transactions on 12.1 (1989), S. 32–38.
- [84] Palik, E. D.: Handbook of Optical Constants of Solids. Academic Press, 1998. ISBN: 9780125444231.
- [85] Beck, G.: *Edelmetalltaschenbuch*. Second Edition. Hüthig GmbH, 1995. ISBN: 3-7785-2448-8.
- [86] Hoenig, C. und Searcy, A.: "Knudsen and Langmuir Evaporation Studies of Stannic Oxide". In: Journal of the American Ceramic Society 49.3 (1966), S. 128–134. ISSN: 1551-2916. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1966.tb15390.x.
- [87] Leite, E. u. a.: "Sintering of ultrafine undoped SnO2 powder". In: Journal of the European Ceramic Society 21.5 (2001), S. 669–675. ISSN: 0955-2219. DOI: 10.1016/S0955-2219(00)00250-8.
- [88] Villars, P. und Calvert, D.: *Pearson's handbook of crystallographic data for intermetallic phases Desk Edition*. Second Edition. ASM International, 1991. ISBN: 0871704161.
- [89] Behrens, V. u. a.: "An advanced silver/tin oxide contact material". In: *Electrical Contacts, 1993.*, *Proceedings of the Thirty-Ninth IEEE Holm Conference on*. 1993, S. 19–25.
 DOI: 10.1109/HOLM.1993.489655.
- [90] Mingzhe, R. und Qiping, W.: "Effects of additives on the AgSnO2 contacts erosion behavior". In: *Electrical Contacts*, 1993., Proceedings of the Thirty-Ninth IEEE Holm Conference on. 1993, S. 33-36. DOI: 10.1109/HOLM.1993.489657.

- [91] Jeannot, D. u. a.: "The effects of metal oxide additions or dopants on the electrical performance of AgSnO2 contact materials". In: *Electrical Contacts*, 1993., Proceedings of the Thirty-Ninth IEEE Holm Conference on. 1993, S. 51–59. DOI: 10.1109/HOLM. 1993.489660.
- [92] Hetzmannseder, E. und Rieder, W.: "Make-and-break erosion of Ag/MeO contact materials". In: *Electrical Contacts*, 1995., Proceedings of the Forty-First IEEE Holm Conference on. 1995, S. 365–372. DOI: 10.1109/H0LM.1995.482893.
- [93] Behrens, V. u. a.: "Performance of different types of silver/tin oxide in regard to applications in automotive relays". In: *Electrical Contacts, 1996. Proceedings of the Forty-Second IEEE Holm Conference on ??. Joint with the 18th International Conference on Electrical Contacts.* 1996, S. 217–222. DOI: 10.1109/HOLM.1996.557200.
- Behrens, V. u. a.: "Influence of contact material on the performance of a DC contactor".
 In: *Electrical Contacts*, 1997., Proceedings of the Forty-Third IEEE Holm Conference on. 1997, S. 97–103. DOI: 10.1109/HOLM.1997.638001.
- [95] Braumann, P. und Koffler, A.: "The influence of manufacturing process, metal oxide content, and additives on the switching behaviour of Ag/SnO2 in relays". In: *Electrical Contacts, 2004. Proceedings of the 50th IEEE Holm Conference on Electrical Contacts* and the 22nd International Conference on Electrical Contacts. 2004, S. 90–97. DOI: 10. 1109/HOLM.2004.1353100.
- [96] Röhberg, J. u. a.: "Performance of Different Silver/Tin Oxide Contact Materials for Applications in Low Voltage Circuit Breakers". In: *Electrical Contacts, 2009 Proceedings* of the 55th IEEE Holm Conference on. 2009, S. 189–196. DOI: 10.1109/HOLM.2009. 5284402.
- [97] Krätzschmar, A. u. a.: "Basic Investigations on the Behavior of Advanced Ag/SnO2 Materials for Contactor Applications". In: *Electrical Contacts (HOLM)*, 2010 Proceedings of the 56th IEEE Holm Conference on. 2010, S. 1–7. DOI: 10.1109/HOLM.2010.5619553.
- [98] Leung, C.H. und Lee, A.: "Silver tin oxide contact erosion in automotive relays". In: Electrical Contacts, 1993., Proceedings of the Thirty-Ninth IEEE Holm Conference on. 1993, S. 61–67. DOI: 10.1109/HOLM.1993.489661.
- [99] Chen, Z. K. und Sawa, K.: "Effect of arc behavior on material transfer: a review". In: Electrical Contacts, 1996. Proceedings of the Forty-Second IEEE Holm Conference on. 1996, S. 238–251. DOI: 10.1109/HOLM.1996.557203.

