

Technische Universität Dresden
Fakultät Maschinenwesen
Professur für Laser- und Oberflächentechnik

**Bestimmung des Aufmischungsgrades beim Laser-Pulver-
Auftragschweißen mittels laserinduzierter
Plasmaspektroskopie (LIPS)**

von: Alexander Ohnesorge

geboren am: 30.11.1974 in: Dresden

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor-Ingenieur

(Dr.-Ing.)

vorgelegte Dissertation.

Eingereicht: 24.10.2007

Verteidigt: 08.10.2008

Gutachter: Prof. Dr.-Ing. habil. E. Beyer
Prof. Dr.-Ing. habil. U. Füssel
Dr. rer. nat. J. Steinwandel

Prof. Dr.-Ing. V. Thoms
Vorsitzender der Prüfungskommission

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand in Zusammenarbeit zwischen dem Fraunhofer Institut für Werkstoff- und Strahltechnik (IWS) in Dresden und dem Forschungsbereich der EADS Dornier GmbH/DaimlerChrysler Forschung und Technologie in Friedrichshafen. Ich möchte mich bei allen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Mein besonderer Dank gilt meinen betreuenden Hochschullehrern, Prof. Dr. Eckhard Beyer und Prof. Dr. Uwe Füssel, sowie Dr. Jürgen Steinwandel für die interessante Themenstellung, die zahlreichen Diskussionen und die Übernahme der Gutachten.

Für die fachlichen Diskussionen und das stete Interesse am Fortgang der Arbeit danke ich Dr. Jörg Höschele und Dr. Steffen Nowotny, die immer ein offenes Ohr für anstehende Probleme hatten.

Besonders gedankt sei Prof. Dr. Ulrich Panne und Dr. Igor Radivojevic für die fachliche und experimentelle Unterstützung, von der vorliegende Arbeit maßgeblich profitiert hat.

Herzlich bedanken möchte ich mich auch bei Dr. Dietrich Lepski und Dr. Johannes Müllers für die Anregungen und die Durchführung der Simulationsrechnungen.

Mein Dank gilt weiterhin Josef Baiker und Gerhard Schreiber für die Umsetzung der Auger- bzw. XRD-Messungen, welche nach dem Ende meiner Tätigkeit in der EADS Dornier GmbH durchgeführt wurden.

Bedanken möchte ich mich auch bei Prof. Dr. Elke Simmchen, Dr. Stefan Baunack und Dr. Michael Ruhnnow für die Ratschläge in der Schlussphase der Arbeit.

Meinen Kollegen und Freunden Dr. Andreas Krause, Martin Kutzer und Simone Kirschke danke ich für die kritische Durchsicht des Manuskriptes und die vielen hilfreichen Hinweise.

Schließlich möchte ich mich bei meiner Familie für die Unterstützung und den Zuspruch während der Zeit der Anfertigung der vorliegenden Arbeit bedanken.

Dresden, im Oktober 2007

Alexander Ohnesorge

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Motivation.....	3
2	Grundlagen und Stand der Technik.....	6
2.1	Laserinduzierte Plasmaspektroskopie.....	6
2.1.1	Verdampfung des Probenmaterials und Plasmabildung.....	6
2.1.2	Prinzip der Laserinduzierten Plasmaspektroskopie (LIPS).....	14
2.1.3	Quantitative Elementanalyse mittels LIPS.....	18
2.1.4	LIPS-Anwendungen.....	24
2.2	Besonderheiten der Echelle-Spektroskopie.....	28
2.3	Prinzip des Laser-Pulver-Auftragschweißens (LPA).....	32
3	Aufgabenstellung für Analyse und Probenpräparation.....	39
3.1	Materialaufmischung und Qualität der Beschichtung.....	39
3.2	Vorgehensweise bei der LIPS-Verfahrensqualifikation.....	42
4	Experimenteller Aufbau und Entwicklung eines Messkopfes.....	47
4.1	Messaufbau zur LIPS-Verfahrensqualifikation (Offline-Versuche).....	47
4.2	Konstruktion eines Messkopfes zur Online-Detektion der Spektren am LPA-Prozess.....	49
5	Qualifikation von LIPS als Prozesskontrolle beim LPA-Prozess.....	51
5.1	Wahl der Emissionslinien und Auswertemethodik.....	51
5.1.1	Detektion der Spektren (Versuchsführung).....	51
5.1.2	Linienauswahl.....	53
5.1.3	Örtliche und zeitliche Mittelung der Messsignale.....	58
5.1.4	Referenzanalytik und Kalibrierung.....	61
5.2	Vorversuche zur Eignung der LIPS-Methode.....	63
5.3	Offline-Messreihen zur Verfahrensqualifikation.....	70
5.4	Online-LIPS-Messungen am LPA-Prozess.....	85
6	Dynamik der Materialaufmischung beim LPA-Prozess.....	115

