



(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
31.01.2024 Patentblatt 2024/05

(51) Internationale Patentklassifikation (IPC):
H01T 13/20 (2006.01) **H01T 13/32** (2006.01)
H01T 13/39 (2006.01) **H01T 21/02** (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **23182276.8**

(52) Gemeinsame Patentklassifikation (CPC):
H01T 13/20; H01T 13/32; H01T 13/39; H01T 21/02

(22) Anmeldetag: **22.07.2022**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR
Benannte Erstreckungsstaaten:
BA ME
Benannte Validierungsstaaten:
KH MA MD TN

- **Sörensen, Per**
63450 Hanau (DE)
- **Herzog, Andreas**
63450 Hanau (DE)
- **Hellenkamp, Silvia**
63450 Hanau (DE)

(62) Dokumentnummer(n) der früheren Anmeldung(en) nach Art. 76 EPÜ:
22186378.0 / 4 311 047

(74) Vertreter: **Heraeus IP**
Heraeus Business Solutions GmbH
Intellectual Property
Heraeusstraße 12-14
63450 Hanau (DE)

(71) Anmelder: **Heraeus Deutschland GmbH & Co. KG**
63450 Hanau (DE)

Bemerkungen:

Diese Anmeldung ist am 29.06.2023 als
Teilanmeldung zu der unter INID-Code 62 erwähnten
Anmeldung eingereicht worden.

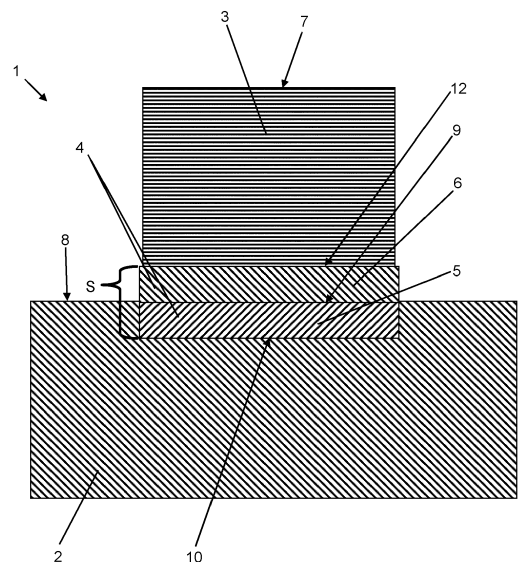
(72) Erfinder:
• **Humm, Stephan**
63450 Hanau (DE)

(54) **ZÜNDKERZENELEKTRODE MIT ADDITIV GEFERTIGTER PLATINGRUPPENMETALLSPITZE**

(57) Die Erfindung betrifft eine Zündkerzenelektrode (1) aufweisend einen Elektrodengrundkörper (2) und eine schichtweise additiv gefertigte Elektroden Spitze (3) enthaltend ein Platingruppenmetall, wobei die Zündkerzenelektrode (1) eine Verbindungszone (4) aufweist, die durch Schmelzen und Erstarren entsteht, wobei die Verbindungszone (4) eine Stärke (S) von maximal 400 µm aufweist und wobei die Verbindungszone (4) sowie der Elektrodengrundkörper (2) und die Elektroden spitze (3) außerhalb der Verbindungszone (4) zumindest eines der Erfordernisse A, B und C erfüllen:

A) in der Verbindungszone (4) zumindest 1 Atom% Nickel und zumindest 1 Atom% Platingruppenmetall und außerhalb weniger Nickel oder weniger Platingruppenmetall;
B) in der Verbindungszone (4) höhere Gesamtrisslänge pro µm² von Rissen als außerhalb der Verbindungszone; und
C) in der Verbindungszone (4) größerer mittlerer Porendurchmesser als außerhalb der Verbindungszone.

Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung einer Zündkerzenelektrode (1), eine Zündkerzenelektrode (1) hergestellt mit einem solchen Verfahren, eine Zündkerze aufweisend eine Zündkerzenelektrode (1) und ein Verfahren zur Herstellung einer Zündkerze.



Figur 1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft eine Zündkerzenelektrode aufweisend einen Elektrodengrundkörper aus Nickel oder einer Nickel-Basislegierung und eine Elektroden-
spitze, wobei die Elektroden-
spitze zumindest an einer
von dem Elektrodengrundkörper wegweisenden distalen
Seite aus einem Platingruppenmetall oder aus einer Pla-
tingruppenmetall-Basislegierung besteht.

[0002] Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur
Herstellung zur Herstellung einer Zündkerzenelektrode,
bei dem ein Elektrodengrundkörper aus einer Nickel-Ba-
sislegierung bereitgestellt wird, eine Zündkerzenelektro-
de hergestellt mit einem solchen Verfahren, eine Zünd-
kerze aufweisend eine solche Zündkerzenelektrode und
ein Verfahren zur Herstellung einer Zündkerze.

[0003] Bisher werden Zündkerzenelektroden meist
aus zwei metallischen Materialien hergestellt, indem eine
konventionell hergestellte Edelmetall-Ronde aus bei-
spielsweise IrRh₂,5Zr oder aus IrRh als Elektroden-
spitze auf einen Elektrodengrundkörper aus einem kosten-
günstigeren metallischen Material wie Nickel oder einer
Nickel-Basislegierung oder einem anderen NichtEdel-
metall geschweißt wird. Derartige Zündkerzenelektro-
den und Verfahren zu deren Herstellung sind beispiels-
weise aus der WO 00/013274 A1, der US 2020/0321756
A1, der EP 2133968 B1, der EP 3378593 A1, der JP
4392130 B2 und der DE 10 2019 203 431 A1 bekannt.
Die dabei erzeugte Schweißnaht zwischen der Elektro-
den-
spitze und dem Elektrodengrundkörper hat die Nach-
teile, dass eine ungleichmäßige Fügezone hinsichtlich
Dicke und Homogenität entsteht, dass nur definierte und
gleichmäßige Geometrien wie z.B. Zylinder als geomet-
rische Form für die Zündkerzenelektrode möglich sind
und dass je nach dem angewendeten Schweißverfahren
nur eine außen am Rand umlaufende Schweißnaht er-
zeugt wird, so dass die Anbindung nur am Rand der
Oberfläche des Elektrodengrundkörpers erfolgt (siehe
Figur 8). Dadurch ist der Übergang zwischen der Elek-
troden-
spitze und dem Elektrodengrundkörper ge-
schwächt, wodurch die Haltbarkeit (die Standzeit) und
die mechanische Stabilität der Zündkerzenelektrode be-
einträchtigt wird. Die gleiche Problematik ergibt sich bei
der aus zwei metallischen Materialien gesinterten Elek-
troden-
spitze nach der US 2017/0085061 A1, die nach
deren Herstellung ebenfalls auf einen Elektrodengrund-
körper geschweißt wird.

[0004] Weitere Nachteile der aus dem Stand der Tech-
nik bekannten Verfahren und Zündkerzenelektroden
sind darin zu sehen, dass ein teurer Herstellprozess der
Edelmetall-Ronden, nämlich Walzen eins Blechs auf
Wunschdicke und Erodieren oder alternativ Drahtferti-
gung und Ablängen, die Fertigung der Elektroden-
spitze kostenaufwendig macht.

[0005] Zudem werden lange Fertigungsprozesse be-
nötigt, weil bei der Herstellung der Elektroden-
spitze vom Barren oder vom Blech gearbeitet werden muss.
Des Weiteren kann nur eine Herstellung plastisch formbarer

Edelmetall-Legierungen erfolgen. Auch ergibt sich ein
Edelmetallverlust durch Sägen des Edelmetall-Rohlings
vor dem Aufschweißen und die Bindung von Edelmetall-
Kapital durch Bearbeitungsverluste und anschließendes
Recycling ist ebenfalls erheblich.

[0006] Zudem sind die Möglichkeiten zum Ausformen
der Elektroden-
spitze begrenzt.

[0007] Aus der WO 2019/025795 A1 und der US
2006/028106 A1 sind Verfahren zur Herstellung einer
Zündkerzenelektrode mit einem additiven Verfahren
("Additive Manufacturing" - AM) wie 3D-Druck bekannt.
Dabei wird eine Elektroden-
spitze schichtweise aus ei-
nem Edelmetall auf einen Elektrodengrundkörper aufge-
baut beziehungsweise gefertigt. Auf diese Weise soll und
kann erreicht werden, dass auch komplexere Geometri-
en als Elektroden-
spitzen auf dem Elektrodengrundkör-
per gefertigt werden können. Allerdings lassen sich Edel-
metalle für Zündkerzenanwendungen nicht ausreichend
sicher mit Nickel-Basislegierungen wie Inconel® durch
additive Herstellungsverfahren verbinden. Bei einem
normalen 3D-Druck-Prozess wird die erste Schicht Pul-
ver mit einer hohen Volumenenergie belichtet. Diese be-
nötigt man um das Edelmetall aufzuschmelzen und einen
dichten Körper in der Verbindungszone herzustellen.
Nachteilig ist hieran, dass derartig gefertigte Zündkerze-
nelektroden keine gute beziehungsweise gegenüber ge-
schweißten Edelmetall-Elektroden-
spitzen sogar redu-
zierte und also verschlechterte Haltbarkeit und Standzeit
aufweisen. Die Verbindung zwischen dem Elektroden-
grundkörper und der Elektroden-
spitze stellt also noch
immer eine Schwachstelle dar. Es wurde im Rahmen der
vorliegenden Erfindung gefunden, dass bei den additiven
Verfahren zum Aufbringen der Elektroden-
spitze auf dem Elektrodengrundkörper, bei denen das Material der Elek-
troden-
spitze auf den Elektrodengrundkörper mit Strah-
lung aufgeschmolzen wird, aufgrund thermischer Span-
nungen durch das Aufschmelzen und wieder Erstarren
Risse im Bereich einer Verbindungszone, die den Über-
gang von dem Elektrodengrundkörper zur Elektroden-
spitze bildet, entstehen und so die Verbindungszone ge-
schwächt ist. Zudem können in der Verbindungszone Po-
ren entstehen, die die Verbindungszone zusätzlich
schwächen. Es wurde im Rahmen der vorliegenden Er-
findung des Weiteren gefunden, dass die Poren durch
eine Verdampfung des Materials, insbesondere durch
Verdampfen von Nickel, entstehen.

[0008] Bei additiven Verfahren wie 3D-Druck von Edel-
metall auf Nickel oder Nickel-Basislegierung treten also
die Probleme auf, dass zum einen teilweise Material aus
dem Elektrodengrundkörper (z.B. Nickel) verdampft und
eine Porosität in der Verbindungszone verursacht und
dass zum anderen sich im Übergangsbereich zwischen
Nickel / Nickel-Basislegierung und dem Edelmetall Span-
nungen aufgrund der unterschiedlichen thermischen
Ausdehnungskoeffizienten bilden. Die Spannung kön-
nen zu Rissen und damit Schwächung der Fügezone füh-
ren.

[0009] Ein Einsatz von mit konventionellen Parame-

tern hergestellter Edelmetall-Elektroden ist aufgrund der Spannung und mangelnder Qualität der Anbindung nicht möglich.

[0010] Die Aufgabe der Erfindung besteht also darin, die Nachteile des Stands der Technik zu überwinden. Insbesondere sollen eine Zündkerzenelektrode und ein Verfahren zur Herstellung einer solchen Zündkerzenelektrode gefunden werden, die beziehungsweise das sich möglichst kostengünstig und variabel realisieren lässt und für eine kostengünstige Massenproduktion tauglich ist, so dass die Zündkerzenelektrode stabil und langlebig ist und dadurch eine hohe und verbesserte Standzeit aufweist.

[0011] Die Aufgaben der Erfindung werden gelöst durch eine Zündkerzenelektrode aufweisend einen Elektrodengrundkörper aus Nickel oder einer Nickel-Basislegierung und eine Elektrodenspitze, wobei die Elektrodenspitze zumindest an einer von dem Elektrodengrundkörper weg weisenden distalen Seite aus einem Platingruppenmetall oder aus einer Platingruppenmetall-Basislegierung besteht, wobei die Elektrodenspitze durch additive Fertigung aus einem Grundmaterial enthaltend zumindest ein Platingruppenmetall mittels Schmelzen und Erstarren schichtweise auf dem Elektrodengrundkörper gefertigt ist, wobei die Zündkerzenelektrode eine Verbindungszone an einem Übergang zwischen dem Elektrodengrundkörper und der Elektrodenspitze aufweist, wobei die Verbindungszone durch das Schmelzen und Erstarren bei der additiven Fertigung entsteht, wobei die Verbindungszone eine Stärke von maximal 400 μm aufweist und wobei die Verbindungszone sowie der Elektrodengrundkörper und die Elektrodenspitze außerhalb der Verbindungszone zumindest eines der Erfordernisse A, B und C erfüllen:

- A) in der Verbindungszone liegt eine Zusammensetzung enthaltend zumindest 1 Atom% Nickel und zumindest 1 Atom% Platingruppenmetall vor und außerhalb der Verbindungszone liegt im Elektrodengrundkörper und in der Elektrodenspitze eine Zusammensetzung enthaltend weniger Nickel als in der Verbindungszone oder enthaltend weniger Platingruppenmetall als in der Verbindungszone vor,
- B) in der Verbindungszone liegt eine höhere Gesamtrisslänge pro μm^2 von Rissen in einem Querschliff der Zündkerzenelektrode vor als außerhalb der Verbindungszone im Elektrodengrundkörper und in der Elektrodenspitze, und
- C) in der Verbindungszone liegt ein größerer mittlerer Porendurchmesser vor als außerhalb der Verbindungszone im Elektrodengrundkörper und in der Elektrodenspitze.

[0012] Die Erfindung betrifft zusammengefasst eine Zündkerzenelektrode aufweisend einen Elektrodengrundkörper und eine schichtweise additiv gefertigte Elektrodenspitze enthaltend ein Platingruppenmetall, wobei die Zündkerzenelektrode eine Verbindungszone

aufweist, die durch Schmelzen und Erstarren entsteht, wobei die Verbindungszone eine Stärke von maximal 400 μm aufweist und wobei die Verbindungszone und der Elektrodengrundkörper und die Elektrodenspitze außerhalb der Verbindungszone zumindest eines der Erfordernisse A, B und C erfüllen:

- A) in der Verbindungszone zumindest 1 Atom% Nickel und zumindest 1 Atom% Platingruppenmetall und außerhalb weniger Nickel oder weniger Platingruppenmetall;
- B) in der Verbindungszone höhere Gesamtrisslänge pro μm^2 von Rissen als außerhalb der Verbindungszone; und
- C) in der Verbindungszone größerer mittlerer Porendurchmesser als außerhalb der Verbindungszone.

[0013] Die Gesamtrisslänge kann bevorzugt mit einem bildgebenden Verfahren bestimmt werden, beziehungsweise bestimmt sein. Bei der Bestimmung der Gesamtrisslänge muss bei der Präparation des Querschliffs darauf geachtet werden, dass keine Risse durch die Präparation entstehen. Bevorzugt kann die Gesamtrisslänge in einem optisch polierten Querschliff der Zündkerzenelektrode bestimmt werden.

[0014] Unter einem optisch polierten Querschliff wird ein ebener axialer Querschnitt der Zündkerzenelektrode verstanden, der mit einer Politur endgeschliffen wird, deren Körnung kleiner ist als die Wellenlänge des sichtbaren Lichts, bevorzugt mit einer Körnung von maximal 200 μm , so dass bei der Endpolitur Riefen mit einer Tiefe und mit einer Breite von maximal 200 nm entstehen. Der Querschnitt enthält eine Achse, die parallel zur schichtweisen 3D-Aufbauichtung der additiven Fertigung der Elektrodenspitze verläuft. Der Querschnitt beziehungsweise die Querschnittsfläche der Zündkerzenelektrode erfolgt entlang dieser Achse, wobei diese Achse bevorzugt eine zentrale Symmetrieachse der Zündkerzenelektrode von der Mitte einer proximalen Basis des Elektrodengrundkörpers der Zündkerzenelektrode zu der distalen Spitze der Elektrodenspitze ist, wobei die zentrale Symmetrieachse der Zündkerzenelektrode in der Querschnittsfläche liegt.

[0015] Der mittlere Porendurchmesser kann bevorzugt mit einem bildgebenden Verfahren bestimmt werden, beziehungsweise bestimmt sein, wobei bevorzugt die Porendurchmesser von Poren in einem optisch polierten Querschliff der Zündkerzenelektrode bestimmt werden.

[0016] Der Querschliff kann durch Schleifen oder durch Schneiden und anschließendes Polieren der Zündkerzenelektrode erzeugt werden. Dies gilt sowohl für den Querschliff zur Bestimmung des mittleren Porendurchmessers als auch für den Querschliff zur Bestimmung der Gesamtrisslänge.

[0017] Platingruppenmetalle sind die chemischen Elemente Ruthenium (Ru), Rhodium (Rh) und Palladium (Pd) sowie Osmium (Os), Iridium (Ir) und Platin (Pt). Be-

vorzugte Platingruppenmetalle sind die chemischen Elemente Ru, Rh, Pd, Ir und Pt. Besonders bevorzugte Platingruppenmetalle sind die chemischen Elemente Rh und Ir. Am meisten bevorzugt ist das Platingruppenmetall Iridium und als Platingruppenmetall-Basislegierung eine Iridium-Basislegierung. Iridium und Rhodium weisen als Zündkerzenspitzen eine besonders hohe Langzeitstabilität im Gebrauch auf im Vergleich zu anderen Metallen und sogar auch im Vergleich zu anderem Platingruppenmetallen.

[0018] Das Platingruppenmetall kann selbstverständlich herstellungsbedingte Verunreinigungen enthalten. Das gleiche gilt für das Nickel beziehungsweise die Nickel-Basislegierung.

[0019] Unter einer Nickel-Basislegierung ist eine metallische Legierung mit zumindest 50 Atom% Nickel zu verstehen. Unter einer Platingruppen-Basislegierung ist dementsprechend eine metallische Legierung mit zumindest 50 Atom% von zumindest einem der chemischen Elemente ausgewählt aus der Gruppe, die aus Ruthenium, Rhodium, Palladium, Osmium, Iridium und Platin besteht, zu verstehen. Unter einer Iridium-Basislegierung ist eine metallische Legierung mit zumindest 50 Atom% Iridium zu verstehen.

[0020] In oder an dem Elektrodengrundkörper kann ein Kupferkern angeordnet sein. Der Elektrodengrundkörper kann bevorzugt, bis auf gegebenenfalls den Kupferkern, aus Nickel oder einer Nickel-Basislegierung bestehen.

[0021] Gemäß einer Ausführungsform erfüllen die Verbindungszone sowie der Elektrodengrundkörper und die Elektrodenspitze außerhalb der Verbindungszone die Erfordernisse A und B.

[0022] Gemäß einer anderen Ausführungsform erfüllen die Verbindungszone sowie der Elektrodengrundkörper und die Elektrodenspitze außerhalb der Verbindungszone die Erfordernisse A und C.

[0023] Gemäß einer weiteren Ausführungsform erfüllen die Verbindungszone sowie der Elektrodengrundkörper und die Elektrodenspitze außerhalb der Verbindungszone die Erfordernisse B und C.