- [100] Nilsson, O., Hauner, F. und Jeannot, D.: "Replacement of AgCdO by AgSnO2 in DC contactors". In: Electrical Contacts, 2004. Proceedings of the 50th IEEE Holm Conference on Electrical Contacts and the 22nd International Conference on Electrical Contacts. 2004, S. 70–74. DOI: 10.1109/HOLM.2004.1353097.
- [101] Chen, Z. K. und Witter, G.: "The effect of silver composition and additives on switching characteristics of silver tin oxide type contacts for automotive inductive loads". In: *Electrical Contacts, 2005. Proceedings of the Fifty-First IEEE Holm Conference on*. 2005, S. 35–41. DOI: 10.1109/HOLM.2005.1518220.
- [102] Streicher, E., Chi Leung und Fitzgerald, D.: "Arc Affected Surface Composition Changes in Silver Tin Oxide Contacts". In: *Electrical Contacts, 2008. Proceedings of the 54th IEEE Holm Conference on.* 2008, S. 301–307. DOI: 10.1109/H0LM.2008.ECP.59.
- [103] Walczuk, E. u. a.: "Evaluation of Basic Electrical Parameters of Silver-Based Contact Materials of Different Chemical Composition and Manufacturing Technology". In: *Electrical Contacts (HOLM), 2010 Proceedings of the 56th IEEE Holm Conference on.* 2010, S. 1–8. DOI: 10.1109/HOLM.2010.5619550.
- [104] Chen, Z. und Sawa, K.: "Characteristics of Ag contact morphology in breaking arcs".
 In: Wear 199.2 (1996), S. 237–244. DOI: 10.1016/0043-1648(96)06971-2.
- [105] Wingert, P.C. und Leung, C.-H.: "Comparison of the Inherent Arc Erosion Behaviors of Silver-Cadmium Oxide and Silver-Tin Oxide Contact Materials". In: Components, Hybrids, and Manufacturing Technology, IEEE Transactions on 10.1 (1987), S. 56–62. ISSN: 0148-6411. DOI: 10.1109/TCHMT.1987.1134714.
- [106] Lee, R.-T., Chung, H.-H. und Chiou, Y.-C.: "Arc erosion behaviour of silver electric contacts in a single arc discharge across a static gap". In: *Science, Measurement and Technology, IEE Proceedings* - 148.1 (2001), S. 8–14. ISSN: 1350-2344. DOI: 10.1049/ipsmt:20010181.
- [107] Jemaa, N.B. und Morin, L.: "Transition from the anodic arc phase to the cathodic metallic arc phase in vacuum at low DC electrical level". In: *Components and Packaging Technologies, IEEE Transactions on* 25.4 (2002), S. 651–655. ISSN: 1521-3331. DOI: 10. 1109/TCAPT.2002.807998.
- [108] Rieder, W.F. und Neuhaus, A.R.: "Short Arc Modes Determining Both Contact Welding and Material Transfer". In: Components and Packaging Technologies, IEEE Transactions on 30.1 (2007), S. 9–14. ISSN: 1521-3331. DOI: 10.1109/TCAPT.2007.892056.