6.1	Mechanismus der Aufmischung	115
6.2	Vergleich von Experiment und Simulation.....	120
7	Technische Realisierung einer LIPS-basierten Prozesskontrolle am LPA-Prozess.....	126
7.1	Bewertung der Ergebnisse und Schlussfolgerungen für Verfahrenseinsatz	126
7.2	Einsatz von LIPS zur Qualitätskontrolle LPA-beschichteter Bauteile.....	130
7.3	Steigerung der analytischen Leistungsfähigkeit der LIPS- Methode.....	134
8	Zusammenfassung und Ausblick.....	139
9	Abkürzungsverzeichnis	142
10	Anhang	145
	A1 Elemente der Plasmadiagnostik.....	145
	A2 Abbildungen	150
	A3 Methode des Vergleichs von Mittelwerten.....	158
11	Literaturverzeichnis.....	161

1 Einleitung und Motivation

Die in der modernen Technik an Bauteile und Werkzeuge gestellten Anforderungen bedingen oftmals die Funktionsteilung von Werkstoffvolumen und Werkstoffoberfläche. Dadurch ist es möglich, die Volumen- und Oberflächeneigenschaften an die auftretenden Beanspruchungen getrennt anzupassen. Die Bedeutung von Oberflächen- und Beschichtungstechnologien hat in den letzten Jahren erheblich zugenommen.

Das **Laser-Pulver-Auftragschweißen (LPA)** ist der Gruppe der thermischen Beschichtungsverfahren zuzuordnen. Es findet dort Anwendung, wo höchste Anforderungen an die Steuerbarkeit des Beschichtungsprozesses hinsichtlich eines präzisen Materialauftrages und einer geringen thermischen Belastung des bearbeiteten Werkstücks gestellt werden.

Im Falle der einstufigen LPA-Prozessführung wird ein cw-Laserstrahl auf das zu beschichtende Substrat fokussiert. Der Wechselwirkungszone von Laserstrahlung und Werkstück wird mittels eines Trägergases der pulverförmige Zusatzwerkstoff zugeführt. Das Grundmaterial und die Pulverpartikel werden unter der Einwirkung des Lasers angeschmolzen und bilden nach dem Erstarren eine Schicht mit spezifischen Eigenschaften. Unter anderem konzentrieren sich die LPA-Anwendungen auf den Oberflächenschutz, wobei die mechanischen, chemischen oder thermischen Eigenschaften von Werkstückoberflächen dahingehend geändert werden sollen, dass diese besonders hohen Beanspruchungen widerstehen können.

Während des Beschichtens kommt es infolge von Temperaturunterschieden innerhalb des Schmelzbades zu Konvektionsströmungen. Dadurch wird Grundmaterial (Substrat) in die Beschichtungsraupe aufgemischt. Der Anteil des Substratwerkstoffes im Raupenvolumen wird Aufmischungsgrad η genannt und hat maßgeblichen Einfluss auf die Eigenschaften und Qualität der Beschichtung.

Aufgrund der Abhängigkeit des Aufmischungsgrades von den Prozessparametern und der Oberflächenbeschaffenheit des Substratwerkstoffes, die jeweils gewissen Schwankungen unterworfen sein können, besteht seitens der Anwender des Laser-Pulver-Auftragschweißens Bedarf an einer in-situ Prozesskontrolle. Dies gilt umso

mehr, je komplexer das Anforderungsprofil an die Beschichtungen und je höher die Herstellungskosten der Bauteile sind. So können kleinste Änderungen der oberflächennahen Elementverteilung beispielsweise die Korrosionseigenschaften von Werkstücken signifikant ändern. Durch eine Online-Prozesskontrolle in Verbindung mit einer verbesserten Steuerbarkeit und Prozessregelung kann eine gleich bleibend hohe Qualität der Beschichtungen sichergestellt werden. Zudem könnten sich hierdurch weitere Möglichkeiten für den Einsatz des LPA-Verfahrens erschließen.