[0024] Gemäß einer weiteren Ausführungsform erfüllen die Verbindungszone sowie der Elektrodengrundkörper und die Elektrodenspitze außerhalb der Verbindungszone das Erfordernis A.

[0025] Gemäß einer weiteren Ausführungsform erfüllen die Verbindungszone sowie der Elektrodengrundkörper und die Elektrodenspitze außerhalb der Verbindungszone das Erfordernis B.

[0026] Gemäß noch einer weiteren Ausführungsform erfüllen die Verbindungszone sowie der Elektrodengrundkörper und die Elektrodenspitze außerhalb der Verbindungszone das Erfordernis C.

[0027] Es kann vorgesehen sein, dass in der Verbindungszone eine Zusammensetzung enthaltend zumindest 5 Atom% Nickel und enthaltend zumindest 5 Atom% Platingruppenmetall vorliegt und außerhalb der Verbindungszone im Elektrodengrundkörper und in der Elektrodenspitze weniger Nickel als in der Verbindungszone

oder weniger Platingruppenmetall als in der Verbindungszone enthalten ist, wobei vorzugsweise sich der Gehalt an Nickel und Platingruppenmetall auf eine Mittelung über eine Standardfläche von zumindest 50 μm mal 50 μm eines optisch polierten Querschliffs der Zündkerzenelektrode bezieht und die Verbindungszone in jeder Standardfläche von zumindest 50 μm mal 50 μm eine Mischung von Nickel und Platingruppenmetall in diesem Bereich aufweist, oder

[0028] in der Verbindungszone eine Zusammensetzung enthaltend zumindest 10 Atom% Nickel und enthaltend zumindest 10 Atom% Platingruppenmetall vorliegt und außerhalb der Verbindungszone im Elektrodengrundkörper und in der Elektrodenspitze weniger als 10 Atom% Nickel oder weniger 10 als Atom% Platingruppenmetall enthalten ist, wobei vorzugsweise sich der Gehalt an Nickel und Platingruppenmetall auf die Mittelung über eine Standardfläche von zumindest 50 μm mal 50 μm eines optisch polierten Querschliffs der Zündkerzenelektrode bezieht und die Verbindungszone in jeder Standardfläche von zumindest 50 μm mal 50 μm eine Mischung von Nickel und Platingruppenmetall in diesem Bereich aufweist.

[0029] Hierdurch wird sichergestellt, dass die Verbindungszone durch eine Mischung der chemischen Elemente definiert wird.

[0030] Die genaue Messmethode ist dabei unabhängig von deren Eindringtiefe in die Standardfläche des optisch polierten Querschliffs geeignet. Es kann also beispielsweise eine Energiedispersive Röntgenanalyse (EDX) eine Wellenlängendispersive Röntgenanalyse (WDX) oder auch eine Röntgenfluoreszenz-Analyse angewendet werden, um die chemische Zusammensetzung in dem Querschliff zu bestimmen. Solange immer das gleiche Verfahren als Messmethode verwendet wird, sind die Messungen dadurch in jedem Fall vergleichbar und dadurch geeignet. Zudem ist bei dem geschilderten Herstellungsverfahren nicht zu erwarten, dass in der Ebene des Querschliffs eine andere Zusammensetzung vorhanden ist als im Bulk.

[0031] Ferner kann vorgesehen sein, dass der Elektrodengrundkörper und die Elektrodenspitze über eine Verbindungsfläche miteinander verbunden sind, wobei die Verbindungsfläche innerhalb der Verbindungszone angeordnet ist, wobei die Verbindungszone durch eine erste Grenzfläche im Elektrodengrundkörper und durch eine zweite Grenzfläche in der Elektrodenspitze begrenzt ist, wobei die erste Grenzfläche und die zweite Grenzfläche parallel zu der Verbindungsfläche zwischen dem Elektrodengrundkörper und der Elektrodenspitze liegen, wobei die erste Grenzfläche dadurch definiert ist, dass innerhalb eines Volumens von 1 μm Dicke ausgehend von der ersten Grenzfläche in Richtung der distalen Seite der Elektrodenspitze in dem Elektrodengrundkörper eine Zusammensetzung mit einem Anteil des Platingruppenmetalls oder der Platingruppenmetalle von zumindest 5 Atom% enthalten ist und in jedem Volumenabschnitt von 1 μm Dicke ausgehend von der ersten

Grenzfläche in Richtung weg von der Verbindungsfläche in dem Elektrodengrundkörper eine Zusammensetzung mit einem Anteil des Platingruppenmetalls oder der Platingruppenmetalle von weniger als 5 Atom% enthalten ist und wobei die zweite Grenzfläche dadurch definiert ist, dass innerhalb eines Volumens von 1 μm Dicke ausgehend von der zweiten Grenzfläche in Richtung der Verbindungsfläche in der Elektroden spitze eine Zusammensetzung mit einem Anteil von Nickel von zumindest 5 Atom% enthalten ist und in jedem Volumenabschnitt von 1 μm Dicke ausgehend von der zweiten Grenzfläche in Richtung weg von der Verbindungsfläche in der Elektroden spitze eine Zusammensetzung mit einem Anteil von Nickel von weniger als 5 Atom% enthalten ist, wobei die Stärke der Verbindungszone der Abstand der ersten Grenzfläche von der zweiten Grenzfläche ist.

[0032] Hierdurch wird eine besonders leicht nachvollziehbare und auf einfache Weise messbare Stärke der Verbindungszone gewährleistet.

[0033] Bevorzugt kann die Verbindungsfläche eine Teilfläche der ursprünglichen Oberfläche des Elektroden grundkörpers vor dem additiven Aufbringen (Fertigen) der Elektroden spitze auf dieser Oberfläche des Elektroden grundkörpers sein.

[0034] Bevorzugt kann die Verbindungsfläche eine ebene Fläche sein, die im Mittel eine möglichst gute Näherung an die mikroskopisch gesehen möglicherweise unebene Grenzfläche zwischen dem Elektroden grundkörper und der Elektroden spitze bildet. Die Lage der ebenen Verbindungsfläche kann beispielsweise durch Regression bestimmt werden. Auf die genaue Lage der Verbindungsfläche kommt es aber nicht an. Es ist ausreichend, die Lage der Verbindungsfläche auch sehr grob zu schätzen, da die erste Grenzfläche und die zweite Grenzfläche im Rahmen der Genauigkeit von 1 μm unabhängig von der exakten Positionierung der Verbindungsfläche bestimmt werden.

[0035] Der Gehalt von Nickel und der Gehalt von Platingruppenmetall kann mittels Energiedispersiver Röntgenanalyse (EDX) oder mittels Wellenlängendispersiver Röntgenanalyse (WDX) mit Hilfe eines Elektronenmikroskops oder auch mit Röntgenfluoreszenz bestimmt werden. Weitere mögliche Analysemethoden sind dem Fachmann bekannt.

[0036] Des Weiteren kann vorgesehen sein, dass der Elektroden grundkörper und die Elektroden spitze über eine Verbindungsfläche miteinander verbunden sind, wobei die Verbindungsfläche innerhalb der Verbindungszone angeordnet ist, wobei die Stärke der Verbindungszone mit Hilfe einer Röntgenanalyse zur Bestimmung eines Gehalts von Platingruppenmetall oder eines Gehalts von Nickel mit einem Raster-Elektronen-Mikroskop (REM) oder mittels Röntgenfluoreszenz bestimmt wird, wobei hierzu ein polierter, parallel zur 3D-Aufbau richtung verlaufender Querschliff durch die Zündkerzenelektrode analysiert wird, wobei eine erste Grenzlinie im Querschliff des Elektroden grundkörpers und eine zweite Grenzlinie im Querschliff der Elektroden spitze verläuft und wobei

die Verbindungsfläche im Querschliff der Zündkerzenelektrode eine Verbindungslinie bildet, wobei die erste Grenzlinie und die zweite Grenzlinie parallel zu der Verbindungslinie im Querschliff zwischen dem Elektroden grundkörper und der Elektroden spitze angeordnet sind, wobei die erste Grenzlinie dadurch definiert ist, dass innerhalb eines Abstands von 1 μm Dicke ausgehend von der ersten Grenzlinie in Richtung der distalen Seite der Elektroden spitze in dem Elektroden grundkörper eine Zusammensetzung mit einem Anteil des Platingruppenmetalls oder der Platingruppenmetalle von zumindest 5 Atom% enthalten ist und in jedem Flächenabschnitt von 1 μm Abstand ausgehend von der ersten Grenzlinie in Richtung weg von der Verbindungslinie in dem Elektroden grundkörper eine Zusammensetzung mit einem Anteil des Platingruppenmetalls oder der Platingruppenmetalle von weniger als 5 Atom% enthalten ist, und wobei die zweite Grenzlinie dadurch definiert ist, dass innerhalb eines Abstands von 1 μm Dicke ausgehend von der zweiten Grenzlinie in Richtung der Verbindungslinie in der Elektroden spitze eine Zusammensetzung mit einem Anteil von Nickel von zumindest 5 Atom% enthalten ist und in jedem Flächenabschnitt von 1 μm Abstand ausgehend von der zweiten Grenzfläche in Richtung weg von der Verbindungslinie in der Elektroden spitze eine Zusammensetzung mit einem Anteil von Nickel von weniger als 5 Atom% enthalten ist, wobei die Stärke der Verbindungszone der Abstand der ersten Grenzlinie von der zweiten Grenzlinie ist.

[0037] Hierdurch wird eine besonders leicht nachvollziehbare und auf einfache Weise mittels REM messbare Stärke der Verbindungszone gewährleistet.

[0038] Es kann dabei vorgesehen sein, dass eine Längsachse der Elektroden spitze in der Ebene des Querschliffs liegt, wobei die Längsachse durch den Schwerpunkt der Elektroden spitze und durch den geometrischen Mittelpunkt der Verbindungsfläche verläuft.

[0039] Die Stärke der Verbindungszone kann auch als Dicke der Verbindungszone bezeichnet werden. Der Begriff Dicke wurde vorliegenden jedoch vermieden, um die Stärke der Verbindungszone von der Dicke der Grenzfläche zu unterscheiden.

[0040] Das Rasterelektronenmikroskop (REM) kann vorzugsweise ein Zeiss Ultra 55 Gemini REM sein, das mit einer Feldemissionskathode und einer Beschleunigungsspannung von 20 kV betrieben wird. Als Detektor für die EDX-Messungen kann hierbei ein Oxford-Analysengerät "AZtec" verwendet werden.

[0041] Die Messung erfolgt bevorzugt integral über die genannte Fläche mit 1 μm Dicke oder integral in Abschnitten von Flächen mit einer Kantenlänge von 1 μm , wobei aus den Abschnitten der Gehalt an Platingruppenmetall oder Platingruppenmetallen oder Nickel durch Mittelwertbildung bestimmt wird.

[0042] Der Querschliff wird vorzugsweise mit einem Schleifpapier mit einer Körnung von kleiner 100 μm poliert und mit einer Diamantpaste bis auf 3 μm endpoliert.

[0043] Als Messverfahren kann bevorzugt eine Wel-

lenlängendispersive Röntgenanalyse (WDX) oder eine Röntgenfluoreszenz-Analyse oder eine Energiedispersive Röntgenanalyse (EDX) verwendet werden, besonders bevorzugt ein Oxford-Analysegerät "AZtec" als EDX verwendet werden.

[0044] Bevorzugt liegt die Verbindungslinie in der Ebene der ursprünglichen Oberfläche des Elektrodengrundkörpers vor dem additiven Aufbringen der Elektroden spitze.

[0045] Bevorzugt kann die Verbindungslinie eine gerade Verbindungslinie sein, die im Mittel eine möglichst gute Näherung an die mikroskopisch gesehen unebene Grenzlinie zwischen dem Elektrodengrundkörper und der Elektroden spitze bildet. Rechnerisch kann die gerade Verbindungslinie beispielsweise mit Hilfe einer linearen Regression bestimmt werden, zum Beispiel indem die gerade Verbindungslinie ausgewählt wird, bei der die Summe der Quadrate der von der Linie abweichenden Punkte der unebenen Grenzlinie am kleinsten ist. Die erste Grenzlinie ist bevorzugt ebenfalls eine gerade erste Grenzlinie und die zweite Grenzlinie ist bevorzugt ebenfalls eine gerade zweite Grenzlinie.

[0046] Die Grenzlinie kann aber auch einfach eine gerade Grenzlinie zwischen zwei Eckpunkten des Querschliffs sein, wobei in jedem Eckpunkt die Elektroden spitze, der Elektroden grundkörper und die äußere Begrenzung (d.h. zur Umgebung der Zündkerzenelektrode) aufeinandertreffen. Es kann auch vorgesehen sein, dass die Elektroden spitze nur einen Teilbereich einer ebenen Oberfläche des Elektroden grundkörpers abdeckt, wobei bevorzugt dieser Teilbereich eine Verbindungsfläche zwischen der Elektroden spitze und dem Elektroden grundkörper bildet. Hierdurch kann eine stabile Verbindung der Elektroden spitze zum Elektroden grundkörper erreicht werden.

[0047] Gemäß einer Weiterbildung kann vorgesehen sein, dass die Verbindungszone eine Stärke von maximal 350 μm aufweist, bevorzugt eine Stärke von maximal 300 μm aufweist, besonders bevorzugt eine Stärke von maximal 250 μm aufweist.

[0048] Hierdurch wird eine langlebigere und stabilere Zündkerzenelektrode bereitgestellt.

[0049] Je kleiner die Verbindungszone ist, desto stabiler und langlebiger ist die Zündkerzenelektrode.

[0050] Bevorzugt kann auch vorgesehen sein, dass die Verbindungszone eine Stärke von minimal 50 μm aufweist, bevorzugt eine Stärke von minimal 100 μm aufweist, besonders bevorzugt eine Stärke von minimal 150 μm aufweist.

[0051] Bei additiven Fertigungsverfahren lassen sich Verbindungs zonen mit noch kleinerer Stärke nur sehr aufwendig herstellen, so dass die genannten Mindest stärken eine kostengünstige Herstellung der Zündkerzenelektrode sicherstellen.

[0052] Des Weiteren kann vorgesehen sein, dass die Verbindungszone eine Stärke von minimal 50 μm und maximal 350 μm aufweist, bevorzugt eine Stärke von minimal 100 μm und maximal 300 μm aufweist, beson-

ders bevorzugt eine Stärke von minimal 150 μm und maximal 250 μm aufweist. Auch kann vorgesehen sein, dass die Verbindungszone eine Stärke von minimal 50 μm und maximal 350 μm aufweist, bevorzugt eine Stärke von minimal 50 μm und maximal 300 μm aufweist, besonders bevorzugt eine Stärke von minimal 50 μm und maximal 250 μm aufweist. Gemäß einer bevorzugten Weiterbildung kann vorgesehen sein, dass nur in der Verbindungszone eine Gesamtrisslänge pro μm^2 von Rissen in einem optisch polierten Querschliff der Zündkerzenelektrode messbar ist und außerhalb der Verbindungszone im Elektroden grundkörper und in der Elektroden spitze keine Risse zur Bestimmung der Gesamtrisslänge pro μm^2 in dem optisch polierten Querschliff der Zündkerzenelektrode messbar sind oder die Verbindungszone eine höhere Gesamtrisslänge pro μm^2 von Rissen in einem optisch polierten Querschliff der Zündkerzenelektrode aufweist im Vergleich zur Elektroden spitze und zum Elektroden grundkörper außerhalb der Verbindungszone, wobei bevorzugt die Gesamtrisslänge pro μm^2 von Rissen des optisch polierten Querschliffs in der Verbindungszone zumindest 50% höher ist als die durchschnittliche Gesamtrisslänge pro μm^2 eines optisch polierten Querschliffs der Elektroden spitze in einem Abstand von mehr als 10 μm zur Verbindungszone, besonders bevorzugt die Gesamtrisslänge pro μm^2 von Rissen des optisch polierten Querschliffs in der Verbindungszone zumindest doppelt so hoch ist wie die durchschnittliche Gesamtrisslänge pro μm^2 eines optisch polierten Querschliffs in der Elektroden spitze in einem Abstand von mehr als 10 μm zur Verbindungszone.

[0053] Durch eine dünne Verbindungszone (Stärke weniger als 400 μm), in der eine erhöhte Gesamtrisslänge pro μm^2 vorliegt, kann eine stabilere und langlebigere Zündkerzenelektrode bereitgestellt werden im Vergleich zu einer Zündkerzenelektrode mit einer dickeren Verbindungszone.

[0054] Die Gesamtrisslänge pro μm^2 ist definiert als die Summe aller in einer Standardfläche (beispielsweise in einem Quadrat mit einer Kantenlänge von 1 μm) mit einem definierten und standardisierten Verfahren gemessenen Längen von Rissen bezogen auf die Fläche der Standardfläche. Die Längen der Risse können beispielsweise Lichtmikroskopisch oder auch Elektronenmikroskopisch an dem optisch polierten Querschliff bestimmt werden. Auf die genaue Art und Weise der Längenbestimmung kommt es dabei nicht an, da für die Bestimmung der Verbindungszone nur eine relative Gesamtrisslänge pro μm^2 verwendet wird - nämlich die Gesamtrisslänge pro μm^2 innerhalb der Verbindungszone im Vergleich zur Gesamtrisslänge pro μm^2 außerhalb der Verbindungszone im Elektroden grundkörper und in der Elektroden spitze. Es muss also lediglich für die Bestimmung der Gesamtrisslänge pro μm^2 in der Verbindungszone und in der Elektroden spitze und in dem Elektroden grundkörper immer das gleiche Messverfahren (gegebenenfalls mit der gleichen Probenvorbereitung für den optisch polierten Querschliff) verwendet werden.

[0055] Bei der Bestimmung der Gesamtrisslänge pro μm^2 sollte vorzugsweise innerhalb der Verbindungszone zumindest eine Gesamtrisslänge pro μm^2 von zumindest 1 $\mu\text{m}/\mu\text{m}^2$ messbar sein. Dann kann das Messverfahren als zur Bestimmung der Gesamtrisslänge pro μm^2 besonders gut geeignet angesehen werden. Beispielsweise kann hierzu ein optisch polierter Querschliff oder ein optisch polierter Querschnitt mit einem Auflichtmikroskop (beispielsweise des Typs Leica, DM6000M) bei einer Vergrößerung zwischen 50 und 500 mit einer Kamera aufgenommen werden, bevorzugt bei einer Vergrößerung von 200 aufgenommen und anschließend mit einer Bildanalyse-Software ausgewertet werden. Eine optisch polierte Oberfläche weist von dem Poliermittel verursachte Riefen mit einer Breite von weniger als 200 nm auf, die grundsätzlich von Rissen unterscheidbar sind. Die Risslänge eines Risses kann beispielsweise durch eine entsprechende Gefügeanalyse rechnerisch bestimmt werden, zum Beispiel durch die Länge eines Polygonzugs entlang einer dunklen Linie in dem Lichtmikroskopisch aufgenommenem Bild. Bei der Auswertung kann beispielsweise die Software von Imagic "Imagic IMS" verwendet werden.

[0056] Dabei kann vorgesehen sein, dass die Gesamtrisslänge pro μm^2 durch eine Analyse und Summierung der Risslängen von Rissen auf Bildern von optisch polierten Querschliffen mit einem Lichtmikroskop oder mit einem Raster-Elektronen-Mikroskop (REM) erfolgt.