- [109] Jeannot, D. u. a.: "Physical and chemical properties of metal oxide additions to AgSnO2 contact materials and predictions of electrical performance". In: *Components, Packaging,* and Manufacturing Technology, Part A, IEEE Transactions on 17 (1994), S. 17–23. DOI: 10.1109/95.296363.
- [110] Ambier, J. u. a.: "Modification in the microstructure of materials with air-break switching at high currents". In: Components, Hybrids, and Manufacturing Technology, IEEE Transactions on 14.1 (1991), S. 153–161. DOI: 10.1109/33.76525.
- [111] Ommer, M. u.a.: "Structure characterization of switched Ag SnO₂ metal oxide contact materials". In: Materialwissenschaft und Werkstofftechnik 39.12 (2008), S. 928– 932. ISSN: 1521-4052. DOI: 10.1002/mawe.200800408.
- [112] Ommer, M. u. a.: "Arc Behaviour and Material Deterioration of Silver Based Composites Used for Electrical Contacts". In: 2010 Proceedings of the 56th IEEE Holm Conference on Electrical Contacts. 03. IEEE, 2010, S. 1–11. DOI: 10.1109/HOLM.2010.5619466.
- [113] Ommer, M.: "Korrelation von Herstellverfahren, Gefüge und Eigenschaften lichtbogenbelasteter Silber-Metalloxid-Kontaktwerkstoffe". Dissertation. TU Chemnitz, Fakultät für Maschinenbau und Verfahrenstechnik, 2012.
- [114] Hörmann, M. u. a.: "Sondermetalle und ihre Anwendung im Chemieapparatebau". In: *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik* 18.5 (1987), S. 139-147. ISSN: 1521-4052.
 DOI: 10.1002/mawe.19870180505. URL: http://dx.doi.org/10.1002/mawe. 19870180505.
- [115] Hörmann, M. u. a.: "Sondermetalle und ihre Anwendung im Chemieapparatebau". In: Materialwissenschaft und Werkstofftechnik 18.6 (1987), S. 186–194. ISSN: 1521-4052.
 DOI: 10.1002/mawe.19870180608.
- [116] Rüdinger, K.: "Titan als Werkstoff für die chemische Industrie". In: Materials and Corrosion 13.7 (1962), S. 401–405. ISSN: 1521-4176. DOI: 10.1002/maco.19620130702.
- [117] Lütjering, G. und Williams, J. C.: *Titanium*. Springer Verlag, 2007. ISBN: 978-3-540-71397-5.
- Boddy, P. J. und Utsumi, T.: "Fluctuation of Arc Potential Caused by Metal Vapor Diffusion in Arcs in Air". In: *Journal of Applied Physics* 42.9 (1971), S. 3369–3373.
 ISSN: 0021-8979. DOI: 10.1063/1.1660739.
- [119] Ben Jemaa, N., Queffelec, J.L. und Travers, D.: "Some investigations on slow and fast arc voltage fluctuations for contact materials proceeding in various gases and direct current". In: Components, Hybrids, and Manufacturing Technology, IEEE Transactions on 14.1 (1991), S. 113–117. ISSN: 0148-6411. DOI: 10.1109/33.76519.

- [120] Ben Jemaa, N. u. a.: "Break arc study for the new electrical level of 42 V in automotive applications". In: *Electrical Contacts, 2001. Proceedings of the Forty-Seventh IEEE Holm Conference.* 2001, S. 50–55. DOI: 10.1109/H0LM.2001.953189.
- [121] Muetzel, T., Braumann, P. und Niederreuther, R.: "Development of Contact Material Solutions for Low-Voltage Circuit Breaker Applications". In: *Electrical Contacts (HOLM), 2010 Proceedings of the 56th IEEE Holm Conference on.* 2010, S. 1–6. DOI: 10.1109/H0LM.2010.5619551.
- [122] Graff, M.: "Einfluss oxidischer Zusätze auf die Phasenbildung und die Schalteigenschaften von Kontaktwerkstoffen auf Silber/Zinnoxid-Basis". Dissertation. Technische Universität Darmstadt, 2000.
- [123] Leising, G., Hanna, S. und Haring, F.: "HDI-Technologie und die Zukunft der Leiterplatte". In: *e & i Elektrotechnik und Informationstechnik* 121 (4), S. 150–157. ISSN: 0932-383X. DOI: 10.1007/BF03055025.
- [124] Risse, A.: "Leiterplattentechnologie". In: Fertigungsverfahren der Mechatronik, Feinwerk- und Präzisionsgerätetechnik. Vieweg+Teubner Verlag, 2012, S. 377–435. ISBN: 978-3-8348-8312-4. DOI: 10.1007/978-3-8348-8312-4_7.
- [125] Barthelmes, J.: Acid Copper Plating with Insoluble Anodes A Novel Technology in PCB Manufacturing. Techn. Ber. 1999. URL: http://www.atotech.com/fileadmin/pdf/ papers/el/ECWC_1999_Barthelmes_sept_1999.pdf.
- [126] Selzner, C.: "Vergrößerung der Oberfläche von Sol-Gel Filmen durch Laserinterferenzstrukturierung für katalytische Anwendungen". Diplomarbeit. Universität des Saarlandes, Naturwissenschaftlich - Technische Fakultät, 2006.
- [127] Lasagni, A.: "Advanced Designs of Periodical Structures by Laser Interference Metallurgy in the Micro/Nano Scale on Macroscopic Areas". Dissertation. Universität des Saarlandes, Naturwissenschaftlich-Technische Fakultät, 2006. ISBN: 978-3-8322-5847-4.
- [128] Hans, M.: "Modifizierung des Benetzungsverhaltens von Werkstoffoberflächen mittels Laser-Interferenzstrukturierung". Diplomarbeit. Universität des Saarlandes, Naturwissenschaftlich - Technische Fakultät, 2008.
- [129] Poprawe, R.: "Oberflächentechnik". In: Lasertechnik für die Fertigung. VDI-Buch. Springer Berlin Heidelberg, 2005, S. 161–212. ISBN: 978-3-540-26435-4. DOI: 10.1007/3-540-26435-3_11.
- [130] Toyserkani, E., Khajepour, A. und Corbin, S. F.: Laser Cladding. Crc Press LLC, 2005. ISBN: 0849321727.