Unterscheiden sich Grund- und Zusatzwerkstoff in ihrer Elementzusammensetzung voneinander, so stellt die Emissionsspektroskopie Laserinduzierter Plasmen, im Folgenden als Laserinduzierte Plasmaspektroskopie (LIPS) bezeichnet, ein geeignetes Mittel zur Überwachung des Aufmischungsgrades dar [1].

Neben ihrer Onlinefähigkeit und der berührungslosen Analyse besteht ein weiterer Vorteil von LIPS gegenüber anderen Verfahren insbesondere in der entfallenden Probenpräparation und der damit verbundenen Zeit- und Kostenersparnis. Letztere Eigenschaften zeichnen LIPS gegenüber den bisher zur Analyse des Aufmischungsgrades eingesetzten Verfahren, wie EDX (Energiedispersive Röntgenanalyse) oder nasschemischen Methoden, aus. Diese erfordern eine nicht zerstörungsfreie Probenahme bzw. Probenpräparation, die sich nicht in den LPA-Bearbeitungsprozess integrieren lässt. Da das ablatierte Volumen mikroskopisch klein ist, handelt es sich zudem um ein quasi zerstörungsfreies Verfahren. Oberfläche und Schichteigenschaften werden nicht beeinträchtigt.

Mit der vorliegenden Arbeit soll ein neues und onlinefähiges Verfahren zur Prozessdiagnostik bei LPA-Anwendungen entwickelt und qualifiziert werden. Der in LPA-Beschichtungen vorliegende Aufmischungsgrad soll mit Hilfe der Methode der Laserinduzierten Plasmaspektroskopie noch während des Bearbeitungsprozesses detektiert, und so einer Regelung zugänglich gemacht werden. Die anhand eines ausgewählten und in der industriellen Praxis verwendeten Werkstoffsystems aufgezeigte Methodik ist auf weitere Werkstoffkombinationen übertragbar. Hierbei sind grundlegende Zusammenhänge zwischen metallurgischen Eigenschaften der Beschichtungen und den generierten LIPS-Messsignalen herauszuarbeiten. Es ist festzustellen, inwieweit die realen Aufmischungsverhältnisse durch die definierten Spektralmerkmale abgebildet, d.h. technisch relevante Konzentrationsänderungen auf Basis der LIPS-Messsignale detektiert werden können. Dazu ist mittels LIPS zunächst eine größere Bandbreite möglicher Aufmischungsgrade für das betrachtete

Werkstoffsystem zu untersuchen, wie sie im Falle von Verfahrensfehlern auftreten kann. Das analytische Auflösungsvermögen des verwendeten Online-LIPS-Messsystems ist in einem vom LPA-Anwender vorgegebenen technisch relevanten Bereich der Elementverteilung in der Schicht zu bestimmen. Die LIPS - Analyse erfolgt im Online-Regime zerstörungs- und probenahmefrei und ist mit vertretbarem Aufwand am LPA-Prozess integrierbar. Des Weiteren sind Vorschläge zur technischen Umsetzung und zu möglichen Anwendungen einer LIPS-basierten Prozesskontrolle zur Bestimmung des Aufmischungsgrades von LPA-Beschichtungen abzuleiten und zu bewerten.

2 Grundlagen und Stand der Technik

2.1 Laserinduzierte Plasmaspektroskopie

2.1.1 Verdampfung des Probenmaterials und Plasmabildung

- Verdampfung

Zur Stoffanalyse mittels LIPS muss eine kleine Menge des zu untersuchenden Stoffes verdampft und zur Emission der für die Konstituenten charakteristischen Linienstrahlung angeregt werden. Dazu wird ein Laserpuls auf die Probenoberfläche fokussiert, wobei der in der Probe absorbierte Anteil der Strahlungsenergie das Material lokal auf Siedetemperatur erhitzt. Die absorbierte Energiemenge muss dabei größer sein als jene, die durch Wärmeleitung in das Probeninnere und durch Wärmestrahlung abgeführt wird. Demzufolge muss die Intensität der Laserstrahlung oberhalb einer bestimmten Schwellintensität liegen. Die Absorption von Strahlung im sich bildenden atomaren Materialdampf führt zur Ionisation und elektronischen Anregung eines Teils der dampfförmigen Materie. Es entsteht ein Plasma.