[0057] Hierdurch ist der Wert der Gesamtrisslänge pro μm^2 besonders gut standardisierbar.

[0058] Ferner kann vorgesehen sein, dass die Gesamtrisslänge pro μm^2 in der Verbindungszone maximal 0,1 $\mu\text{m}/\mu\text{m}^2$ beträgt, bevorzugt maximal 0,05 $\mu\text{m}/\mu\text{m}^2$ beträgt, besonders bevorzugt maximal 0,02 $\mu\text{m}/\mu\text{m}^2$ beträgt.

[0059] Eine geringe Gesamtrisslänge pro μm^2 bewirkt eine höhere Haltbarkeit und Langlebigkeit der Zündkerzenelektrode.

[0060] Auch kann vorgesehen sein, dass die Gesamtrisslänge pro μm^2 in der Verbindungszone mindestens 0,001 $\mu\text{m}/\mu\text{m}^2$ beträgt, bevorzugt mindestens 0,005 $\mu\text{m}/\mu\text{m}^2$ beträgt, besonders bevorzugt mindestens 0,01 $\mu\text{m}/\mu\text{m}^2$ beträgt.

[0061] Hierdurch lässt sich die Verbindungszone deutlich von ihrer Umgebung unterscheiden.

[0062] Die Messung erfolgt dabei vorzugsweise Lichtmikroskopisch mit einem Lichtmikroskop Leica, DM6000M mit Auflicht bei einer Vergrößerung von 200 einer optisch polierten Oberfläche eines Querschliffs der Zündkerzenelektrode.

[0063] Die Risslänge pro μm^2 wird besonders bevorzugt mit der Software von Imagic "Imagic IMS" bestimmt.

[0064] Es kann vorgesehen sein, dass die Verbindungszone einen höheren mittleren Porendurchmesser aufweist im Vergleich zur Elektroden spitze außerhalb der Verbindungszone, bevorzugt einen zumindest 50% höheren mittleren Porendurchmesser aufweist als der mittlere Porendurchmesser der Elektroden spitze in ei-

nem Abstand von mehr als 10 μm zur Verbindungszone, besonders bevorzugt einen zumindest doppelt so hohen mittleren Porendurchmesser aufweist als der mittlere Porendurchmesser der Elektroden spitze und des Elektroden grundkörpers in einem Abstand von mehr als 10 μm zur Verbindungszone. Hierdurch wird die Verbindungszone genauer spezifiziert und definiert.

[0065] Der mittlere Porendurchmesser kann beispielsweise bestimmt werden durch den Mittelwert aller mittleren oder maximalen Durchmesser aller sichtbarer Poren oder aller Poren mit einem Mindestdurchmesser. Die Durchmesser der Poren können beispielsweise Lichtmikroskopisch oder auch Elektronenmikroskopisch in einem optisch polierten Querschliff oder Querschnitt bestimmt werden. Auf die genaue Art und Weise der Bestimmung der Durchmesser der Poren kommt es dabei nicht an, da für die Bestimmung der Verbindungszone und deren Stärke nur ein relativer mittlerer Porendurchmesser verwendet wird - also der Vergleich der mittleren Porendurchmesser innerhalb der Verbindungszone und außerhalb der Verbindungszone. Es muss also lediglich für die Bestimmung des mittleren Porendurchmessers in der Verbindungszone und in der Elektroden spitze und in dem Elektroden grundkörper immer das gleiche standardisierte Messverfahren (gegebenenfalls mit der gleichen Probenvorbereitung) verwendet werden.

[0066] Bei der Bestimmung des mittleren Porendurchmessers sollten vorzugsweise innerhalb der Verbindungszone zumindest 5 Poren pro 0,0625 mm^2 ausmessbar sein. Dann kann das Messverfahren als zur Bestimmung des mittleren Porendurchmessers gut geeignet angesehen werden. Beispielsweise kann hierzu ein optisch polierter ebener Querschliff oder ein optisch polierter ebener Querschnitt mit einem Auflichtmikroskop (beispielsweise des Typs Leica, DM6000M) bei einer Vergrößerung zwischen 50 und 500 aufgenommen werden, bevorzugt bei einer Vergrößerung von 200 aufgenommen werden. Eine optisch polierte Oberfläche weist von dem Poliermittel verursachte Riefen mit einer Breite auf, die kleiner ist als die Wellenlänge des verwendeten Lichts, beispielsweise kleiner als 200 nm. Dies kann beispielsweise dadurch erreicht werden, dass ein Schleifpapier oder einer eine Schleifpaste mit Schleifpartikeln von maximal 100 nm Durchmesser verwendet werden. Der mittlere Porendurchmesser kann beispielsweise durch eine entsprechende Gefügeanalyse rechnerisch bestimmt werden, zum Beispiel durch die Bestimmung von maximalen und minimalen Durchmessern von dunkel erscheinenden Poren in einem Lichtmikroskopisch aufgenommenen Bild. Zur Auswertung kann beispielsweise eine Software von Imagic "Imagic IMS" verwendet werden.

[0067] Auch kann vorgesehen sein, dass der mittlere Porendurchmesser in der Verbindungszone maximal 50 μm beträgt, bevorzugt maximal 35 μm beträgt, besonders bevorzugt maximal 25 μm beträgt.

[0068] Hierdurch wird eine stabilere Verbindungszone und damit eine stabilere Zündkerzenelektrode bereitge-

stellt.

[0069] Ferner kann vorgesehen sein, dass der mittlere Porendurchmesser in der Verbindungszone mindestens 3 μm beträgt, bevorzugt mindestens 5 μm beträgt, besonders bevorzugt mindestens 10 μm beträgt.

[0070] Hierdurch lässt sich die Verbindungszone deutlich von ihrer Umgebung unterscheiden.

[0071] Die Messung erfolgt dabei Lichtmikroskopisch mit einem Lichtmikroskop Leica, DM6000M mit Aufricht bei einer Vergrößerung von 200 einer optisch polierten Oberfläche eines Querschliffs der Zündkerzenelektrode. Der mittlere Porendurchmesser wurde mit der Software von Imagic "Imagic IMS" bestimmt, indem der Mittelwert des maximalen Durchmessers aller messbaren Poren bestimmt wurde.

[0072] Ferner kann vorgesehen sein, dass die Nickel-Basislegierung zumindest 50 Gew% Nickel enthält, bevorzugt zumindest 80 Gew% Nickel.

[0073] Derartige Nickel-Basis-Legierungen sind besonders gut als Elektrodengrundkörper einsetzbar. Des Weiteren kann vorgesehen sein, dass die Nickel-Basislegierung eine Inconel-Legierung oder eine Nickel-Basislegierung mit Chrom als zweithäufigster Nebenkomponente ist, wobei bevorzugt die Nickel-Basislegierung mit Chrom als zweithäufigster Nebenkomponente zusätzlich zumindest eines der chemischen Elemente enthält, die ausgewählt ist aus der Gruppe, die aus Eisen, Molybdän, Niob, Kobalt, Mangan, Kupfer, Aluminium, Titan, Silizium, Kohlenstoff, Schwefel, Phosphor und Bor besteht.

[0074] Derartige Nickel-Basis-Legierungen sind besonders gut als Elektrodengrundkörper einsetzbar. Bevorzugt kann auch vorgesehen sein, dass das Platingruppenmetall ausgewählt ist aus der Gruppe, die aus Ruthenium (Ru), Rhodium (Rh), Palladium (Pd), Iridium (Ir) und Platin (Pt) besteht, oder das Platingruppenmetall oder die Platingruppenmetalle der Platingruppenmetall-Basislegierung ausgewählt ist aus der Gruppe, die aus Ruthenium (Ru), Rhodium (Rh), Palladium (Pd), Iridium (Ir) und Platin (Pt) besteht, wobei bevorzugt das Platingruppenmetall ausgewählt ist aus der Gruppe, die aus Rhodium (Rh) und Iridium (Ir) besteht, oder das Platingruppenmetall oder die Platingruppenmetalle der Platingruppenmetall-Basislegierung ausgewählt ist aus der Gruppe, die aus Rhodium (Rh) und Iridium (Ir) besteht, wobei besonders bevorzugt die Elektroden spitze aus einer Iridium-Basislegierung besteht, ganz besonders bevorzugt aus einer Iridium-Basislegierung enthaltend Rhodium als zweithäufigste Komponente und mindestens 0,1 Gew% bis maximal 1 Gew% Zirkonium.

[0075] Diese Platingruppenmetalle sind besonders gut als Elektroden spitzen einsetzbar und bewirken eine hohe Haltbarkeit und Langlebigkeit der damit gefertigten Zündkerzenelektroden.

[0076] Ferner kann vorgesehen sein, dass die Elektroden spitze außerhalb der Verbindungszone aus dem Platingruppenmetall oder aus der Platingruppenmetall-Basislegierung besteht, wobei bevorzugt die Elektroden-

spitze aus dem Platingruppenmetall und einer Platingruppenmetall-Basislegierung oder aus einer Platingruppenmetall-Basislegierung besteht.

[0077] Dass die Elektroden spitze außerhalb der Verbindungszone aus dem Platingruppenmetall oder aus der Platingruppenmetall-Basislegierung besteht, bedeutet, dass die Elektroden spitze außerhalb der Verbindungszone bis auf Verunreinigungen aus dem Platingruppenmetall oder aus der Platingruppenmetall-Basislegierung besteht. Der Fachmann weiß, dass ein gewisses Maß an Verunreinigungen nicht oder nicht mit vertretbarem Aufwand zu verhindern sind. Hierdurch wird eine hohe Stabilität der Zündkerzenelektrode erreicht.

[0078] Des Weiteren kann vorgesehen sein, dass ein Grundmaterial, aus dem die Elektroden spitze additiv gefertigt ist, ein Pulver ist, bevorzugt ein metallisches Pulver ist, besonders bevorzugt ein Pulver aus einem Platingruppenmetall oder aus mehreren Platingruppenmetallen oder aus zumindest einer Platingruppenmetall-Basislegierung ist.

[0079] Hierdurch wird die Herstellung der Elektroden spitze vereinfacht.

[0080] Auch kann das Pulver selbstverständlich nicht vermeidbare oder nicht mit vertretbarem Aufwand vermeidbare Verunreinigungen enthalten.

[0081] Es kann vorgesehen sein, dass die Elektroden spitze im Bereich der Verbindung zum Elektrodengrundkörper einen größeren Durchmesser aufweist als die restlichen Bereiche der Elektroden spitze.

[0082] Hierdurch wird eine zusätzliche Verminderung der Rissausbildung erreicht.

[0083] Vorzugsweise wird die Zündkerzenelektrode mit einem nachfolgend beschriebenen erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt.

[0084] Die der vorliegenden Erfindung zugrundeliegenden Aufgaben werden auch gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung einer Zündkerzenelektrode, das Verfahren aufweisend die folgenden Schritte:

- A) Bereitstellen eines Elektrodengrundkörpers aus Nickel oder einer Nickel-Basislegierung;
- B) Auftragen einer Schicht eines Grundmaterials aus einem Platingruppenmetall oder aus einer Platingruppenmetall-Basislegierung auf einer Oberfläche des Elektrodengrundkörpers;
- C) Verschmelzen der Schicht des Grundmaterials mit dem Elektrodengrundkörper mittels Strahlung mit einer Volumenenergie in einem unteren Volumenenergiebereich zur Herstellung einer ersten Schicht des Platingruppenmetalls oder der Platingruppenmetall-Basislegierung auf der Oberfläche des Elektrodengrundkörpers;
- D) Auftragen weiterer Schichten des Grundmaterials auf der ersten Schicht des Platingruppenmetalls oder der Platingruppenmetall-Basislegierung und Verschmelzen der weiteren Schichten des Grundmaterials mit der darunter angeordneten bereits verschmolzenen Schicht des Platingruppenmetalls

oder der Platingruppenmetall-Basislegierung mittels Strahlung mit einer Volumenenergie im unteren Volumenenergiebereich zur Herstellung einer Übergangszone aus dem Platingruppenmetall oder der Platingruppenmetall-Basislegierung; und
 E) Auftragen weiterer Schichten des Grundmaterials auf der Übergangszone und Verschmelzen des Pulvers mit der darunter angeordneten bereits verschmolzenen Schicht des Platingruppenmetalls oder der Platingruppenmetall-Basislegierung mittels Strahlung mit einer Volumenenergie in einem oberen Volumenenergiebereich zur Herstellung der restlichen Elektrodenspitze aus dem Platingruppenmetall oder der Platingruppenmetall-Basislegierung, wobei die Volumenenergien im oberen Volumenenergiebereich im Durchschnitt zumindest 5% höher sind als die Volumenenergien im unteren Volumenenergiebereich.

[0085] Die Volumenenergie ist die Leistung die pro Volumeneinheit (pro mm^3) und pro Zeiteinheit (pro Sekunde) mit der Strahlung in die Schicht des Grundmaterials und möglicherweise auch zum Teil des darunter angeordneten Materials eingestrahlt wird. Die Volumenenergie ist die Laserleistung geteilt durch die Scangeschwindigkeit des Lasers mal dem Spuraabstand des Lasers mal der Schichtdicke (der Schicht in der die Energie absorbiert wird) und hat die Einheit $\text{W} / ((\text{mm/s}) * \text{mm} * \text{mm})$, was der Einheit J / mm^3 entspricht.

[0086] Bevorzugt sind die Volumenenergien im oberen Volumenenergiebereich im Durchschnitt zumindest 6% höher als die Volumenenergien im unteren Volumenenergiebereich. Besonders bevorzugt sind die Volumenenergien im oberen Volumenenergiebereich im Durchschnitt 8% höher als die Volumenenergien im unteren Volumenenergiebereich.

[0087] Die Volumenenergie kann im unteren Volumenenergiebereich reduziert werden durch eine Reduktion der Leistung, mit der die Strahlungsquelle, wie beispielsweise und bevorzugt ein Laser, betrieben wird oder durch eine Veränderung des Hatchabstands oder durch die Geschwindigkeit, mit der die Strahlung über die Oberfläche der Schichten des Grundmaterials geführt wird, oder durch eine Kombination von zumindest zwei dieser drei Maßnahmen. Bevorzugt kann vorgesehen sein, dass die Nickel-Basislegierung zumindest 70 Gew% Nickel enthält, bevorzugt zumindest 80 Gew% Nickel.

[0088] Es kann auch vorgesehen sein, dass die Nickel-Basislegierung eine Inconel-Legierung oder eine Nickel-Basislegierung mit Chrom als zweithäufigster Nebenkomponekte ist.

[0089] Besonders bevorzugt ist die Nickel-Basislegierung eine Nickel-Basislegierung mit Chrom als zweithäufigster Nebenkomponekte und enthält zusätzlich zumindest eines der chemischen Elemente, die ausgewählt ist aus der Gruppe, die aus Eisen, Molybdän, Niob, Kobalt, Mangan, Kupfer, Aluminium, Titan, Silizium, Kohlenstoff, Schwefel, Phosphor und Bor besteht. Vorzugsweise wird

mit dem Verfahren ein erfindungsgemäße Zündkerzen-elektrode hergestellt. Bei erfindungsgemäßen Verfahren kann vorgesehen sein, dass in Schritt C) und in Schritt D) die Strahlung mit einem ersten Hatchabstand über das Pulver geführt wird und in Schritt E) die Strahlung mit einem zweiten Hatchabstand über das Pulver geführt wird, wobei der zweite Hatchabstand kleiner ist als der erste Hatchabstand.

[0090] Hiermit ist die Volumenenergie in den Schritten C) und D) im Vergleich zur Volumenenergie im Schritt E) reduziert und so auf einfache Weise das erfindungsgemäße Verfahren umgesetzt. Der Hatchabstand ist der Abstand zweier paralleler Scanvektoren und ist der Abstand zwischen zwei Linien, entlang denen das Pulver lokal mit der Strahlung, insbesondere mit einem Laserstrahl oder auch mit einem Elektronenstrahl, aufgeschmolzen wird.

[0091] Es kann auch vorgesehen sein, dass mindestens 2 und maximal 30 Schichten des Grundmaterials in den Schritten C) und D) mit der Volumenenergie im unteren Volumenenergiebereich verschmolzen werden und mindestens 2 Schichten des Grundmaterials in Schritt E) mit der Volumenenergie im oberen Volumenenergiebereich verschmolzen werden, wobei bevorzugt mindestens 10 und maximal 25 Schichten des Grundmaterials in den Schritten C) und D) mit der Volumenenergie im unteren Volumenenergiebereich verschmolzen werden und wobei besonders bevorzugt 20 Schichten des Grundmaterials in den Schritten C) und D) mit der Volumenenergie im oberen Volumenenergiebereich verschmolzen werden.

[0092] Hierdurch gelingt es die Verbindung der Elektrodenspitze zum Elektrodengrundkörper stabil auszubilden und gleichzeitig die Stärke der Verbindungszone möglichst gering zu halten. Ferner kann vorgesehen sein, dass das Platingruppenmetall ausgewählt ist aus der Gruppe, die aus Ruthenium (Ru), Rhodium (Rh), Palladium (Pd), Iridium (Ir) und Platin (Pt) besteht, oder das Platingruppenmetall oder die Platingruppenmetalle der Platingruppenmetall-Basislegierung ausgewählt ist aus der Gruppe, die aus Ruthenium (Ru), Rhodium (Rh), Palladium (Pd), Iridium (Ir) und Platin (Pt) besteht, wobei bevorzugt das Platingruppenmetall ausgewählt ist aus der Gruppe, die aus Rhodium (Rh) und Iridium (Ir) besteht, oder das Platingruppenmetall oder die Platingruppenmetalle der Platingruppenmetall-Basislegierung ausgewählt ist aus der Gruppe, die aus Rhodium (Rh) und Iridium (Ir) besteht, wobei besonders bevorzugt das Pulver aus einer Iridium-Basislegierung besteht, ganz besonders bevorzugt aus einer Iridium-Basislegierung enthaltend Rhodium als zweithäufigste Komponente und mindestens 0,1 at% bis maximal 1 at% Zirkonium.

[0093] Diese Platingruppenmetalle sind besonders gut als Elektrodenspitzen einsetzbar und bewirken eine hohe Haltbarkeit und Langlebigkeit der damit gefertigten Zündkerzenelektroden.

[0094] Des Weiteren kann vorgesehen sein, dass die Volumenenergien des unteren Volumenenergiebereichs

bei maximal $13,75 \text{ J/mm}^3$ liegen und die Volumenenergien des oberen Volumenenergiebereichs oberhalb von $14,17 \text{ J/mm}^3$ liegen, wobei bevorzugt der untere Volumenenergiebereich von minimal $12,5 \text{ J/mm}^3$ bis maximal $13,75 \text{ J/mm}^3$ reicht und der obere Volumenenergiebereich von minimal $14,17 \text{ J/mm}^3$ bis maximal $16,7 \text{ J/mm}^3$ reicht.

[0095] Diese Volumenenergiebereiche sind für die Anwendung gebräuchlicher additiver Verfahren wie Laserzonenschmelzen besonders gut geeignet.

[0096] Auch kann vorgesehen sein, dass das Grundmaterial, aus dem die Elektrodenspitze additiv gefertigt wird, ein Pulver ist, bevorzugt ein metallisches Pulver ist, besonders bevorzugt Pulver aus einem Platingruppenmetall oder aus mehrerer Platingruppenmetallen oder aus zumindest einer Platingruppenmetall-Basislegierung ist.