- [131] P. De Groot: What is frequency domain analysis. R&D Technical Bulletin. Zygo Corporation, 1993.
- [132] De Groot, L. und Deck, L.: "Surface profiling by analysis of white-light interferograms in the spatial frequency domain". In: *Journal of modern optics* 42.2 (1995), S. 389–401.
- [133] Reimer, L.: Scanning Electron Microscopy: Physics of Image Formation and Microanalysis. Springer Verlag, 1998. ISBN: 3540639764.
- [134] Goldstein, J. u. a.: Scanning Electron Microscopy: Physics of Image Formation and Microanalysis. Springer Verlag, 2003. ISBN: 0306472929.
- [135] Gianuzzi, L. A.: Introduction to Focused Ion Beams. Springer Verlag, 2004. ISBN: 0387231161.
- [136] Yao, N.: Focused Ion Beam Systems: Basics and Applications. Cambridge University Press, 2007. ISBN: 0521831997.
- [137] Soldera, F.: Focused Ion Beam Technik. DGM Fortbildungsseminar Exakte Zielpräparation und 3D Werkstoffanalyse für die Praxis. 2011.
- [138] Inkson, B. J. und Mulvihill, M.: "3D determination of grain shape in a FeAl-based nanocomposite by 3D FIB tomography". In: Acta Materialia 45 (2001), S. 753–758.
- Holzer, L. u. a.: "Three-dimensional analysis of porous BaTiO3 ceramics using FIB nanotomography". In: Journal of microscopy 216 (2004), S. 84–95. ISSN: 0022-2720. DOI: 10.1111/j.0022-2720.2004.01397.x.
- [140] Holzer, L. u. a.: "FIB-Nanotomography of Particulate Systems Part I: Particle Shape and Topology of Interfaces". In: *Journal of the American Ceramic Society* 89.8 (2006), S. 2577–2585.
- [141] Jeanvoine, N. u. a.: ""Nanotomography of electrical contacts new insights by high resolution 3D analysis of local material degradation" ". In: "The European Physical Journal Applied Physics" 49.2 (2009), S. 22907. ISSN: 1286-0042. DOI: 10.1051/epjap/2009210.
- [142] Selzner, C. u. a.: "Untersuchung des Erosionsverhaltens von silberbasierten Kontaktwerkstoffen mittels FIB-Techniken". In: *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik* 39 (2008), S. 936–939. ISSN: 09335137. DOI: 10.1002/mawe.200800401.
- [143] Wiegmann, A. und Zemitis, A.: EJ-HEAT: A Fast Explicit Jump Harmonic Averaging Solver for the Effective Heat Conductivity of Composite Materials. Techn. Ber. 2006. URL: http://www.geodict.com/Publications/2006ReportFraunhoferITWM_Nr94.pdf (besucht am 02.08.2012).