Folgende Pulslasersysteme wurden im Rahmen der durchgeführten Versuchsreihen zur Erzeugung des Plasmas verwendet:

- i) **Offline:** gütegeschalteter Nd:YAG, $\lambda=266\text{ nm}$ (frequenzvervierfacht), Pulslänge $\tau_P=7\text{ ns}$, Pulsenergie $E_P=25\text{ mJ}$, fokaler Durchmesser des Laserspots $d_L=40\text{ }\mu\text{m}$

Durch den Einsatz einer Blende werden in der experimentellen Konfiguration der Offline-Versuche die Flanken des Gaußförmigen Strahlprofils abgeschnitten, und es kann von einem annähernd zylinderförmigen Strahlprofil (Top-Hat-Profil) ausgegangen werden. Die Leistungsdichte des Ablationslasers verringert sich dadurch auf etwa $I_{\text{offline}}=2,5\cdot 10^9\text{ Wcm}^{-2}$.

- ii) **Online:** gütegeschalteter Nd:YAG, $\lambda=1064\text{ nm}$ (Fundamentale), Pulslänge $\tau_p=7\text{ ns}$, Pulsenergie $E_p=40\text{ mJ}$, fokaler Durchmesser des Laserspots $d_L=600\text{ }\mu\text{m}$

Im Folgenden sollen einige, für die Ablation mit Nanosekunden-Lasersystemen wichtige Aspekte des Verdampfungs- und Anregungsprozesses angeführt werden.

Bei der Verwendung von ns-Laserpulsen lässt sich der Ablationsprozess in guter Näherung in folgende Phasen einteilen: (I) Wechselwirkung der Laserstrahlung mit der Probe, Erwärmung und Verdampfung von Probenmaterial; (II) Ausbildung eines Plasmas und Wechselwirkung des Plasmas mit der Laserstrahlung; (III) Adiabatische Expansion des Plasmas (im vorliegenden Fall in die umgebende Luftatmosphäre), Rekombination und Zerfall des Plasmas.

Während eines realen Ablationsvorganges kommt es zur zeitlichen Überlagerung dieser drei Phasen, die wiederum von der Dauer, der Wellenlänge und der Leistungsdichte des Laserpulses sowie den physikalischen und chemischen Eigenschaften des Probenmaterials abhängen.

In Metallen erfolgt die Absorption der Laserstrahlung in erster Linie durch inverse Bremsstrahlung (IB) der Leitungselektronen in einer oberflächennahen Schicht. Die beschleunigten Leitungselektronen geben einen Teil der aufgenommenen Energie durch Stöße mit den Gitterbausteinen an das Probenmaterial weiter.

In der Regel ist eine fraktionierte Verdampfung [3] bei quantitativen LIPS-Analysen unerwünscht. Die Verdampfung des Probenmaterials sollte stöchiometrisch erfolgen, sodass entstehender Materialdampf und Probe die gleiche chemische Zusammensetzung aufweisen.

Die so genannte optische Eindringtiefe, die durch das frequenz- und temperaturabhängige Absorptionsvermögen des Materials bestimmt wird, beträgt für Metalle und Laserwellenlängen im sichtbaren Bereich ca. $\delta_{opt}\approx 10 - 100\text{ nm}$ [4], [5].

Genauere Untersuchungen zeigen, dass das Absorptionsvermögen eines Materials zudem von der Oberflächenstruktur und der Temperatur abhängt. So steigt im Allgemeinen der Absorptionsgrad mit zunehmender Temperatur. Auch ein Phasenübergang fest-flüssig hat eine Zunahme des Absorptionsgrades zur Folge. Details hierzu werden z.B. von Beyer [6] [7], Dausinger [8] und Beck [9] angegeben.