[0097] Derartige Pulver sind als Grundmaterial besonders einfach aufzutragen und durch lokales Schmelzen gut mit den darunter liegenden Schichten zu verbinden.

[0098] Dabei kann vorgesehen sein, dass das Pulver Partikelgrößen im Bereich zwischen $0,1 \text{ }\mu\text{m}$ und maximal $100 \text{ }\mu\text{m}$ aufweist, bevorzugt das Pulver Partikelgrößen im Bereich zwischen $5 \text{ }\mu\text{m}$ und maximal $50 \text{ }\mu\text{m}$ aufweist.

[0099] Pulver diese Partikelgrößen sind einfach zu prozessieren.

[0100] Die Partikelverteilungen können beispielsweise mit Hilfe von Siebfractionen bestimmt werden, indem das Pulver durch Siebe (insbesondere eines Siebturms) mit unterschiedlichen (insbesondere abnehmenden) Maschenweiten gesiebt werden, die jeweils Pulver ab oder über einer bestimmten Korngröße zurückhalten. Die Partikelgrößen können aber auch mittels Laserdiffraktion in einem flüssigen Medium oder trocken bestimmt werden, z.B. mit einem Mastersizer 3000.

[0101] Erfindungsgemäß kann auch vorgesehen sein, dass das Verschmelzen mit einem Laserstrahl oder mit einem Elektronenstrahl erfolgt, bevorzugt mit einem Laserstrahl erfolgt.

[0102] Die Strahlung eines Lasers lässt sich lokal stark begrenzt und gut gesteuert zum Schmelzen des Grundmaterials verwenden.

[0103] Bevorzugt kann vorgesehen sein, dass mit dem Verfahren eine erfindungsgemäße Zündkerzenelektrode hergestellt wird.

[0104] Die der vorliegenden Erfindung zugrundeliegenden Aufgaben werden auch gelöst durch eine Zündkerzenelektrode hergestellt mit einem erfindungsgemäßen Verfahren, durch eine Zündkerze aufweisend eine erfindungsgemäße Zündkerzenelektrode und durch ein Verfahren zur Herstellung einer Zündkerze, bei dem eine erfindungsgemäße Zündkerzenelektrode mit einem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt und anschließend benachbart zu einer zweiten Zündkerzenelektrode befestigt wird, bevorzugt benachbart und gegenüberliegend zu einer zweiten Zündkerzenelektrode befestigt wird.

[0105] Bevorzugt ist die zweite Zündkerzenelektrode

ebenfalls mit einem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt.

[0106] Der Erfindung liegt die überraschende Erkenntnis zugrunde, dass es durch eine mindestens zweistufigen Prozess bei dem additiven Auftragen / Fertigen der Elektrodenspitze auf den Elektrodengrundkörper, bei dem die erste(n) Schicht(en) der Elektrodenspitze aus dem Platingruppenmetall mit einer reduzierten Volumenenergie auf dem Elektrodengrundkörper aufgeschmolzen wird, gelingt, eine Verbindungszone mit einer geringen Stärke von maximal $400 \text{ }\mu\text{m}$ oder weniger zu gewährleisten, wobei die Zündkerzenelektrode innerhalb der Verbindungszone durch Risse, Poren und/oder den Materialübergang als solchen (also einen Gradienten in der Mischung der chemischen Elemente des Elektrodengrundkörpers mit der Elektrodenspitze) geschwächt ist und außerhalb im Elektrodengrundkörper und in der Elektrodenspitze nicht oder weniger geschwächt ist. Durch die vergleichsweise geringe Stärke der Verbindungszone wird eine langlebigere Zündkerzenelektrode mit einer höheren Standzeit im Vergleich zu den aus dem Stand der Technik bekannten und mit additiver Fertigung hergestellten Zündkerzenelektroden erreicht.

[0107] Da im Rahmen der vorliegenden Erfindung gefunden wurde, dass die Verbindungszone eine Schwachstelle der Zündkerzenelektrode darstellt und deren Lebensdauer beziehungsweise Standzeit nachteilig beeinflusst, kann eine Verbesserung erfindungsgemäß dadurch erreicht werden, dass die Verbindungszone eine möglichst geringe Stärke (beziehungsweise Dicke) aufweist. Hierfür musste aber zunächst eine Möglichkeit gefunden werden, wie eine solche Verbindungszone mit geringerer Stärke herstellbar ist.

[0108] Auf den Elektrodengrundkörper aus Nickel oder Nickel-Basislegierung wird eine Verbindungszone mit reduzierter Volumenenergie gedruckt. In der Verbindungszone können kleine Stege parallel zur Verbindungsfläche zwischen dem Elektrodengrundkörper und der Elektrodenspitze ausgebildet sein, die dann die proximale Unterseite der Elektrodenspitze mit der distalen Oberseite des Elektrodengrundkörpers (als Bauplatte) verbinden. Dadurch werden mechanische Spannungen reduziert, die aufgrund der unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten zwischen Elektrodenspitze und Elektrodengrundkörper auftreten.

[0109] Die ersten Schichten können hierzu bei der additiven Fertigung erfindungsgemäß mit einer reduzierten Energie und/oder einem größerem Hatchabstand belichtet beziehungsweise bestrahlt werden und zwar nach Möglichkeit derart, dass die Leistung der verwendeten Strahlung noch ausreicht das Platingruppenmetall der Elektrodenspitze an das Nickel beziehungsweise die Nickel-Basislegierung zu binden, aber die Leistung der verwendeten Strahlung nicht so hoch ist, dass zu viel Nickel aus dem Elektrodengrundkörper verdampft. Vorzugsweise erst nach ein paar Schichten (zwischen 2 und 30 Schichten) wird die Energiedichte beziehungsweise die Volumenenergie auf die Werte erhöht, die für den restli-

chen Aufbau der Elektroden spitze optimal sind. Der Vorteil ist, dass in dem Übergangsbereich der Verbindungszone aus dem Elektrodengrundkörper keine Metalle abdampfen beziehungsweise kein oder kaum Nickel abdampft und damit die Verbindungszone nicht so porös ist und die thermisch induzierten mechanischen Spannungen und dadurch die Rissbildungen nicht so hoch sind. Erkennbar treten darum weniger Risse in der Verbindungszone auf, wie im Folgenden anhand von Untersuchungen gezeigt wird.

[0110] Zur Herstellung einer erfindungsgemäßen Zündkerzenelektrode mit einem erfindungsgemäßen Verfahren ist weniger Edelmetall-Einsatz und weniger Edelmetall-Bindung (infolge Standard-Fertigung der Edelmetall-Elektroden spitze aus einem Blech) notwendig. Zudem werden Fertigungsschritte eingespart, da kein Schweißen der Elektroden spitze auf den Elektrodengrundkörper erfolgt. Auf diese Weise kann eine kostengünstigere Fertigung der Zündkerzenelektrode erreicht werden. Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht durch die Anwendung additiver Fertigung wie 3D-Druck zudem speziellere Geometrien für die Zündkerzenelektrode. Zum Beispiel kann die Elektroden spitze als Zylinder, als Spitze, als Kegel oder als Kegelstumpf gefertigt werden, ohne dass hierfür Teile der Elektroden spitze entfernt werden müssten. In eigenen Versuchen zeigte sich eine vergleichbare technische Performance hinsichtlich dem Verschleißgradienten im Vergleich zu derzeit kommerziell erhältlichen Zündkerzenelektroden, wie beispielsweise die Zündkerzenelektroden von "Federal Mogul", Z212, 14FR-4 DIU und "Denso" GE2-3 M14DDI mit aufgeschweißten Edelmetall-Elektroden spitzen aus IrRh10. Die Schweißverbindungen konventionell gefertigter Edelmetall-Zündkerzen stellen immer eine Schwachstelle dar, die durch additive Fertigung vermieden werden kann.

[0111] Im Folgenden werden Ausführungsbeispiele der Erfindung anhand von acht schematisch dargestellten Figuren und einem Ablaufdiagramm erläutert, ohne jedoch dabei die Erfindung zu beschränken. Dabei zeigt:

Figur 1: eine schematische Querschnittansicht einer erfindungsgemäßen Zündkerzenelektrode, die mit einem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt ist;
 Figur 2: eine REM-Aufnahme eines Teilbereichs eines Querschliffs durch eine erfindungsgemäße Zündkerzenelektrode, hergestellt mit einem erfindungsgemäßen Verfahren;
 Figur 3: eine lichtmikroskopische Aufnahme eines Ausschnitts eines Querschliffs einer Zündkerzenelektrode, hergestellt mit einem erfindungsgemäßen Verfahren, im Bereich der Verbindungszone;
 Figur 4: eine REM-Aufnahme eines Teilbereichs eines Querschliffs durch eine additiv hergestellte Zündkerzenelektrode nach dem Stand der Technik als Vergleich;
 Figur 5: eine lichtmikroskopische Aufnahme eines Ausschnitts eines Querschliffs durch die Zündkerze-

nelektrode nach dem Stand der Technik als Vergleich nach Figur 4 im Bereich der Verbindungszone als Vergleich;

Figur 6: Vier Photographien einer erfindungsgemäßen Zündkerzenelektrode nach dem Betrieb der Zündkerzenelektrode mit unterschiedlichen Anzahlen von Zündvorgängen (Events) und Anfangs- und Endgewicht;

Figur 7: Vier Photographien einer Zündkerzenelektrode nach dem Stand der Technik nach dem Betrieb der Zündkerzenelektrode mit unterschiedlichen Anzahlen von Zündvorgängen (Events) als Vergleich und Anfangs- und Endgewicht;

Figur 8: eine lichtmikroskopische Aufnahme durch eine durch Aufschweißen einer Edelmetall-Elektroden spitze hergestellten Zündkerzenelektrode nach dem Stand der Technik; und

Figur 9: ein Ablaufdiagramm zur Veranschaulichung eines erfindungsgemäßen Verfahrens.

[0112] In den Figuren werden teilweise für gleiche oder gleichartige Teile die gleichen Bezugszeichen verwendet. So wird die Stärke der Verbindungszonen 4, 24, 44 bei unterschiedlichen Ausführungsbeispielen und Vergleichsbeispielen immer durch den Buchstaben S gekennzeichnet und so werden für die beiden Ausführungen nach Figur 2 und Figur 3 die gleichen Bezugszeichen verwendet, um die Vergleichbarkeit der Ausführungsbeispiele zu verbessern.

[0113] Figur 1 zeigt eine schematische Querschnittansicht einer erfindungsgemäßen Zündkerzenelektrode 1, die mit einem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt ist. Der Querschnitt enthält die Längsachse der Zündkerzenelektrode 1. Die Zündkerzenelektrode 1 weist einen Elektrodengrundkörper 2 auf, der aus Nickel oder aus einer Nickel-Basislegierung besteht. Alternativ kann auch ein Kupfer-Kern (nicht gezeigt) in dem Elektrodengrundkörper angeordnet sein.

[0114] Auf einer distalen (und vorzugsweise ebenen) Oberfläche 8 des Elektrodengrundkörpers 2 kann eine schichtweise Elektroden spitze 3 aufgedruckt sein, wobei die Elektroden spitze 3 aus zumindest einem Platingruppenmetall oder aus einer Platingruppenmetall-Basislegierung besteht. Der Elektrodengrundkörper 2 und die Elektroden spitze 3 sind in guter Näherung zylindrisch geformt. Beim Aufdrucken der Elektroden spitze 3 entsteht eine Verbindungszone 4, die sich durch eine Durchmischung der chemischen Elemente des Elektrodengrundkörpers 2 und der Elektroden spitze 3, insbesondere von Nickel mit dem zumindest einen Platingruppenmetall, auszeichnet und/oder sich durch eine im Vergleich zu den restlichen Bereichen der Elektroden spitze 3 und des Elektrodengrundkörpers 2 höhere Porosität und/oder höhere Gesamtrisslänge (pro μm^2) auszeichnet.

[0115] Bei der erfindungsgemäßen Zündelektrode 1 und beim erfindungsgemäßen Verfahren werden zumindest die beiden ersten Schichten der Elektroden spitze 3 auf der distalen Oberfläche 8 des Elektrodengrundkör-

pers 2 mit einer geringeren Volumenenergie mit einer Strahlung (vorzugsweise ein Laserstrahl, wobei auch ein Elektronenstrahl möglich ist) aufgeschmolzen als die nachfolgenden Schichten, die die Elektrodenspitze 3 bis zu einer distalen Vorderseite 7 der Elektrodenspitze 3 bilden. Zur Herstellung der Schichten der Elektrodenspitze 3 können beispielsweise pulverförmige Partikel aus zumindest einem Platingruppenmetall oder einer Platingruppenmetall-Basislegierung als Grundmaterial auf der distalen Oberfläche 8 des Elektrodengrundkörpers 2 oder auf bereits mit dem Elektrodengrundkörper 2 verbundenen Schichten aufgetragen werden und mit der Strahlung zumindest bereichsweise aufgeschmolzen werden. Derartige Verfahren sind dem Fachmann aus dem 3D-Druck bekannt. Dabei sind die Volumenenergien in einem oberen Volumenenergiebereich zur Herstellung der distalen Seite der Elektrodenspitze 3 im Durchschnitt zumindest 5% höher als die Volumenenergien in einem unteren Volumenenergiebereich zur Herstellung der proximalen Seite der Elektrodenspitze 3 auf der distalen Oberfläche 8 des Elektrodengrundkörpers 2. Dabei kann der Eintrag der Volumenenergie beispielsweise in zwei Stufen erfolgen oder auch beispielsweise umso größer werden, je mehr Schichten bereits aufgetragen wurden.

[0116] Die mit den ersten Schichten hergestellten Bereiche der Elektrodenspitze 3, die mit reduzierter Volumenenergie aufgedruckt werden, weisen dabei bevorzugt einen größeren Durchmesser auf, als die restlichen Bereiche der Elektrodenspitze 3. Hierdurch wird eine zusätzliche Verminderung der Rissausbildung erreicht.

[0117] Die Verbindungszone 4 kann unterteilt werden in eine Durchmischungszone 5 im Elektrodengrundkörper 2 und in eine Übergangszone 6 in der Elektrodenspitze 3.

[0118] Die Durchmischungszone 5 entsteht durch ein Anschmelzen der distalen Oberfläche 8 des Elektrodengrundkörpers 2 beim Aufschmelzen der ersten paar Schichten der Elektrodenspitze 3. Die Durchmischungszone 5 kann durch eine erste Grenzfläche 10 begrenzt sein, bis zu der eine Durchmischung der chemischen Elemente der Elektrodenspitze 3 und des Elektrodengrundkörpers 2 und/oder durch eine verstärkte Rissbildung und/oder Porenbildung im Vergleich zu benachbarten Bereichen außerhalb der Durchmischungszone 5 im Elektrodengrundkörper 2 erkennbar ist. Die erste Grenzfläche 10 ist dabei parallel zu einer Verbindungsfläche angeordnet, die eine Teilfläche der distalen Oberfläche 8 des Elektrodengrundkörpers 2 bildet und die die Verbindung zwischen dem Elektrodengrundkörper 2 und der Elektrodenspitze 3 bildet. Poren können dabei durch Verdampfen von Nickel aus der Durchmischungszone 5 des Elektrodengrundkörpers 2 entstehen. Durch die geringere Volumenenergie beim Herstellen der ersten Schichten (der proximalen Unterseite) der Elektrodenspitze 3 wird die Eindringtiefe der Strahlung reduziert und die Tiefe der Durchmischungszone 5 im Elektrodengrundkörper 2 geringgehalten.

[0119] Die Übergangszone 6 in der Elektrodenspitze 3 entsteht durch eine Durchmischung des Materials der Elektrodenspitze 3 mit dem Material des Elektrodengrundkörpers 2 beim Aufschmelzen der ersten paar Schichten. Die Übergangszone 6 kann durch eine zweite Grenzfläche 12 begrenzt sein, bis zu der eine Durchmischung der chemischen Elemente der Elektrodenspitze 3 und des Elektrodengrundkörpers 2 und/oder durch eine verstärkte Rissbildung und/oder Porenbildung im Vergleich zu benachbarten Bereichen außerhalb der Übergangszone 6 in der Elektrodenspitze 3 erkennbar ist und von der Umgebung in der Elektrodenspitze 3 abgrenzbar ist. Die zweite Grenzfläche 12 ist dabei parallel zu der Verbindungsfläche angeordnet, die eine Teilfläche der distalen Oberfläche 8 des Elektrodengrundkörpers 2 bildet und die die Verbindung zwischen dem Elektrodengrundkörper 2 und der Elektrodenspitze 3 bildet. Poren können durch nicht vollständiges Aufschmelzen des Materials der Elektrodenspitze 3 und Risse durch thermische induzierte mechanische Spannungen beim Abkühlen der ersten Schichten auf dem Elektrodengrundkörper 2 entstehen, die von unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Materialien des Elektrodengrundkörpers 2 und der Elektrodenspitze 3 verursacht werden.

[0120] Aufgrund der geringeren Volumenenergie ist die Stärke S der Verbindungszone 4 geringer als bei bekannten Verfahren mit aufgedruckten Elektrodenspitzen und bei bekannten Zündkerzenelektroden mit aufgedruckten Elektrodenspitzen. Dies ist im Folgenden durch vergleichende Messungen gezeigt.

[0121] Figur 2 zeigt eine REM-Aufnahme eines Teilbereichs eines Querschliffs durch eine erfindungsgemäße Zündkerzenelektrode, hergestellt mit einem erfindungsgemäßen Verfahren und Figur 3 eine lichtmikroskopische Aufnahme eines Ausschnitts eines Querschliffs durch eine mit einem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Zündkerzenelektrode im Bereich ihrer Verbindungszone 24. Der Querschnitt enthält die Längsachse der Zündkerzenelektrode. Die Zündkerzenelektroden der Figuren 2 und 3 wurden mit den gleichen Parametern hinsichtlich Volumenenergie, dem verwendeten Pulver und den verwendeten Schichtdicken hergestellt. Die Zündkerzenelektrode der Figur 2 unterscheidet sich hinsichtlich der Herstellung von der Zündkerzenelektrode nach Figur 3 dadurch, dass die einen Sockelbereich in der Verbindung zur Grenzfläche aufweist.

[0122] Die Zündkerzenelektrode nach den Figuren 2 und 3 weist einen Elektrodengrundkörper 22 auf, der aus Nickel besteht. Alternativ kann auch ein Kupfer-Kern (nicht gezeigt) in dem Elektrodengrundkörper angeordnet sein.

[0123] Auf einer distalen (und vorzugsweise ebenen) Oberfläche 28 des Elektrodengrundkörpers 22 kann eine schichtweise Elektrodenspitze 23 aufgedruckt sein, wobei die Elektrodenspitze 23 aus einer IrRh10-Legierung bestehend aus Iridium und Rhodium im Gewichts-Verhältnis von 9:1 Iridium/Rhodium sowie aus darstellungs-

bedingten Verunreinigungen der Metalle Iridium und Rhodium. Der Elektrodengrundkörper 22 und die Elektrodenspitze 23 sind in guter Näherung zylindrisch geformt. Andere Geometrien insbesondere für die Elektrodenspitze 23 aber auch für den Elektrodengrundkörper 22 sind jedoch erfindungsgemäß ohne weiteres möglich.