- [144] Selzner, C. und Mücklich, F.: Erforschung der mikrostruktur-kritischen Vorgänge bei der Werkstofferosion durch Lichtbogenplasma und Schaltbelastung und Entwicklung neuartiger Hochleistungswerkstoffe mit Langzeitstabilität für Elektroden- und Schaltkontakte
 - ELEKTROEROSION : Teilbericht: Lehrstuhl für Funktionswerkstoffe der Universität des Saarlandes. Techn. Ber. 2011. URL: http://edok01.tib.uni-hannover.de/edoks/ e01fb12/729873080.pdf.
- [145] Mattox, D.M.: Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing. Noyes Publications, 1998, S. 468–475. ISBN: 0815514220.
- Bourda, C. u. a.: "Properties and effects of doping agents in AgSnO₂ contact materials". In: Proceedings of 16th International Conference on Electric Contacts. ICEC, 1992, S. 377–382.
- [147] Karakaya, I. und Thompson, W.T.: "The Ag-O (silver-oxygen) system". English. In: Journal of Phase Equilibria 13 (2 1992), S. 137–142. ISSN: 1054-9714. DOI: 10.1007/ BF02667476.
- [148] Bargel, H.-J. und Schulze, G.: *Werkstoffkunde*. Springer-Verlag, 2008. ISBN: 978-3-540-79296-3.
- [149] Otsuka, S., Katayama, I. und Kozuka, Z.: "Measurements of the Diffusivity of oxygen in liquid silver by potentiostatic methods employing solid electrolyte". In: *Transactions* of the Japan Institute of Metals 12.6 (19712001), S. 442–447.
- [150] Oberg, K. E. u. a.: "The diffusivity and solubility of oxygen in liquid copper and liquid silver from electrochemical measurements". In: *Metallurgical Transactions* 4 (1 1973), S. 61–67. ISSN: 0360-2133. DOI: 10.1007/BF02649605.
- [151] "Eigenschaften der Edelmetalle und Edelmetall-Legierungen". In: Edelmetalltaschenbuch. Hrsg. von Beck, G. Hüthig GmbH, 1995, S. 150–151. ISBN: 3-7785-2448-8.
- [152] Sieverts, A. und Bergner, E. In: ().
- [153] Brepohl, E.: Theorie und Praxis des Goldschmieds. Carl Hanser Verlag, 2008. ISBN: 978-3-446-41050-3.
- [154] Böswirth, L. und Bschorer, S.: *Technische Strömungslehre: Lehr- und Übungsbuch*. Vieweg+Teubner Verlag, 2009. ISBN: 978-3834805232.
- [155] Fuhrich, T., Berger, P. und Hügel, H.: "Marangoni effect in laser deep penetration welding of steel". In: Journal of Laser Applications 13 (2001), S. 178–187. DOI: 10.2351/ 1.1404412.
- [156] Poprawe, R: Lasertechnik f
 ür die Fertigung. Springer-Verlag, 2005. ISBN: 978-3-540-26435-4.