Eine weitere charakteristische Größe zur groben Abschätzung der Wechselwirkung von Laserstrahlung mit Materie ist die Wärmeeindringtiefe δ_W . Diese lässt sich gemäß der Beziehung (2.1-1) abschätzen [10], [11], [12].

$$\delta_W = 2\sqrt{\kappa t} \quad (2.1-1)$$

κ ist dabei die Temperaturleitfähigkeit des Materials. Die Wärmeeindringtiefe stellt ein Maß dafür dar, welchen Weg die Wärmeenergie zu einer Zeit t nach Beginn der Oberflächenbestrahlung im Material zurückgelegt hat [12]. Für Eisen ergibt sich ein δ_W von mehreren hundert Nanometern.

Da im betrachteten Fall gilt: $\delta_{opt} \ll \delta_W$, ist von Oberflächenabsorption auszugehen. Nach [12] erfolgt die Wärmeleitung für $\delta_W/r_L \ll 1$ bei Gaußförmigen Strahlprofil in guter Näherung eindimensional, wobei r_L der Laserstrahlradius ist. Entsprechende Verhältnisse lagen in den durchgeführten Experimenten vor. Die zur Verdampfung notwendige Laserintensität ist dann unabhängig vom Durchmesser des Laserstrahlfokus auf der Probenoberfläche und kann wie folgt grob abgeschätzt werden [10], [13], [14]. Durch Gleichsetzen der in das Absorptionsvolumen $V=F\cdot\delta_W$ (F : bestrahlte Fläche) während der Zeit t eingebrachten Energie $A\cdot I\cdot F\cdot t$ mit der zur Verdampfung dieses Volumens notwendigen Energie $V\cdot\rho\cdot U$ erhält man die Beziehung (2.1-2).

$$I_{\min} = \frac{2\rho U}{A} \sqrt{\frac{\kappa}{t}} \quad (2.1-2)$$

wobei U die spezifische Verdampfungswärme, A der Absorptionsgrad, κ die Temperaturleitfähigkeit, ρ die Dichte des Targetmaterials und t die Pulsdauer des Lasers sind. Die zugeführte Energie muss größer sein als jene, die durch Wärmeleitung in das Targetinnere abgeführt wird. Für Nanosekundenlaser ergeben sich bei den im vorliegenden Fall verwendeten Materialien Mindestintensitäten der Größenordnung von einigen 10^8 Wcm^{-2} .

Der Zusammenhang zwischen der Intensität der Laserstrahlung und der bis zum Beginn der Verdampfung verstrichenen Zeit wird durch eine von Treusch [15] angegebene Beziehung beschrieben. Demnach gilt:

$$I = \frac{T_V}{Ar_F} \cdot \frac{\kappa\rho c_p \sqrt{2\pi}}{\arctan \sqrt{\frac{t_V 8\kappa}{r_F^2}}} \quad (2.1-3)$$

mit T_V Verdampfungstemperatur, ρ Dichte, c_p spezifische Wärmekapazität, t_V Zeit nach der Verdampfung einsetzt, r_F Fokusradius, A Absorptionsgrad.

Aus der Abschätzung der Zeit bis zum Beginn der Verdampfung in Relation zur Dauer des Laserpulses können Rückschlüsse hinsichtlich der Art der Verdampfung gezogen werden. Unter den in dieser Arbeit realisierten experimentellen Bedingungen mit $r_{F,offline}=30 \mu\text{m}$ und $I_{offline}=2,5 \cdot 10^9 \text{ Wcm}^{-2}$ für die Offline-Versuche und $r_{F,online}=600 \mu\text{m}$ und $I_{online}=2 \cdot 10^9 \text{ Wcm}^{-2}$ während der Online-Messungen ergeben sich für Reineisen Zeiten von 0,2 bzw. 5 ns.

Nach ca. 0,2 ns beginnt das Targetmaterial im Falle der Offline-Versuche im Fokusbereich des Ablationslasers zu verdampfen, so dass bei einer Laserpulslänge von 7 ns von einer instantanen Verdampfung ausgegangen werden kann. Hierdurch können Fraktionierungseffekte weitgehend vermieden werden, die Zusammensetzung des Dampfes entspricht der der festen Probe.

Eine Fraktionierung des Targetmaterials (nichtstöchiometrische Verdampfung) wurde zudem vornehmlich für NIR- und IR-Laserwellenlängen beobachtet und dürfte bei einer Wellenlänge von 266 nm (Offline-Versuche) eine untergeordnete Rolle spielen [16], [17].