[0124] Die mit den ersten Schichten hergestellten Bereiche der Elektrodenspitze 23, die mit reduzierter Volumenenergie aufgedruckt werden, weisen dabei bevorzugt einen größeren Durchmesser auf, als die restlichen Bereiche der Elektrodenspitze 23. Die Elektrodenspitze 23 kann dadurch zwei zylindrische Bereiche mit unterschiedlichem Durchmesser aufweisen. Hierdurch wird eine zusätzliche Verminderung der Rissausbildung erreicht.

[0125] Beim Aufdrucken der Elektrodenspitze 23 entsteht die Verbindungszone 24, die sich durch eine Durchmischung der chemischen Elemente des Elektrodengrundkörpers 22 und der Elektrodenspitze 23, hier von Nickel mit Iridium und Rhodium, auszeichnet und/oder sich durch eine im Vergleich zu den restlichen Bereichen der Elektrodenspitze 23 und des Elektrodengrundkörpers 22 höhere Porosität und/oder Gesamtrisslänge (pro μm^2) problemlos abgrenzen lässt. Der Übergang ist dabei vor allem im REM recht deutlich zu erkennen und dadurch gut abgrenzbar.

[0126] Bei den erfindungsgemäßen Zündelektroden nach den Figuren 2 und 3 und beim erfindungsgemäßen Verfahren wurden zumindest die ersten zwanzig Schichten der Elektrodenspitze 23 auf der distalen Oberfläche 28 des Elektrodengrundkörpers 22 mit einer geringeren Volumenenergie mit einer Laserstrahlung (wobei alternativ auch ein Elektronenstrahl möglich ist) aufgeschmolzen als die nachfolgenden Schichten, die die Elektrodenspitze 23 bis zu einer distalen Vorderseite 27 der Elektrodenspitze 23 bilden. Alternativ können auch mehr oder weniger der ersten Schichten mit reduzierter Volumenenergie hergestellt werden, vorzugsweise zwischen zwei und dreißig der ersten Schichten.

[0127] Zur Herstellung der Schichten der Elektrodenspitze 23 wurden pulverförmige Partikel aus einer IrRh10-Legierung als Grundmaterial auf der distalen Oberfläche 28 des Elektrodengrundkörpers 22 oder auf bereits mit dem Elektrodengrundkörper 22 verbundenen Schichten aufgetragen und mit der Laserstrahlung zumindest bereichsweise aufgeschmolzen. Derartige Verfahren sind dem Fachmann aus dem 3D-Druck bekannt. Dabei waren die Volumenenergien in einem oberen Volumenenergiebereich zur Herstellung der distalen Seite der Elektrodenspitze 23 mit $14,6 \text{ J/mm}^3$ etwa 9% höher als die Volumenenergien mit $13,42 \text{ J/mm}^3$ zur Herstellung der ersten zwanzig Schichten der proximalen Seite der Elektrodenspitze 23 auf der distalen Oberfläche 28 des Elektrodengrundkörpers 22. Alternativ kann die Volumenenergie auch sukzessive von $13,42 \text{ J/mm}^3$ auf $14,6 \text{ J/mm}^3$ erhöht werden.

[0128] Die Verbindungszone 24 kann unterteilt werden in eine Durchmischungszone 25 im Elektrodengrundkör-

per 22 und in eine Übergangszone 26 in der Elektrodenspitze 23.

[0129] Die Durchmischungszone 25 entsteht durch ein Anschmelzen der distalen Oberfläche 28 des Elektrodengrundkörpers 22 beim Aufschmelzen der ersten und der ersten paar Schichten der Elektrodenspitze 23. Die Durchmischungszone 25 kann durch eine erste Grenzfläche 30 begrenzt sein, bis zu der eine Durchmischung der chemischen Elemente der Elektrodenspitze 23 und des Elektrodengrundkörpers 22 und/oder durch eine verstärkte Rissbildung und/oder Porenbildung im Vergleich zu benachbarten Bereichen außerhalb der Durchmischungszone 25 im Elektrodengrundkörper 22 erkennbar ist. Die erste Grenzfläche 30 ist dabei parallel zu einer Verbindungsfläche angeordnet, die eine Teilfläche der distalen Oberfläche 28 des Elektrodengrundkörpers 22 bildet und die die Verbindung zwischen dem Elektrodengrundkörper 22 und der Elektrodenspitze 23 bildet. Poren 36 (siehe Figur 3) können dabei durch Verdampfen von Nickel aus der Durchmischungszone 25 des Elektrodengrundkörpers 22 entstehen. Durch die geringere Volumenenergie beim Herstellen der ersten Schichten (der proximalen Unterseite) der Elektrodenspitze 23 wird die Eindringtiefe der Strahlung reduziert und die Tiefe der Durchmischungszone 25 im Elektrodengrundkörper 22 geringgehalten.

[0130] Die Übergangszone 26 in der Elektrodenspitze 23 entsteht durch eine Durchmischung des Materials der Elektrodenspitze 23 mit dem Material des Elektrodengrundkörpers 22 beim Aufschmelzen der ersten Schichten des Materials für die Elektrodenspitze 23. Die Übergangszone 26 kann durch eine zweite Grenzfläche 32 begrenzt sein, bis zu der eine Durchmischung der chemischen Elemente der Elektrodenspitze 23 und des Elektrodengrundkörpers 22 und/oder durch eine verstärkte Rissbildung und/oder Porenbildung im Vergleich zu benachbarten Bereichen außerhalb der Übergangszone 26 in der Elektrodenspitze 23 erkennbar ist. Die zweite Grenzfläche 32 ist dabei parallel zu der Verbindungsfläche angeordnet, die eine Teilfläche der distalen Oberfläche 28 des Elektrodengrundkörpers 22 bildet und die die Verbindung zwischen dem Elektrodengrundkörper 22 und der Elektrodenspitze 23 bildet. Poren können durch nicht vollständiges Aufschmelzen des Materials der Elektrodenspitze 23 und Risse 34 durch thermische induzierte mechanische Spannungen beim Abkühlen der ersten Schichten auf dem Elektrodengrundkörper 22 entstehen, die von unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Materialien des Elektrodengrundkörpers 22 und der Elektrodenspitze 23 verursacht werden. Aufgrund der geringeren Volumenenergie bei den ersten zwanzig Schichten der Elektrodenspitze 23 ist die Stärke S der Verbindungszone 24 mit etwa $250 \mu\text{m}$ geringer als bei bekannten Verfahren mit aufgedruckten Elektroden und bei bekannten Zündkerzenelektroden mit aufgedruckten Elektrodenspitzen, wie sich im Vergleich mit den Figuren 4 und 5 erkennen lässt, die eine REM-Aufnahme eines Teilbereichs eines Querschliffs durch

eine Zündkerzenelektrode nach dem Stand der Technik mit einer additiv aufgedruckten Elektrodenspitze bei gleichbleibender Volumenenergie (Figur 4) und eine lichtmikroskopische Aufnahme (Figur 5) eines Ausschnitts eines Querschliffs durch die Zündkerzenelektrode nach Figur 4 im Bereich der Verbindungszone als Vergleich zeigen. Der Querschliff enthält die Längsachse der Zündkerzenelektrode.

[0131] Die Zündkerzenelektrode nach den Figuren 4 und 5 weist einen Elektrodengrundkörper 42 auf, der aus einer Nickel-Basislegierung besteht.

[0132] Auf einer distalen Oberfläche 48 des Elektrodengrundkörpers 42 ist eine schichtweise Elektrodenspitze 43 aufgedruckt, wobei die Elektrodenspitze 43 aus einer IrRh10-Legierung bestehend aus Iridium und Rhodium im Verhältnis von 9:1 Iridium/Rhodium sowie aus darstellungsbedingten Verunreinigungen der Metalle Iridium und Rhodium. Beim Aufdrucken der Elektrodenspitze 43 entsteht die Verbindungszone 44, die sich durch eine Durchmischung der chemischen Elemente des Elektrodengrundkörpers 42 und der Elektrodenspitze 43, hier von Nickel (aus der Nickel-Basislegierung) mit Iridium und Rhodium, auszeichnet und/oder sich durch eine im Vergleich zu den restlichen Bereichen der Elektrodenspitze 43 und des Elektrodengrundkörpers 42 höhere Porosität und/oder Gesamtrisslänge (pro μm^2) auszeichnet. Bei der Zündelektrode nach Figur 4 und 5 werden alle Schichten der Elektrodenspitze 43 auf der distalen Oberfläche 48 der mit der gleichen Volumenenergie mit einer Laserstrahlung aufgeschmolzen. Zur Herstellung der Schichten der Elektrodenspitze 43 wurden pulverförmige Partikel aus IrRh10-Legierung als Grundmaterial auf der distalen Oberfläche 48 des Elektrodengrundkörpers 42 oder auf bereits mit dem Elektrodengrundkörper 42 verbundenen Schichten aufgetragen und mit der Laserstrahlung zumindest bereichsweise aufgeschmolzen. Derartige Verfahren sind dem Fachmann aus dem 3D-Druck bekannt. Dabei waren die Volumenenergien zur Herstellung der Elektrodenspitze 43 mit 175 Watt Strahlungsleistung in den ersten zwanzig Schichten höher im Vergleich zu der nach den Figuren 2 und 3 mit einem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Zündkerzenelektrode und im Vergleich zur Volumenenergie bei einem erfindungsgemäßen Verfahren.

[0133] Die Verbindungszone 44 kann unterteilt werden in eine Durchmischungszone 45 im Elektrodengrundkörper 42 und in eine Übergangszone 46 in der Elektrodenspitze 43.

[0134] Die Durchmischungszone 45 entsteht durch ein Anschmelzen der distalen Oberfläche 48 des Elektrodengrundkörpers 42 beim Aufschmelzen der ersten und der ersten paar Schichten der Elektrodenspitze 43. Die Durchmischungszone 45 kann durch eine erste Grenzfläche 50 begrenzt sein, bis zu der eine Durchmischung der chemischen Elemente der Elektrodenspitze 43 und des Elektrodengrundkörpers 42 und/oder durch eine verstärkte Rissbildung und/oder Porenbildung im Vergleich zu benachbarten Bereichen außerhalb der Durch-

mischungszone 45 im Elektrodengrundkörper 42 erkennbar ist. Die erste Grenzfläche 50 ist dabei parallel zu einer Verbindungsfläche angeordnet, die eine Teilfläche der distalen Oberfläche 58 des Elektrodengrundkörpers 42 bildet und die die Verbindung zwischen dem Elektrodengrundkörper 42 und der Elektrodenspitze 43 bildet. Poren 56 (siehe Figur 5) können dabei durch Verdampfen von Nickel aus der Durchmischungszone 55 des Elektrodengrundkörpers 42 entstehen. Durch die im Vergleich zum erfindungsgemäßen Verfahren höhere Volumenenergie beim Herstellen der ersten zwanzig Schichten (der proximalen Unterseite) der Elektrodenspitze 43 fällt die Tiefe der Durchmischungszone 45 im Elektrodengrundkörper 42 im Vergleich höher aus.

[0135] Die Übergangszone 46 in der Elektrodenspitze 43 entsteht durch eine Durchmischung des Materials der Elektrodenspitze 43 mit dem Material des Elektrodengrundkörpers 42 beim Aufschmelzen der ersten paar Schichten des Materials für die Elektrodenspitze 43. Die Übergangszone 46 kann durch eine zweite Grenzfläche 52 begrenzt sein, bis zu der eine Durchmischung der chemischen Elemente der Elektrodenspitze 43 und des Elektrodengrundkörpers 42 und/oder durch eine verstärkte Rissbildung und/oder Porenbildung im Vergleich zu benachbarten Bereichen außerhalb der Übergangszone 46 in der Elektrodenspitze 43 erkennbar ist. Die zweite Grenzfläche 52 ist dabei parallel zu der Verbindungsfläche angeordnet, die eine Teilfläche der distalen Oberfläche 48 des Elektrodengrundkörpers 42 bildet und die die Verbindung zwischen dem Elektrodengrundkörper 42 und der Elektrodenspitze 43 bildet. Poren können durch nicht vollständiges Aufschmelzen des Materials der Elektrodenspitze 43 und Risse 54 durch thermische induzierte mechanische Spannungen beim Abkühlen der ersten Schichten auf dem Elektrodengrundkörper 42 entstehen, die von unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Materialien des Elektrodengrundkörpers 42 und der Elektrodenspitze 43 verursacht werden.

[0136] Aufgrund der höheren Volumenenergie beim Aufdrucken der ersten zwanzig Schichten der Elektrodenspitze 43 ist die Stärke S der Verbindungszone 44 mit etwa 450 μm höher als bei dem erfindungsgemäßen Verfahren und bei erfindungsgemäßen Zündkerzenelektroden 1 mit aufgedruckten Elektrodenspitzen 3, 23.

[0137] Durch die geringere Stärke S der Verbindungszone 4, 24 wird bei erfindungsgemäßen Zündkerzenelektroden 1 die Lebensdauer (die Standzeit) der Zündkerzenelektroden 1 erhöht. Zudem zeigen die erfindungsgemäßen Zündkerzenelektroden nach den Figuren 2 und 3 deutlich weniger Risse, eine homogenere Gefügeausbildung sowie kleinere Poren (aufgrund geringerer Abdampfung) im Vergleich zu der Zündkerzenelektrode nach dem Stand der Technik nach den Figuren 4 und 5.

[0138] Für die erfindungsgemäße Zündkerzenelektroden nach den Figuren 2 und 3 ergeben sich Einzelrisslängen von weniger als 100 μm und eine Gesamtrisslän-

ge in der Verbindungszone 24 von $1000/90000 \mu\text{m}/\mu\text{m}^2 = 1/90 \mu\text{m}/\mu\text{m}^2$ sowie maximale Porendurchmesser von bis zu $20 \mu\text{m}$. Im Vergleich dazu ergeben sich für konventionell gedruckte Zündkerzenelektroden nach den Figuren 4 und 5 Risslängen von mehr als $150 \mu\text{m}$ und eine Gesamtrisslänge in der Verbindungszone 44 von $3000/150000 \mu\text{m}/\mu\text{m}^2 = 1/50 \mu\text{m}/\mu\text{m}^2$ sowie maximale Porendurchmesser von bis zu $40 \mu\text{m}$.

[0139] Die Werte wurden im REM geometrisch vermessen. Maximallängen und maximale Porendurchmesser wurden über die gesamte Fügezone ermittelt. Die Risslängen pro μm^2 wurden pro Fügeprozedere aus 5 Flächen der Verbindungszone pro Höhe der Verbindungszone S (24, 44) und $200 \mu\text{m}$ Breite als Mittelwert bestimmt.

[0140] Im Folgenden erfolgt ein Vergleich von erfindungsgemäß hergestellten Zündkerzenelektroden, bei denen eine IrRh10-Legierung als Elektroden spitze auf einen Elektroden grundkörper aus Inconel (Nickel-Basislegierung Inconel 600 = kommerzielle definierte Legierung) analog dem zu den Figuren 2 und 3 geschilderten erfindungsgemäßen Verfahren aufgedruckt wurde, mit einer konventionellen kommerziell erhältlichen Zündkerze "Denso" GE2-3 M14DDI, (Elektrodenabschnitt, Kerze schweißgefügt IrRh10-Spitze auf Inconel (Nickel-Basislegierung) aufgeschweißt).

[0141] Figur 6 zeigt hierzu vier Photographien der erfindungsgemäßen Zündkerzenelektrode nach dem Betrieb der Zündkerzenelektrode mit unterschiedlichen Anzahlen von Zündvorgängen, die als Events bezeichnet sind. Hieraus ergibt sich ein Verschleißgradient pro 10^6 Events von $-1,520 \cdot 10^{-3} \text{mm}^3/10^6$ Events und umgerechnet von $-3,948 \cdot 10^{-3} \text{mm}^3/10^6$ Events. Figur 7 zeigt hierzu vier Photographien der Zündkerzenelektrode "Denso" GE2-3 M14DDI nach dem Stand der Technik nach dem Betrieb mit unterschiedlichen Anzahlen von Zündvorgängen, die als Events bezeichnet sind. Hieraus ergibt sich ein Verschleißgradient von $-1,821 \cdot 10^{-3} \text{mm}^3/10^6$ Events und von $-4,731 \cdot 10^{-3} \text{mm}^3/10^6$ Events.

[0142] Die zuvor genannten Messungen erfolgten an einem IAV-Zündprüfstand. Der Prüfstand dient zur Untersuchung von Zündsystemen oder -komponenten unter motornahen Bedingungen.

[0143] Die Prüfstands ausrüstung zur Durchführung der genannten Messungen besteht aus den folgenden Komponenten:

- NGK-Zündkerzenstecker mit $5 \text{ k}\Omega$ Entstörwiderstand
- Beru-Hochspannungszündkabel (durchschlagsfest bis 38 kV , 300 mm Länge / $1 \text{ k}\Omega$)
- Fixierte Kontaktierung von Zündmodul auf Zündkabel
- Integration der Spannungsabnahme für Sekundärspannung in ein Gehäuse
- Aktive Kühlung der Zündspule
- Zündspule: VW Serienzündspule ca. 90 mJ (aktiv)
- ECU: IAV FI2re (open ECU)

- Messtechnologie:

- o Zählung der Zündereignisse auf der Primärseite mittels Industriezähler
- o Messung der Sekundärspannung PINTEK HVP39pro

[0144] Die Versuchskammer ist über ein geschlossenes Rohrleitungssystem mit einem Gebläse verbunden. Der Innenraum des Gesamtsystems kann über eine Gasdruckflasche mit bis zu 40 bar Druck beaufschlagt werden, im Versuch 10 bar . Als Gase eignen sich alle nicht explosiven Gase und Gasgemische. Im vorliegenden Anwendungsfall ist synthetische Luft verwendet worden. Mittels einer Drehzahlstellung des Gebläses kann die Durchströmungsgeschwindigkeit der Kammer zwischen 0 bis 30 m/s definiert beeinflusst werden, im Versuch 20 m/s . Die Gastemperatur in der Kammer ergibt sich durch den Wärmeaustausch mit der Umgebung und liegt bei ca. 30°C .

[0145] Die gedruckten und kommerzielle erhältlichen Materialproben mit Durchmesser von $0,7 \text{ mm}$ (so wie das üblicherweise an Zündkerzen für Pkw-Anwendungen eingesetzt wird) wurden in der Versuchskammer eingebaut. Der dabei verwendete Kunststoff dient dabei auch als Isolator, um den auftretenden Durchbruchspannungen bis ca. 26 kV zu widerstehen. Komplettiert werden diese Aufnehmer in die Zugänge der Versuchskammer eingesetzt.

[0146] Für die vorliegenden Dauerläufe wurden möglichst repräsentative Durchschnittswerte für die Anzahl an (Zünd-)Events, als auch für die Randbedingungen Gasdichte und Strömungsgeschwindigkeit gewählt. Hierzu wurden folgende Annahmen getroffen:

- Angenommene Laufleistung: 25000 km
- Durchschnittsgeschwindigkeit: 50 km/h
- Durchschnittliche Drehzahl des Motors: 2600 min^{-1}

[0147] Mit diesen Annahmen ergeben sich 39 Mio. (Zünd-)Events. Die Zählung der Events erfolgt mittels eines Impulszählers auf der Primärseite der Zündspule.