- [157] Perez, R. u. a.: "Theoretical modeling of energy balance in electroerosion". In: Journal of Materials Processing Technology 149.1–3 (2004), S. 198–203. ISSN: 0924-0136. DOI: 10.1016/j.jmatprotec.2003.11.053.
- [158] Wertheim, R.: "Untersuchung der energetischen Vorgänge bei der funkenerosiven Bearbeitung als Grundlage für eine Verbesserung des Prozeßablaufs". Dissertation. Technische Hochschule Aachen, Fakultät für Maschinenwesen, 1975.
- [159] Rieder, W.: "Leistungsbilanz der Elektroden und Charakteristiken frei brennender Niederstrombögen". In: Zeitschrift für Physik 146 (5 1956), S. 629–643. ISSN: 0044-3328.
 DOI: 10.1007/BF01333184. URL: http://dx.doi.org/10.1007/BF01333184.
- [160] Bruggeman, D. A. G.: "Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen. I. Dielektrizitätskonstanten und Leitfähigkeiten der Mischkörper aus isotropen Substanzen". In: Annalen der Physik 416.7 (1935), S. 636–664. DOI: 10. 1002/andp.19354160705.
- [161] Weber, L., Dorn, J. und Mortensen, A.: "On the electrical conductivity of metal matrix composites containing high volume fractions of non-conducting inclusions". In: Acta Materialia 51.11 (2003), S. 3199–3211. ISSN: 1359-6454. DOI: 10.1016/S1359-6454(03) 00141-1.
- [162] Gärtner, G. und den Engelsen, D.: "100 years anniversary of the oxide cathode a historical review". In: Vacuum Electron Sources Conference, 2004. Proceedings. IVESC 2004. The 5th International. 2004, S. 26–28. DOI: 10.1109/IVESC.2004.1413943.
- [163] Poret, F. und Roquais, J.M.: "The base metal of the oxide-coated cathode". In: Vacuum Electron Sources Conference, 2004. Proceedings. IVESC 2004. The 5th International. 2004, S. 94–96. DOI: 10.1109/IVESC.2004.1414147.
- [164] F. Soldera: "Untersuchungen des Materialeinflusses auf Elektroerosionsvorgänge durch elektrische Entladungen". Dissertation. Universität des Saarlandes, Materialwissenschaft und Werkstofftechnik, 2005. ISBN: 3-8322-4197-3.
- [165] Cheng, L. und Xie, J.: "Motion of Magnetically Driven Arcs on Oxidized Electrodes".
 In: Components, Hybrids, and Manufacturing Technology, IEEE Transactions on 5.1 (1982), S. 86–89. ISSN: 0148-6411. DOI: 10.1109/TCHMT.1982.1135942.
- [166] Cheng, L. und Zhao, P.: "Influence of Electrode Surface State and Electrode Thermal Parameters on the Motion of Magnetically Driven Arcs". In: Components, Hybrids, and Manufacturing Technology, IEEE Transactions on 10.4 (1987), S. 662–665. ISSN: 0148-6411. DOI: 10.1109/TCHMT.1987.1134790.

- [167] R. Michal: "Fast Arc Running On Various Electrode Materials". In: Components, Hybrids, and Manufacturing Technology, IEEE Transactions on 5.1 (1982), S. 32–37. ISSN: 0148-6411. DOI: 10.1109/TCHMT.1982.1135950.
- [168] Mützel, T., Braumann, P. und Niederreuther, R.: "Neue Ergebnisse zur Interaktion von Kontaktwerkstoff, Schaltgerät und Last beim Übertemperaturverhalten von Schützen".
 In: Kontaktverhalten und Schalten - 20. Fachtagung Albert-Keil-Kontaktseminar. 2009, S. 177–185.
- [169] Drouet, M.: "Anode spots and cathodic plasma flow in a vacuum arc". In: Journal of Physics D: Applied Physics 14.12 (1981), S. L211.
- [170] Sul, Y.-T. u. a.: "Characteristics of the surface oxides on turned and electrochemically oxidized pure titanium implants up to dielectric breakdown:: the oxide thickness, micropore configurations, surface roughness, crystal structure and chemical composition". In: *Biomaterials* 23.2 (2002), S. 491–501. DOI: 10.1016/S0142-9612(01)00131-4.
- [171] Brunette, D. M. u. a.: Titanium in Medicine: Material Science, Surface Science, Engineering, Biological Responses and Medical Applications. Springer Verlag, 2001. ISBN: 3540669361.
- [172] Crichton, I. M. und McGeough, J. A.: "Studies of the discharge mechanisms in electrochemical arc machining". In: *Journal of Applied Electrochemistry* 15.1 (Jan. 1985), S. 113–119. ISSN: 0021-891X. DOI: 10.1007/BF00617748.
- [173] Atkins, P. und De Paula, J.: *Physikalische Chemie*. Wiley VCH Verlag, 2006.

A. Grundlagen zur elektrochemischen Metallabscheidung

Betrachtet wird eine metallische Elektrode in einer passenden Elektrolytlösung. Unter bestimmten Voraussetzungen kommt es zu einer spontanen, anodischen Metallauflösung. Dabei lösen sich Metallatome aus dem Gitter und bewegen sich als positiv geladene Ionen in das Elektrolyt. Durch diesen Vorgang ensteht eine negative Ladung auf der Oberfläche der Elektrode, während in unmittelbarer Umgebung der Elektrode sich eine positive Ladung aufbaut. Durch den negativen Ladungsüberschuss an der Elektrode wird eine elektrostatische Anziehungskraft auf die positiv geladenen Ionen ausgeübt und diese Entladen sich wieder auf der Elektrode (kathodische Abscheidung). Dadurch ensteht ein dynamisches Gleichgewicht [68].