[0148] Transformiert auf Motorbedingungen entspricht dieser Betriebspunkt den einem typischen Randbedingungen eines Ottomotors zum Zeitpunkt des Zündereignisses.

[0149] Für die Strömungsgeschwindigkeit wurden 20 m/s festgelegt, um Funkenverwehungen, welche nach den ersten Durchbruchfunken zu weiteren Folgedurchbrüchen bis zur Entladung der Zündspule führt, darzustellen.

[0150] Die Zündenergie wird durch Serienzündspulen von VW mit ca. 90 mJ bereitgestellt. Zur Begrenzung des Zündstromes (EMV) wird ein Zündkerzenstecker mit $5 \text{ k}\Omega$ Impedanz sowie Hochspannungszündkabel der Marke Beru mit $1 \text{ k}\Omega$ eingesetzt.

[0151] Vor dem Einbau der Materialproben in die Proben-träger, werden diese auf einer Feinwaage gewogen.

Nachfolgend erfolgt der Einbau in den Probenhalter. Dieser wird im Probenträger eingebaut und der Elektrodenabstand von 0,7 mm wird durch Verschieben der Materialproben zueinander eingestellt. Anschließend erfolgt eine fotografische Aufnahme mittels eines Auflichtmikroskops jeweils von der Probenstirnseite (dem Funken zugewandt) also der distalen Vorderseite der Elektroden-
spitzen und den beiden angrenzenden Mantelseiten für jeden Probenhalter mit Materialprobe. Abschließend werden die Probenträger in der Versuchskammer montiert.

[0152] Der Versuch startet mit einer Vermessung der Durchbruchspannung für jeden Probenhalter = eine Elektrodenpaarung. Dazu wird im Sekundärkreis die Spannung mittels eines Tastkopfs der Firma PinTEC gemessen und mit 25 ms aufgezeichnet. Die Funkenrate beträgt 55,5 [1/s]. Nach bestimmten Abständen wird der Dauerlaufversuch zur Zwischenbefundung nach 8,3; 18,7; 30,8 und 39,1 Millionen Events unterbrochen: Es wurden Sekundärspannungsmessungen sowie fotografische Aufnahmen des Verschleißverlaufs durchgeführt. Um unzulässig hohen Elektrodenverschleiß und dadurch einer unzulässigen Vergrößerung des Elektrodenabstands vorzubeugen, wird der sich durch den Dauerlauf ergebende Elektrodenabstand mittels Fühllehre mit einer Genauigkeit von $\pm 0,05$ mm bestimmt und auf 0,7 mm ggf. erneut justiert. Am Ende des Dauerlaufes nach 31,9 Millionen Events erfolgen neben der Sekundärspannungsmessung, den fotografischen Aufnahmen und der Bestimmung des Elektrodenabstands eine abschließende Wägung der Materialproben. Aus der Differenzmasse kann über die Dichte der Legierung auf das abgetragene Volumen geschlossen werden. Dieser Parameter gibt besser über den Verschleißzustand (Verschleißgradienten) Auskunft als die Messung des Elektrodenabstands.

[0153] Im Ergebnis zeigt sich ein bezüglich Abbrand und Zyklen vergleichbarer Verschleißgradient der erfindungsgemäßen Zündkerzenelektrode und der konventionellen Zündkerze "Denso" GE2-3 M14DDI. Das erfindungsgemäße Herstellungsverfahren führt also nicht zu einer reduzierten Lebensdauer (Standzeit) der erfindungsgemäßen Zündkerzenelektrode.

[0154] Figur 8 zeigt eine lichtmikroskopische Aufnahme durch eine durch Aufschweißen einer Edelmetall-Elektroden spitze hergestellten Zündkerzenelektrode "Federal Mogul", Z212, 14FR-4 DIU, die mit der Zündkerze "Denso" GE2-3 M14DDI nach dem Stand der Technik vergleichbar ist. Die Zündkerzenelektrode weist einen Elektrodengrundkörper 62 aus Inconel und eine Elektroden spitze 63 aus einer Iridiumlegierung auf. Die Elektroden spitze 63 ist mit einer Schweißnaht 65 auf eine distale Oberfläche 68 des Elektrodengrundkörpers 62 auf den Elektrodengrundkörper 62 geschweißt. Eine distale Oberfläche 67 der Elektroden spitze 63 ist zum Zünden von Funken vorgesehen.

[0155] Figur 9 zeigt ein Ablaufdiagramm zur Veranschaulichung eines erfindungsgemäßen Verfahrens. Zu-

nächst wird ein Elektrodengrundkörper aus Nickel oder einer Nickel-Basislegierung, vorzugsweise mit einer sauberen und ebenen distalen Oberfläche, bereitgestellt. Anschließend erfolgt der Einbau des Elektrodengrundkörpers in eine Vorrichtung zur additiven Fertigung, wie beispielsweise einen Pulverbett-basierten 3D-Drucker.

[0156] Anschließend werden mehrere Schichten eines Grundmaterials aus zumindest einem Platingruppenmetall oder aus einer Platingruppenmetall-Basislegierung aufgetragen und jeweils einzeln und nacheinander auf der jeweiligen Auflage mit einer im Vergleich zur optimalen Verbindung der Schichten reduzierten ersten Volumenenergie E1 verschmolzen.

[0157] Sobald die gewünschte Schichtstärke der Verbindungszone erreicht ist, werden weitere Schichten des Grundmaterials aufgetragen und jeweils einzeln und nacheinander auf der jeweiligen Auflage mit einer Volumenenergie E2 > E1 verschmolzen, wobei die zweite Volumenenergie E2 vorzugsweise eine optimale Verbindung der Schichten ermöglicht und zumindest 5% höher ist als die erste Volumenenergie E1. Hierbei kann auch eine spezielle Formgebung der Elektroden spitze erzeugt werden.

[0158] Wenn die Elektroden spitze auf diese Weise mit dem additiven Verfahren fertiggestellt ist, kann die so gefertigte Zündkerzenelektrode mit der auf dem Elektrodengrundkörper aufgedruckten Elektroden spitze entnommen werden und optional gereinigt werden.

[0159] Anschließend kann eine solche Zündkerzenelektrode oder mehrere solche Zündkerzenelektroden in eine Zündkerze eingebaut werden.

[0160] Die in der voranstehenden Beschreibung, sowie den Ansprüchen, Figuren und Ausführungsbeispielen offenbarten Merkmale der Erfindung können sowohl einzeln, als auch in jeder beliebigen Kombination für die Verwirklichung der Erfindung in ihren verschiedenen Ausführungsformen wesentlich sein.

Bezugszeichenliste

[0161]

1	Zündkerzenelektrode
2, 22, 42	Elektrodengrundkörper
3, 23, 43	Elektroden spitze
4, 24, 44	Verbindungszone
5, 25, 45	Durchmischungszone
6, 26, 46	Übergangszone
7, 27, 47	Distale Vorderseite der Elektroden spitze
8, 28, 48	Distale ebene Oberfläche des Elektrodengrundkörpers
9, 29, 49	Verbindungsfläche
10, 30, 50	Erste Grenzfläche
12, 32, 52	Zweite Grenzfläche
34, 54	Riss
36, 56	Pore
62	Elektrodengrundkörper
63	Elektroden spitze

65	Schweißnaht
67	Distale Vorderseite der Elektrodenspitze
68	Distale ebene Oberfläche des Elektrodengrundkörpers
S	Stärke der Verbindungszone
E1	erste Volumenenergie
E2	zweite Volumenenergie

Patentansprüche

1. Zündkerzenelektrode (1) aufweisend einen Elektrodengrundkörper (2, 22) aus Nickel oder einer Nickel-Basislegierung und eine Elektrodenspitze (3, 23), wobei die Elektrodenspitze (3, 23) zumindest an einer von dem Elektrodengrundkörper (2, 22) weg weisenden distalen Seite aus einem Platingruppenmetall oder aus einer Platingruppenmetall-Basislegierung besteht, wobei die Elektrodenspitze (3, 23) durch additive Fertigung aus einem Grundmaterial enthaltend zumindest ein Platingruppenmetall mittels Schmelzen und Erstarren schichtweise auf dem Elektrodengrundkörper (2, 22) gefertigt ist, wobei die Zündkerzenelektrode (1) eine Verbindungszone (4, 24) an einem Übergang zwischen dem Elektrodengrundkörper (2, 22) und der Elektrodenspitze (3, 23) aufweist, wobei die Verbindungszone (4, 24) durch das Schmelzen und Erstarren bei der additiven Fertigung entsteht, wobei die Verbindungszone (4, 24) eine Stärke (S) von maximal 400 μm aufweist und wobei die Verbindungszone (4, 24) sowie der Elektrodengrundkörper (2, 22) und die Elektrodenspitze (3, 23) außerhalb der Verbindungszone (4, 24) zumindest eines der Erfordernisse A, B und C erfüllen:

A) in der Verbindungszone (4, 24) liegt eine Zusammensetzung enthaltend zumindest 1 Atom% Nickel und zumindest 1 Atom% Platingruppenmetall vor und außerhalb der Verbindungszone (4, 24) liegt in der Elektrodenspitze (3, 23) eine Zusammensetzung enthaltend weniger Nickel als in der Verbindungszone (4, 24) vor und außerhalb der Verbindungszone (4, 24) liegt im Elektrodengrundkörper (2, 22) eine Zusammensetzung enthaltend weniger Platingruppenmetall als in der Verbindungszone (4, 24) vor,

B) in der Verbindungszone (4, 24) liegt eine höhere Gesamtrisslänge pro μm^2 von Rissen (34) in einem Querschliff der Zündkerzenelektrode (1) vor als außerhalb der Verbindungszone (4, 24) im Elektrodengrundkörper (2, 22) und in der Elektrodenspitze (3, 23), und

C) in der Verbindungszone (4, 24) liegt ein größerer mittlerer Porendurchmesser vor als außerhalb der Verbindungszone (4, 24) im Elektrodengrundkörper (2, 22) und in der Elektrodenspitze (3, 23).

2. Zündkerzenelektrode (1) nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** in der Verbindungszone (4, 24) eine Zusammensetzung enthaltend zumindest 5 Atom% Nickel und enthaltend zumindest 5 Atom% Platingruppenmetall vorliegt und außerhalb der Verbindungszone (4, 24) in der Elektrodenspitze (3, 23) weniger Nickel als in der Verbindungszone (4, 24) enthalten ist und außerhalb der Verbindungszone (4, 24) im Elektrodengrundkörper (2, 22) weniger Platingruppenmetall als in der Verbindungszone (4, 24) enthalten ist, wobei vorzugsweise sich der Gehalt an Nickel und Platingruppenmetall auf eine Mittelung über eine Standardfläche von zumindest 50 μm mal 50 μm eines optisch polierten Querschliffs der Zündkerzenelektrode (1) bezieht und die Verbindungszone (4, 24) in jeder Standardfläche von zumindest 50 μm mal 50 μm eine Mischung von Nickel und Platingruppenmetall in diesem Bereich aufweist, oder in der Verbindungszone (4, 24) eine chemische Zusammensetzung enthaltend zumindest 10 Atom% Nickel und enthaltend zumindest 10 Atom% Platingruppenmetall vorliegt und außerhalb der Verbindungszone (4, 24) in der Elektrodenspitze (3, 23) weniger als 10 Atom% Nickel enthalten ist und außerhalb der Verbindungszone (4, 24) im Elektrodengrundkörper (2, 22) weniger 10 als Atom% Platingruppenmetall enthalten ist, wobei vorzugsweise sich der Gehalt an Nickel und Platingruppenmetall auf eine Mittelung über eine Standardfläche von zumindest 50 μm mal 50 μm eines optisch polierten Querschliffs der Zündkerzenelektrode (1) bezieht und die Verbindungszone (4, 24) in jeder Standardfläche von zumindest 50 μm mal 50 μm eine Mischung von Nickel und Platingruppenmetall in diesem Bereich aufweist.
3. Zündkerzenelektrode (1) nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Elektrodengrundkörper (2, 22) und die Elektrodenspitze (3, 23) über eine Verbindungsfläche (9, 29) miteinander verbunden sind, wobei die Verbindungsfläche (9, 29) innerhalb der Verbindungszone (4, 24) angeordnet ist, wobei die Verbindungszone (4, 24) durch eine erste Grenzfläche (10, 30) im Elektrodengrundkörper (2, 22) und durch eine zweite Grenzfläche (12, 32) in der Elektrodenspitze (3, 23) begrenzt ist, wobei die erste Grenzfläche (10, 30) und die zweite Grenzfläche (12, 32) parallel zu der Verbindungsfläche (9, 29) zwischen dem Elektrodengrundkörper (2, 22) und der Elektrodenspitze (3, 23) liegen, wobei die erste Grenzfläche (10, 30) dadurch definiert ist, dass innerhalb eines Volumens von 1 μm Dicke ausgehend von der ersten Grenzfläche (10, 30) in Richtung der distalen Seite der Elektrodenspitze (3, 23) in dem Elektrodengrundkörper (2, 22) eine Zusammensetzung mit einem Anteil des Platingruppenmetalls oder der Platingruppenmetalle von zumindest

- 5 Atom% enthalten ist und in jedem Volumenabschnitt von 1 μm Dicke ausgehend von der ersten Grenzfläche (10, 30) in Richtung weg von der Verbindungsfläche (9, 29) in dem Elektrodengrundkörper (2, 22) eine Zusammensetzung mit einem Anteil des Platingruppenmetalls oder der Platingruppenmetalle von weniger als 5 Atom% enthalten ist und wobei die zweite Grenzfläche (12, 32) dadurch definiert ist, dass innerhalb eines Volumens von 1 μm Dicke ausgehend von der zweiten Grenzfläche (12, 32) in Richtung der Verbindungsfläche (9, 29) in der Elektrodenspitze (3, 23) eine Zusammensetzung mit einem Anteil von Nickel von zumindest 5 Atom% enthalten ist und in jedem Volumenabschnitt von 1 μm Dicke ausgehend von der zweiten Grenzfläche (12, 32) in Richtung weg von der Verbindungsfläche (9, 29) in der Elektrodenspitze (3, 23) eine Zusammensetzung mit einem Anteil von Nickel von weniger als 5 Atom% enthalten ist, wobei die Stärke (S) der Verbindungszone (4, 24) der Abstand der ersten Grenzfläche (10, 30) von der zweiten Grenzfläche (12, 32) ist.
4. Zündkerzenelektrode (1) nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Elektrodengrundkörper (2, 22) und die Elektrodenspitze (3, 23) über eine Verbindungsfläche (9, 29) miteinander verbunden sind, wobei die Verbindungsfläche (9, 29) innerhalb der Verbindungszone (4, 24) angeordnet ist, wobei die Stärke (S) der Verbindungszone (4, 24) mit Hilfe einer Röntgenanalyse zur Bestimmung eines Gehalts von Platingruppenmetall oder eines Gehalts von Nickel mit einem Raster-Elektronen-Mikroskop (REM) oder mittels Röntgenfluoreszenz bestimmt wird, wobei hierzu ein polierter, parallel zur 3D-Aufbaurichtung verlaufender Querschliff durch die Zündkerzenelektrode (1) analysiert wird, wobei eine erste Grenzlinie im Querschliff des Elektrodengrundkörpers (2, 22) und eine zweite Grenzlinie im Querschliff der Elektrodenspitze (3, 23) verläuft und wobei die Verbindungsfläche (9, 29) im Querschliff der Zündkerzenelektrode (1) eine Verbindungslinie bildet, wobei die erste Grenzlinie und die zweite Grenzlinie parallel zu der Verbindungslinie im Querschliff zwischen dem Elektrodengrundkörper (2, 22) und der Elektrodenspitze (3, 23) angeordnet sind, wobei die erste Grenzlinie dadurch definiert ist, dass innerhalb eines Abstands von 1 μm Dicke ausgehend von der ersten Grenzlinie in Richtung der distalen Seite der Elektrodenspitze (3, 23) in dem Elektrodengrundkörper (2, 22) eine Zusammensetzung mit einem Anteil des Platingruppenmetalls oder der Platingruppenmetalle von zumindest 5 Atom% enthalten ist und in jedem Flächenabschnitt von 1 μm Abstand ausgehend von der ersten Grenzlinie in Richtung weg von der Verbindungslinie in dem Elektrodengrundkörper (2, 22) eine Zusammensetzung mit einem Anteil des Platingruppenmetalls oder der Platingruppenmetalle von weniger als 5 Atom% enthalten ist, und wobei die zweite Grenzlinie dadurch definiert ist, dass innerhalb eines Abstands von 1 μm Dicke ausgehend von der zweiten Grenzlinie in Richtung der Verbindungslinie in der Elektrodenspitze (3, 23) eine Zusammensetzung mit einem Anteil von Nickel von zumindest 5 Atom% enthalten ist und in jedem Flächenabschnitt von 1 μm Abstand ausgehend von der zweiten Grenzfläche (12, 32) in Richtung weg von der Verbindungslinie in der Elektrodenspitze (3, 23) eine Zusammensetzung mit einem Anteil von Nickel von weniger als 5 Atom% enthalten ist, wobei die Stärke (S) der Verbindungszone (4, 24) der Abstand der ersten Grenzlinie von der zweiten Grenzlinie ist.
5. Zündkerzenelektrode (1) nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Elektrodenspitze (3, 23) nur einen Teilbereich einer ebenen Oberfläche (8, 28) des Elektrodengrundkörpers (2, 22) abdeckt, wobei bevorzugt dieser Teilbereich eine Verbindungsfläche (9, 29) zwischen der Elektrodenspitze (3, 23) und dem Elektrodengrundkörper (2, 22) bildet.
6. Zündkerzenelektrode (1) nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Verbindungszone (4, 24) eine Stärke (S) von maximal 350 μm aufweist, bevorzugt eine Stärke (S) von maximal 300 μm aufweist, besonders bevorzugt eine Stärke (S) von maximal 250 μm aufweist.
7. Zündkerzenelektrode (1) nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** nur in der Verbindungszone (4, 24) eine Gesamtrisslänge pro μm^2 von Rissen (34) in einem optisch polierten Querschliff der Zündkerzenelektrode (1) messbar ist und außerhalb der Verbindungszone (4, 24) im Elektrodengrundkörper (2, 22) und in der Elektrodenspitze (3, 23) keine Risse (34) zur Bestimmung der Gesamtrisslänge pro μm^2 in dem optisch polierten Querschliff der Zündkerzenelektrode (1) messbar sind oder die Verbindungszone (4, 24) eine höhere Gesamtrisslänge pro μm^2 von Rissen (34) in einem optisch polierten Querschliff der Zündkerzenelektrode (1) aufweist im Vergleich zur Elektrodenspitze (3, 23) und zum Elektrodengrundkörper (2, 22) außerhalb der Verbindungszone (4, 24), wobei bevorzugt die Gesamtrisslänge pro μm^2 von Rissen (34) des optisch polierten Querschliffs in der Verbindungszone (4, 24) zumindest 50% höher ist als die durchschnittliche Ge-