$$Me \rightleftharpoons Me^{z+} + ze^-$$
 (A.1)

Diese Zone wird als elektrolytische Doppelschicht (EDS) bezeichnet. Die daraus resultierende Potentialdifferenz Δ_{φ} wird auch Gleichgewichtspotential ($\epsilon_{Me/Me^{z+}}$) genannt

$$\Delta_{\varphi} = \epsilon_{Me/Me^{z+}} \tag{A.2}$$

Durch die Einstellung eines dynamischen Gleichgewichtes, ist kein Nettostrom messbar, da die anodische Stromdichte i_a und die kathodische Stromdichte i_k betragsmäßig gleich sind. Daraus lässt sich die Austauschstromdichte i_0 definieren, die ein Maß für die Geschwindigkeit der ablaufenden Prozesse ist. Im Gleichgewichtsfall gilt:

$$i^0 = |i_a| = |i_k|$$
 (A.3)

Das Gleichgewicht kann durch Anlegen einer externen Stromquelle entweder in Richtung der anodischen Auflösung oder in die Richtung der kathodische Abscheidung verschoben werden [68]. Daraus resultiert eine Abweichung vom Gleichgewichtspotential um den Betrag der äußeren elektrischen Spannung ϵ . Diese Abweichung wird als Überspannung η definiert.

$$\eta = \left| \epsilon - \epsilon_{Me/Me^{z+}} \right| \tag{A.4}$$

Die Stromdichten lassen sich mathematisch als Exponentialfunktionen beschreiben (TAFEL-Gleichungen):

$$i_a = i^0 \cdot e^{\frac{izF}{RT}\eta_D}$$

$$i_k = -i^0 \cdot e^{\frac{-(1-\iota)zF}{RT}\eta_D}$$
(A.5)

 F_F entpricht der Faraday-Konstante, R ist die universelle Gaskonstante, z ist die Anzahl der beteiligten Ladungsträger, ι der Lafungsdurchtrittsfaktor und η_D ist die Durchtrittsüberspannung. Die Durchtrittsüberspannung ist definiert als die Spannung, die nötig ist um die eingangs erwähnte elektrolytische Doppelschicht zu überwinden.

Aufgrund der unterschiedlichen Stromeinbringungen kann innerhalb der elektrochemischen Metallabscheidung zwischen dem Gleichstrom- oder dem Pulsstromverfahren unterschieden werden.

Gleichstromverfahren

Durch eine anliegende, konstante Gleichspannung fließen Elektronen von der Anode zur Kathode, wobei die Anode sich auflöst (lösliche Anode). Durch das anliegende, elektrische Feld bewegen sich die Anionen zur Anode und die Kationen zur Kathode.

Um das vorliegende Gesamtsystem zu beschreiben, werden vor allem die Größen Austauschstromdichte, Ladungsdurchtrittsfaktor und das Gleichgewichtspotential benötigt. Diese Größen können experimentell über einen Tafelplot ermittelt werden. Hierfür wird das Potential ab einem festgelegten Wert gesteigert und die logarithmische Stromdichte lg |i| gemessen. Diese Auftragung folgt dabei der Summe der anodischen und kathodischen Stromdichten (Butler-Volmer-Gleichung A.5). Einzelheiten hierzu können in [68, 173] nachgelesen werden.

Pulsstromverfahren

Wird ein zeitlich veränderlicher Gleichstrom angelegt, so kommt man zum Pulsstromverfahren. Hier existieren zwei unterschiedliche Pulsformen:

- unipolare Strompulse (konstante Strompulse)
- bipolare Strompulse (periodisch wechselnde Pulse)