- samtrisslänge pro μm^2 eines optisch polierten Querschliffs der Elektroden spitze (3, 23) in einem Abstand von mehr als 10 μm zur Verbindungszone (4, 24), besonders bevorzugt die Gesamtrisslänge pro μm^2 von Rissen (34) des optisch polierten Querschliffs in der Verbindungszone (4, 24) zumindest doppelt so hoch ist wie die durchschnittliche Gesamtrisslänge pro μm^2 eines optisch polierten Querschliffs in der Elektroden spitze (3, 23) in einem Abstand von mehr als 10 μm zur Verbindungszone (4, 24).
8. Zündkerzenelektrode (1) nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Gesamtrisslänge pro μm^2 durch eine Analyse und Summierung der Risslängen von Rissen (34) auf Bildern von optisch polierten Querschliffen mit einem Lichtmikroskop oder mit einem Raster-Elektronen-Mikroskop (REM) erfolgt.
9. Zündkerzenelektrode (1) nach einem der Ansprüche 7 oder 8, **dadurch gekennzeichnet, dass**
- die Gesamtrisslänge pro μm^2 in der Verbindungszone (4, 24) maximal 0,1 $\mu\text{m}/\mu\text{m}^2$ beträgt, bevorzugt maximal 0,05 $\mu\text{m}/\mu\text{m}^2$ beträgt, besonders bevorzugt maximal 0,02 $\mu\text{m}/\mu\text{m}^2$ beträgt, und/oder
- die Gesamtrisslänge pro μm^2 in der Verbindungszone (4, 24) mindestens 0,001 $\mu\text{m}/\mu\text{m}^2$ beträgt, bevorzugt mindestens 0,005 $\mu\text{m}/\mu\text{m}^2$ beträgt, besonders bevorzugt mindestens 0,01 $\mu\text{m}/\mu\text{m}^2$ beträgt.
10. Zündkerzenelektrode (1) nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass**
- die Verbindungszone (4, 24) einen höheren mittleren Porendurchmesser aufweist im Vergleich zur Elektroden spitze (3, 23) außerhalb der Verbindungszone (4, 24), bevorzugt einen zumindest 50% höheren mittleren Porendurchmesser aufweist als der mittlere Porendurchmesser der Elektroden spitze (3, 23) in einem Abstand von mehr als 10 μm zur Verbindungszone (4, 24), besonders bevorzugt einen zumindest doppelt so hohen mittleren Porendurchmesser aufweist als der mittlere Porendurchmesser der Elektroden spitze (3, 23) und des Elektrodengrundkörpers (2, 22) in einem Abstand von mehr als 10 μm zur Verbindungszone (4, 24), wobei bevorzugt
- der mittlere Porendurchmesser in der Verbindungszone (4, 24) maximal 50 μm beträgt, besonders bevorzugt maximal 35 μm beträgt, besonders bevorzugt maximal 25 μm beträgt,
- und/oder
- der mittlere Porendurchmesser in der Verbindungszone (4, 24) mindestens 3 μm beträgt, besonders bevorzugt mindestens 5 μm beträgt, besonders bevorzugt mindestens 10 μm beträgt.
11. Zündkerzenelektrode (1) nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Nickel-Basislegierung zumindest 50 Gew% Nickel enthält, bevorzugt zumindest 80 Gew% Nickel.
12. Zündkerzenelektrode (1) nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Nickel-Basislegierung eine Inconel-Legierung oder eine Nickel-Basislegierung mit Chrom als zweithäufigster Nebenkomponente ist, wobei bevorzugt die Nickel-Basislegierung mit Chrom als zweithäufigster Nebenkomponente zusätzlich zumindest eines der chemischen Elemente enthält, die ausgewählt ist aus der Gruppe, die aus Eisen, Molybdän, Niob, Kobalt, Mangan, Kupfer, Aluminium, Titan, Silizium, Kohlenstoff, Schwefel, Phosphor und Bor besteht, und/oder das Platingruppenmetall ausgewählt ist aus der Gruppe, die aus Ruthenium (Ru), Rhodium (Rh), Palladium (Pd), Iridium (Ir) und Platin (Pt) besteht, oder das Platingruppenmetall oder die Platingruppenmetalle der Platingruppenmetall-Basislegierung ausgewählt ist aus der Gruppe, die aus Ruthenium (Ru), Rhodium (Rh), Palladium (Pd), Iridium (Ir) und Platin (Pt) besteht, wobei bevorzugt das Platingruppenmetall ausgewählt ist aus der Gruppe, die aus Rhodium (Rh) und Iridium (Ir) besteht, oder das Platingruppenmetall oder die Platingruppenmetalle der Platingruppenmetall-Basislegierung ausgewählt ist aus der Gruppe, die aus Rhodium (Rh) und Iridium (Ir) besteht, wobei besonders bevorzugt die Elektroden spitze (3, 23) aus einer Iridium-Basislegierung besteht, ganz besonders bevorzugt aus einer Iridium-Basislegierung enthaltend Rhodium als zweithäufigste Komponente und mindestens 0,1 Gew% bis maximal 1 Gew% Zirkonium.
13. Zündkerzenelektrode (1) nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Elektroden spitze (3, 23) außerhalb der Verbindungszone (4, 24) aus dem Platingruppenmetall oder aus der Platingruppenmetall-Basislegierung besteht, wobei bevorzugt die Elektroden spitze (3, 23) aus dem Platingruppenmetall und einer Platingruppenmetall-Basislegierung oder aus einer Platingruppenmetall-Basislegierung besteht, und/oder ein Grundmaterial, aus dem die Elektroden spitze (3, 23) additiv gefertigt ist, ein Pulver ist, bevorzugt ein metallisches Pulver ist, besonders bevorzugt ein Pulver

aus einem Platingruppenmetall oder aus mehreren Platingruppenmetallen oder aus zumindest einer Platingruppenmetall-Basislegierung ist.

14. Zündkerzenelektrode (1) nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Elektrodenspitze (3, 23) im Bereich der der Verbindung zum Elektrodengrundkörper (2, 22) einen größeren Durchmesser aufweist als die restlichen Bereiche der Elektrodenspitze (3, 23). 5 10
15. Zündkerze aufweisend eine Zündkerzenelektrode (1) nach einem der Ansprüche 1 bis 14. 15

20

25

30

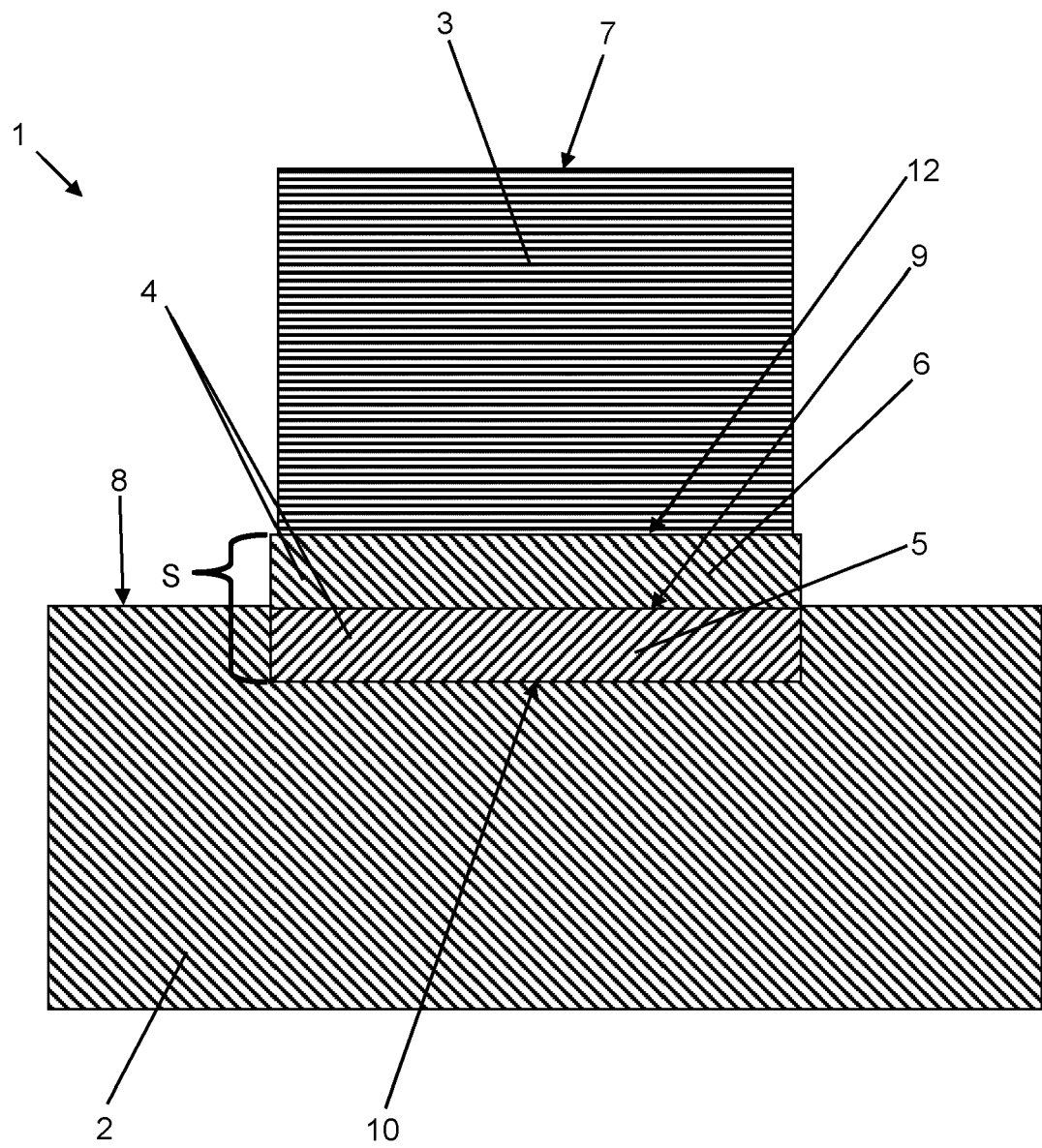
35

40

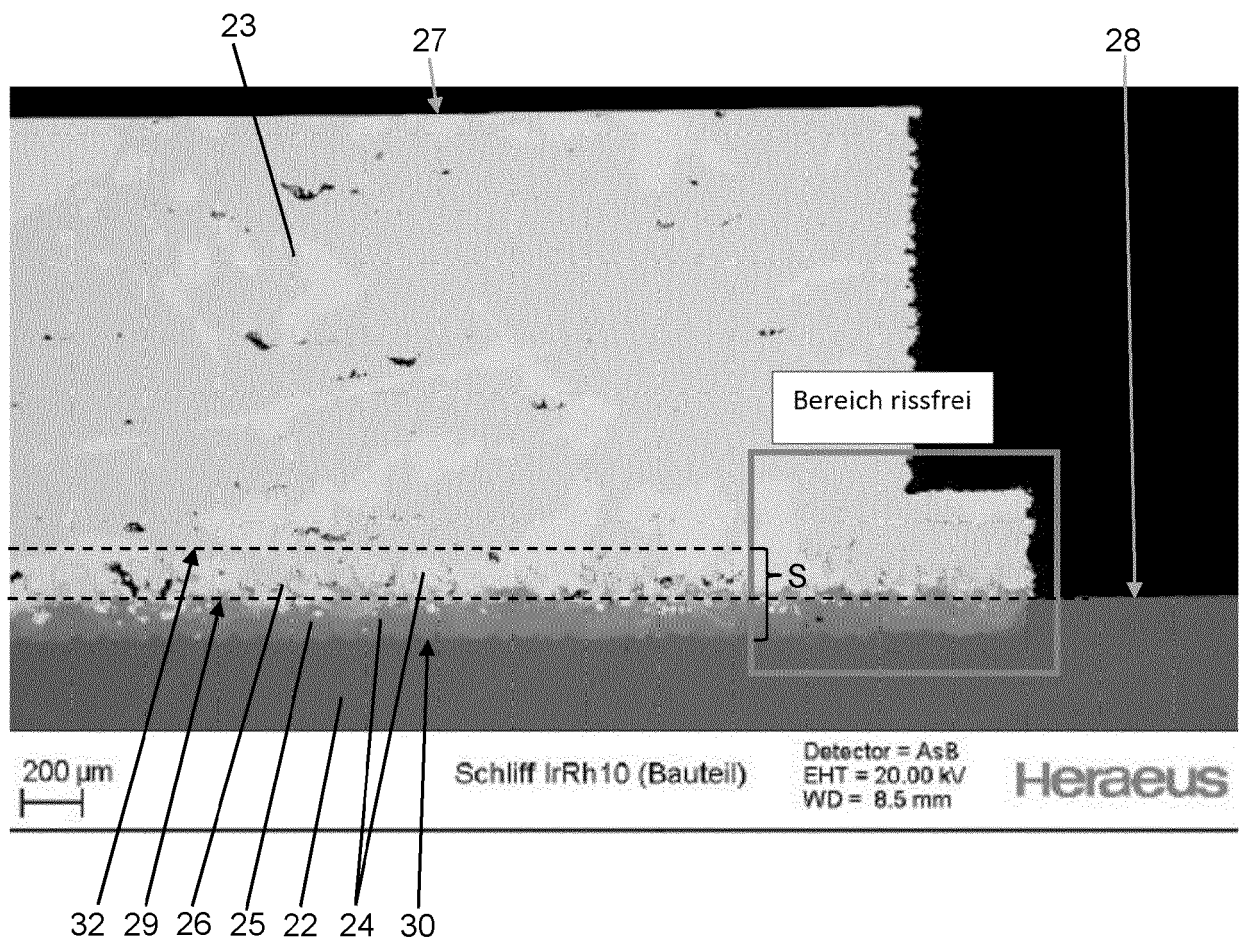
45

50

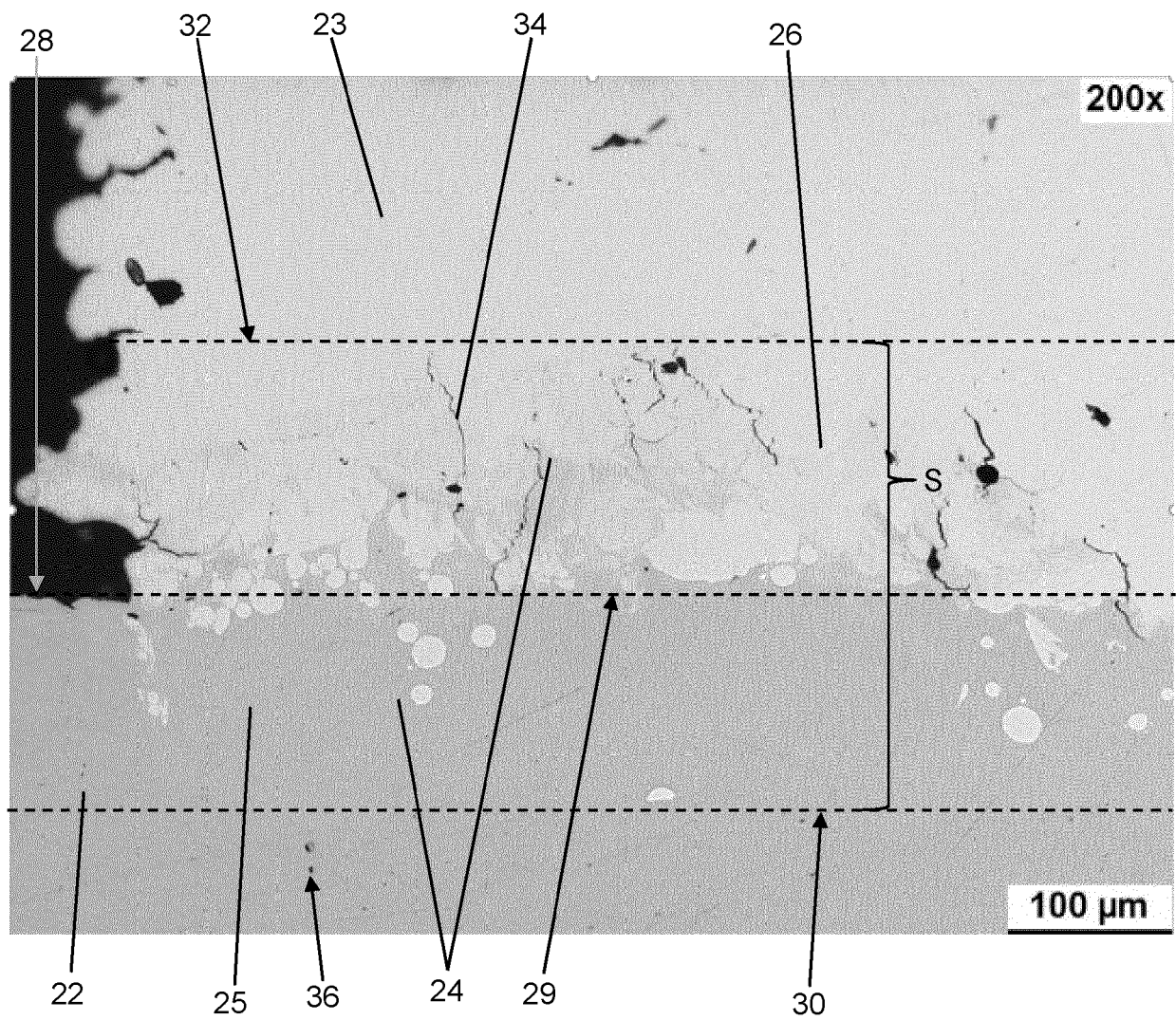
55



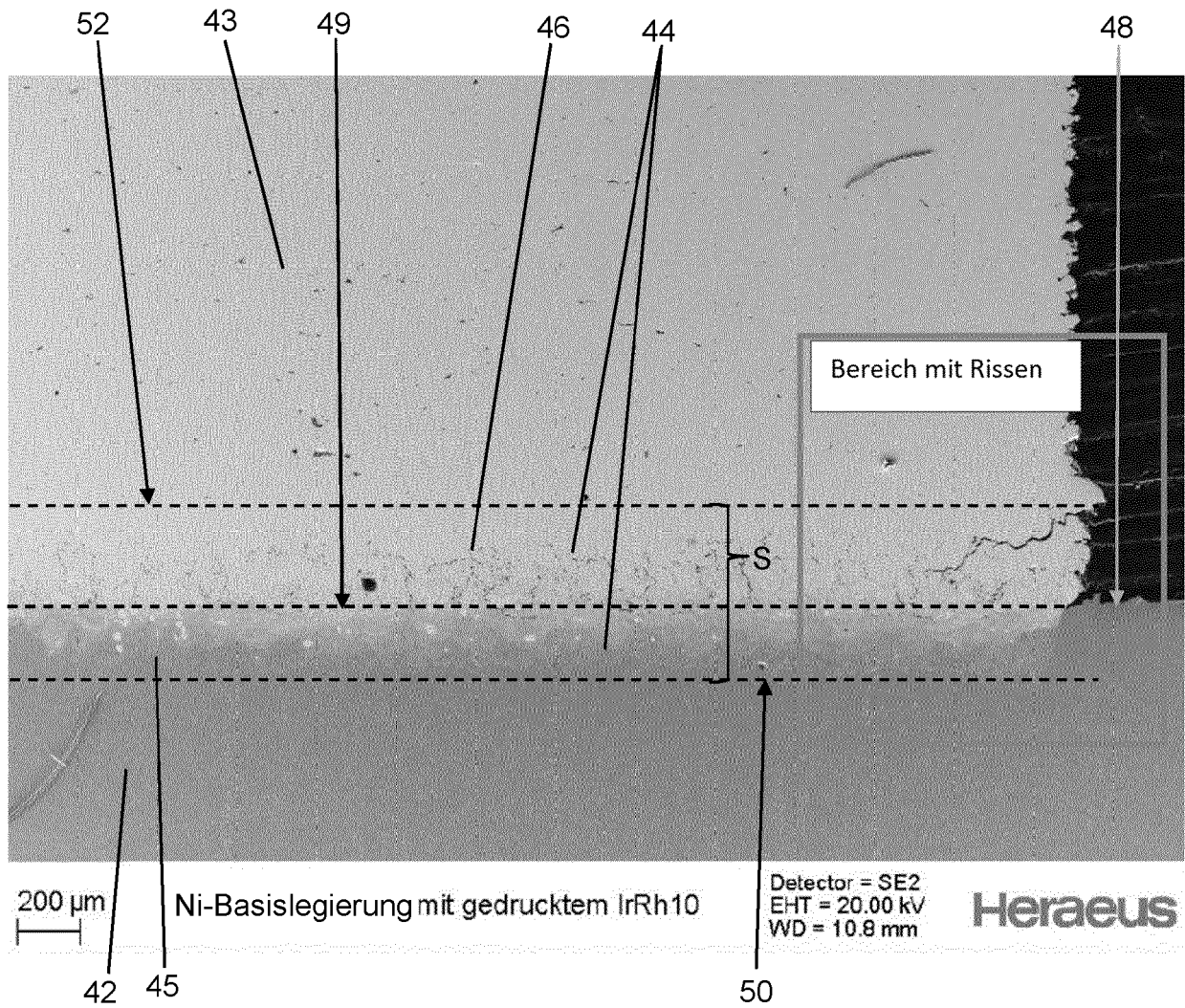
Figur 1



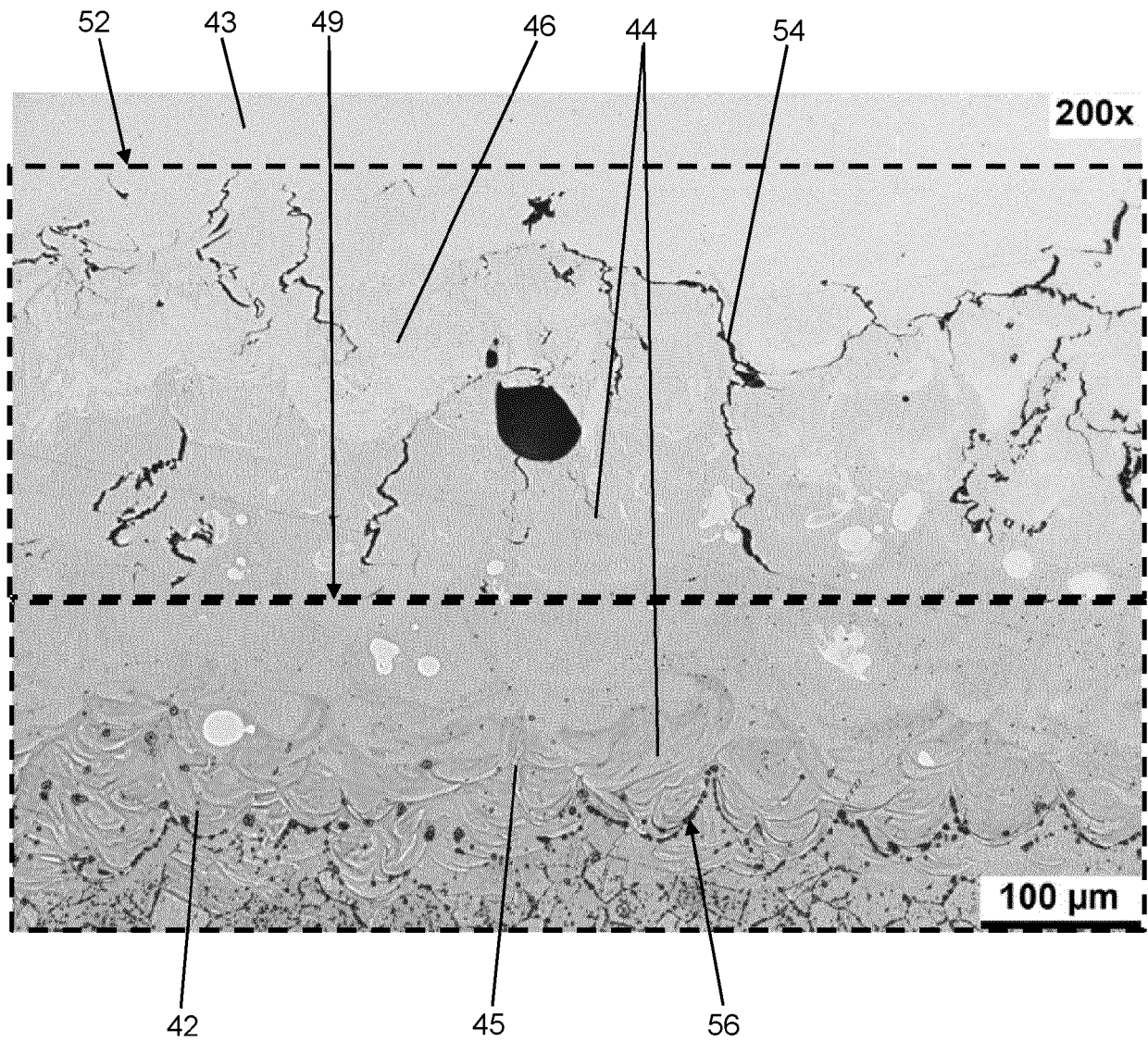
Figur 2



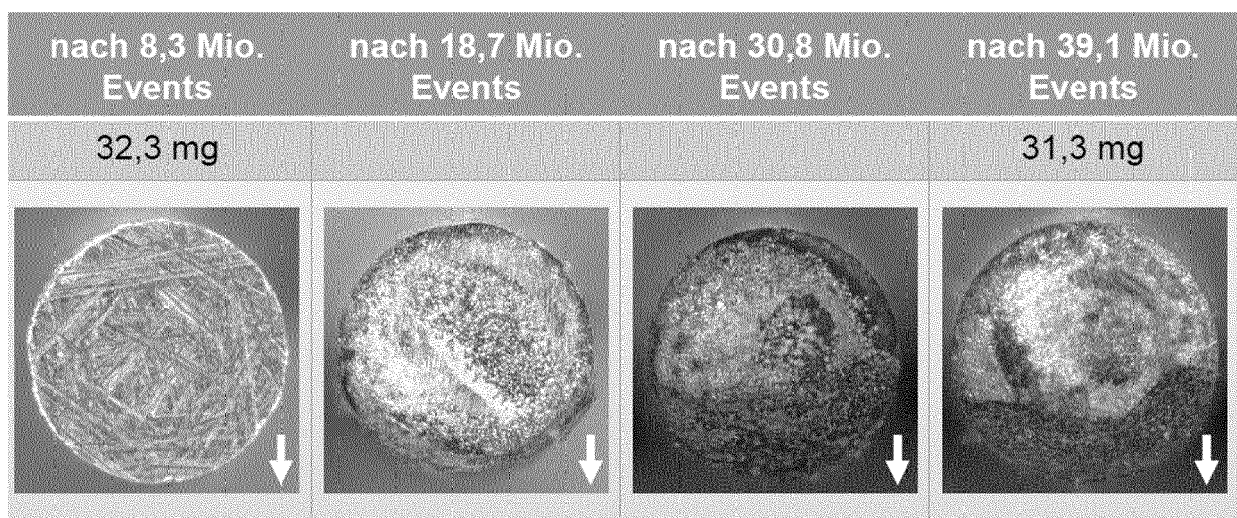
Figur 3



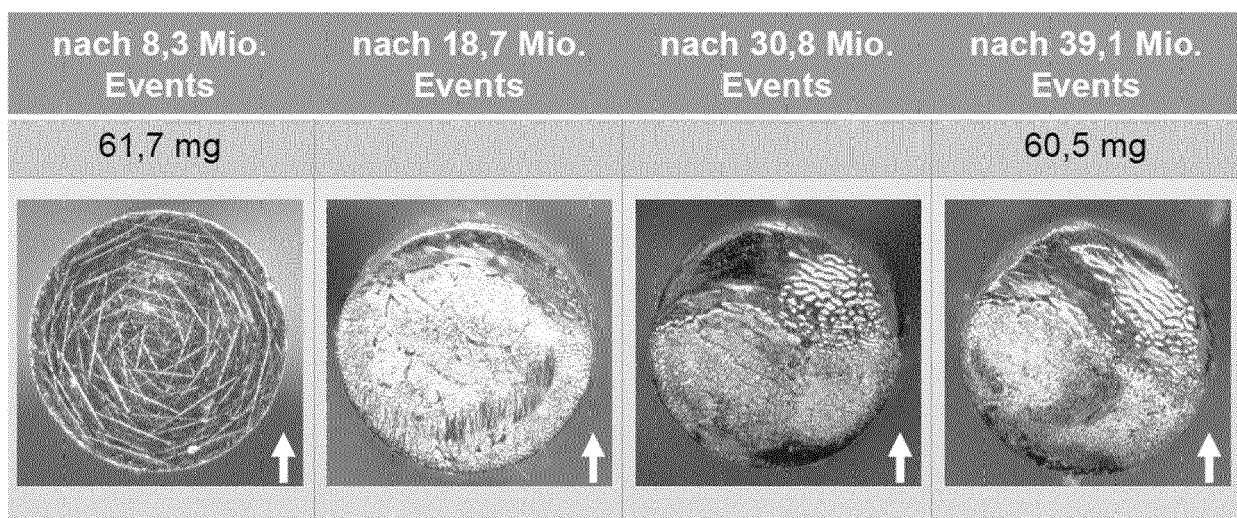
Figur 4 (Stand der Technik)



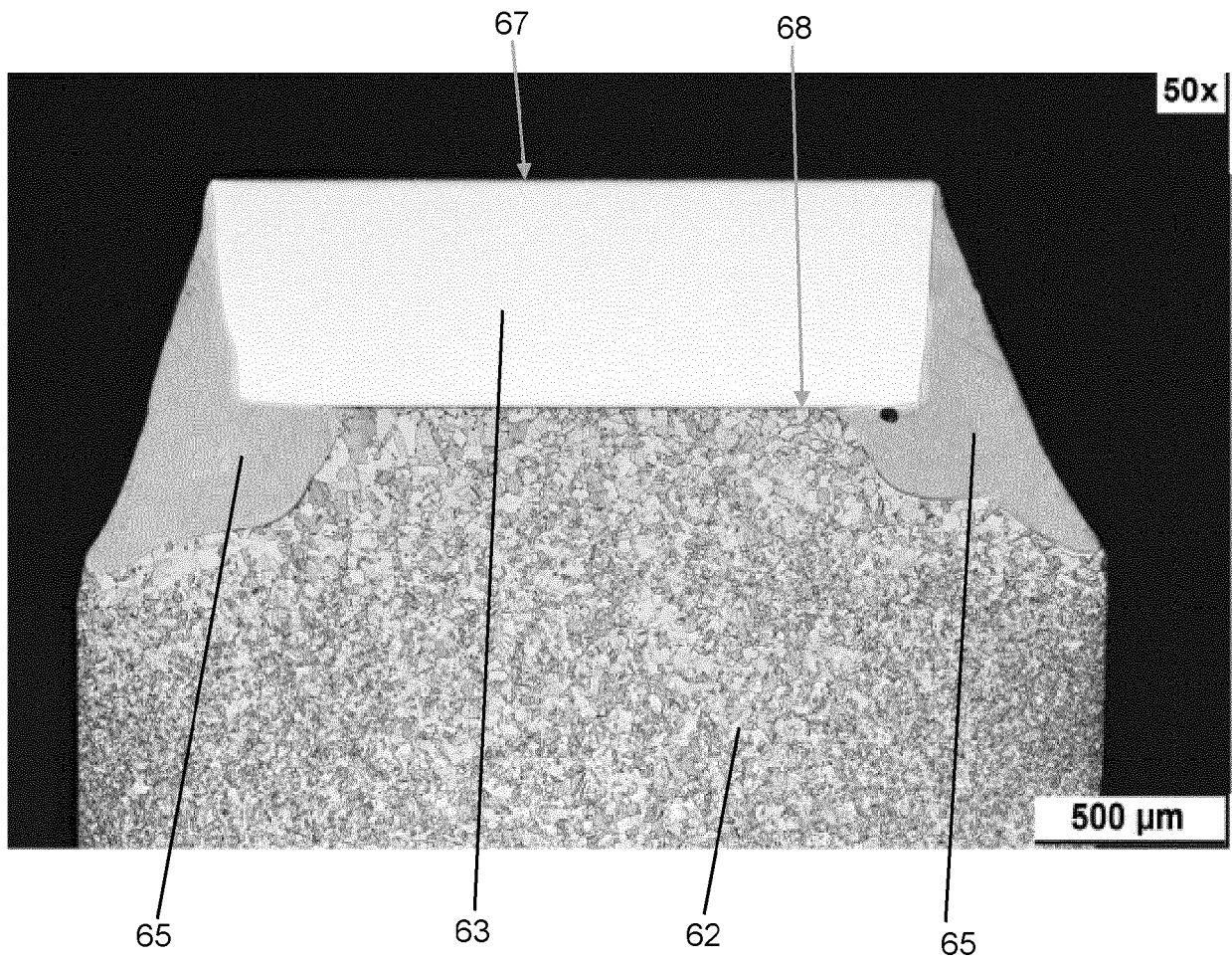
Figur 5 (Stand der Technik)



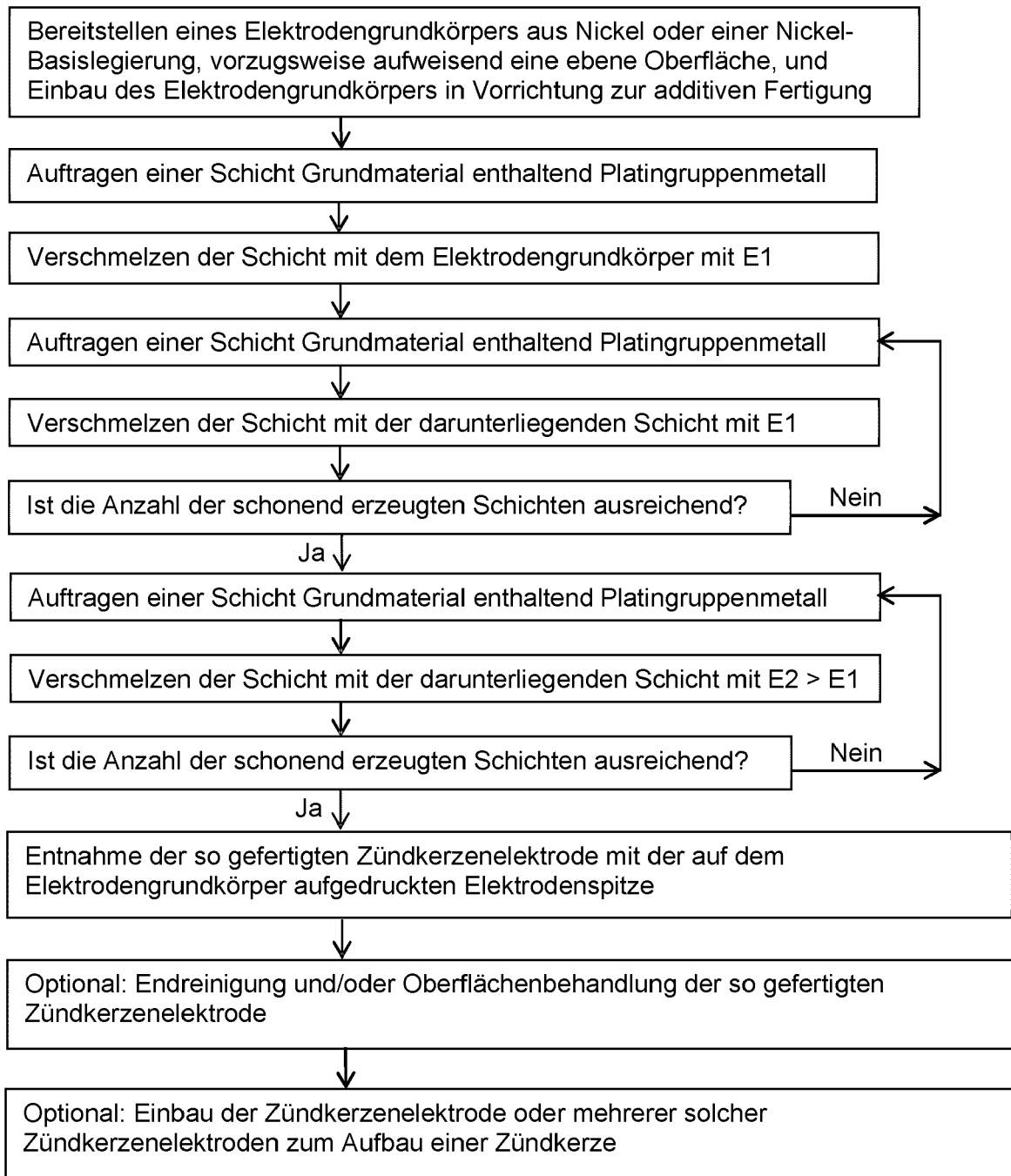
Figur 6



Figur 7 (Stand der Technik)



Figur 8 (Stand der Technik)



Figur 9



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 23 18 2276

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

1

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	US 2022/059999 A1 (RITSEMA NICHOLAS [US] ET AL) 24. Februar 2022 (2022-02-24) * Absatz [0054] - Absatz [0061]; Abbildungen 5-10 * * Absatz [0043] - Absatz [0053] * -----	1-15	INV. H01T13/20 H01T13/32 H01T13/39 H01T21/02
X	CZ 308 814 B6 (BRISK TABOR AS [CZ]) 9. Juni 2021 (2021-06-09) * Machine translation; Ansprüche 1-3; Abbildungen 1-5 * -----	1-15	
A	CZ 306 282 B6 (BRISK TÁBOR A S [CZ]) 16. November 2016 (2016-11-16) * Machine translation; Abbildungen 1-4 * -----	1-15	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
			H01T
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort München		Abschlußdatum der Recherche 27. September 2023	Prüfer Ernst, Uwe
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 23 18 2276

5 In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

27-09-2023

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2022059999 A1	24-02-2022	CN 116267027 A	20-06-2023
		DE 112021003566 T5	20-04-2023
		US 2022059999 A1	24-02-2022
		WO 2022040544 A1	24-02-2022
CZ 308814 B6	09-06-2021	KEINE	
CZ 306282 B6	16-11-2016	KEINE	

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- WO 00013274 A1 [0003]
- US 20200321756 A1 [0003]
- EP 2133968 B1 [0003]
- EP 3378593 A1 [0003]
- JP 4392130 B [0003]
- DE 102019203431 A1 [0003]
- US 20170085061 A1 [0003]
- WO 2019025795 A1 [0007]
- US 2006028106 A1 [0007]