Die abzuscheidende Schicht wird während des kathodischen Pulses (Vorwärts-Puls) auf der Kathode abgeschieden. Während sie bei dem anodischen Puls (Umkehr-Strompuls) teilweise wieder abgetragen wird. Daraus folgt eine große Variabiliät in der Struktur einer Pulsform, die im Wesentlichen durch die Parameter kathodische Pulszeit t_k , anodische Pulszeit t_a , Pausezeit t_p und die Pulsstromdichten i_a bzw. i_k festgelegt wird. Um die Vergleichbarkeit der Stromdichte in Bezug auf das Gleichstromverfahren zu gewährleisten, wird eine mittlere Stromdichte definiert:

$$i_m = \frac{i_k t_k - i_a t_a}{t_k + t_p + t_a} \tag{A.6}$$

Abbildung A.1 zeigt den zeitliche Verlauf einer unipolaren Pulsform in Verbindung mit den Konzentrationen der Metallionen $c_{Me^{z+}}$ und der Reduktionsprodukte c_R . Die Indizes I und II beschreiben unterschiedliche Zeitpunkte der Betrachtung, während der Index E den Gleichgewichtzustand charakterisiert [68].



Abbildung A.1.: Darstellung des zeitlichen Verlaufs der Konzentration der Metallionen $(c_{Me^{z+}})$ und der Reduktionsprodukte (c_R) während der Metallabscheidung mit Pulsstrom. Zur Verdeutlichung wurde die Pulsform (I_k) dem Diagramm überlagert. Entnommen aus [68].

Während des kathodischen Pulses scheiden sich die Metallionen $c_{Me^{z+}}$ an der Kathode ab. Aus diesem Grund nimmt auch deren Konzentration ab, während die Konzentration der Reduktionsprodukte c_R zunimmt. Dieser Vorgang wiederholt sich, bis ab einem gewissen Zeitpunkt sich eine Gleichgewichtskonzentration (Index E) eingestellt hat [68]. Der große Vorteil dieses Verfahrens liegt unter anderem in der gleichmäßigeren Abscheidung bei komplexen Strukturen (z.B. Via's auf der Leiterplatte) und in der höheren Reinheit der Kupferschicht [68].

B. Berechnung des Gasvolumens aus einem Feststoff

Für die Berechnung des Volumens, welches der Sauerstoff als Gas bei vollständiger Zersetzung des Zinnoxids einnimmt, wird idealerweise ein kugelförmiges Oxid angenommen. Darüber hinaus sind folgende Angaben und Formeln nötig:

- Partikelradius r = 0,35 μm
- Molvolumen $V_m = 22 l/mol$
- Dichte $SnO_2 = 6,95 \ g/cm^3$
- Molare Masse $SnO_2 = 150, 71 \ g/mol$

Zur Berechnung des Volumens wird eine ideale Kugelform des Partikels angenommen. Somit ergibt sich das Volumen zu:

$$V(SnO_2) = 4/3 \cdot \pi \cdot r \ \mu m^3 = 4/3 \cdot \pi \cdot 0,35 \ \mu m^3 = 0,179 \ \mu m^3$$
(B.1)

Daraus kann die Masse des Zinnoxids m (SnO₂) über die Dichte ermittelt werden.

$$m (SnO_2) = \delta 6,95 \ g/cm^3 \cdot 0,179 \ \mu m^3 = 6,95 \ g/cm^3 \cdot 0,179 \cdot 10^{-12} \ cm^3 = 1,244 \cdot 10^{-12} \ g \quad (B.2)$$

Im Anschluss muss der Stoffmengenanteil des Sauerstoffs berechnet werden. Dazu betrachtet man das Stoffmengenverhältnis n zwischen SnO_2 und O_2 :

$$SnO_2 \rightleftharpoons Sn + O_2$$
 (B.3)

$$\implies n (SnO_2) : n (O_2) = 1 : 1 \tag{B.4}$$

Da die Stoffmengen identisch sind, benötigt man die Stoffmenge des Zinnoxids:

$$n (SnO_2) = \frac{m (SnO_2)}{M (SnO_2)} = \frac{1,244 \cdot 10^{-12} \ g \cdot mol}{150,71 \ g} = 8,25 \cdot 10^{-15} \ mol \tag{B.5}$$

Somit ergibt sich das Volumen, welches durch den Sauerstoff eingenommen wird zu:

$$V(O_2) = n(O_2) \cdot V_m = n(SnO_2) \cdot V_m = 8,25 \cdot 10^{-15} \ mol \cdot 22,4 \ l/mol = 1,85 \cdot 10^{-13} \ l \quad (B.6)$$

Rechnet man dieses Ergebnis in Kubik
mikrometer um ergibt sich ein Volumen von 185 $\mu m^3.$