Für die durchgeführten Online-Messungen ergibt sich gemäß (2.1-3) eine Zeitdauer in der Größenordnung der Laserpulslänge selbst. Dabei ist zu beachten, dass in Beziehung (2.1-3) ein Wert für den Absorptionsgrad eingesetzt wurde (Fe: 0,36), der dem einer glatten Eisenoberfläche entspricht. Insbesondere bei den Messungen im Online-Regime dürften aber die Absorptionskoeffizienten durch raue Oberflächen und sich ausbildende Oxidschichten höhere Werte annehmen, was Energieeintrag und Materialverdampfung begünstigt. Hinzu kommt, dass beide mit LIPS detektierten Elemente Eisen und Kobalt ähnliche spezifische Verdampfungsenthalpien aufweisen, wodurch Fraktionierungseffekte vermieden werden. Die in Abschnitt 5 vorgestellten Ergebnisse und die gute Korrelation zwischen LIPS-Signal und tatsächlicher Elementverteilung in den untersuchten Beschichtungen legen den Schluss nahe, dass die Zusammensetzung der erzeugten Plasmen bezüglich der Elemente Eisen und Kobalt stets derjenigen der festen Probe entspricht. Solange, wie im hier

betrachteten Fall, die zur Erstellung der Kalibrierkurven herangezogenen Proben in ihrer chemischen Zusammensetzung den zu untersuchenden Proben entsprechen, kann eine LIPS-Analyse trotz auftretender Fraktionierungseffekte korrekte Ergebnisse liefern.

Quantitative Beschreibungen der Kinetik des Verdampfungsprozesses mittels Kurzpuls-laser finden sich z.B. bei Poprawe [12], Krokhin [14], Afanasyev [18] und Aden [19], [20]. Durch Lösung der eindimensionalen gasdynamischen Gleichungen (Massen-, Energie- und Impulsgleichung) erhalten Krokhin und Avanasjev Gleichungen für Dichte, Druck, Temperatur und Geschwindigkeit des sich ausbildenden Dampfes, die von Poprawe [12] überprüft, modifiziert und am Beispiel von KrF-Excimerlasern veranschaulicht werden. Voraussetzung für die Anwendbarkeit des Modells ist unter anderem die Annahme, dass es sich bei der abströmenden Gasphase näherungsweise um ein ideales Gas handelt und dass die Laserstrahlung nicht mit dem entstehenden Plasma wechselwirkt (optisch dünnes Plasma für Laserwellenlänge). Bei den auch in dieser Arbeit realisierten Leistungsdichten werden die Gültigkeitsgrenzen des obigen Modells überschritten. [10], [12]

Aden und Knight [20] berücksichtigen den Einfluss des Umgebungsgases und die Ausbildung von Stoßfronten während der Verdampfung. Die Kenntnis der hydrodynamischen und thermodynamischen Eigenschaften der gasförmigen Materie in der Wechselwirkungszone ermöglicht die Beschreibung der Absorptionsmechanismen und ihrer Schwellen, wodurch die Bedingungen für eine LIPS-basierte Diagnostik im Vorfeld verifiziert werden können. Weitere Einzelheiten werden beispielsweise in [6] und [7] diskutiert.

- Plasmabildung

Als Plasma soll im Folgenden ein makroskopisches Ensemble aus Neutralatomen, Ionen und Elektronen bezeichnet werden, das insgesamt elektrisch neutral ist, das aber so viele freie Ladungsträger enthält, dass die Systemeigenschaften durch interne und externe elektromagnetische Wechselwirkungen wesentlich bestimmt werden.

Übersteigt, wie im experimentell untersuchten Fall, die Laserintensität auf dem Target einen Wert von ca. 10^8 Wcm^{-2} , so bildet sich über dem Fokusbereich des Lasers ein Plasma.

Durch die kosmische Hintergrundstrahlung, die natürliche Radioaktivität der Erde, Multiphotonenabsorption, vor allem aber durch thermische Emission aus dem Targetmaterial und den Atomen der Dampfphase kommt es zur Generierung erster freier Elektronen im Materialdampf.

Einen Anhaltspunkt bezüglich der für die Plasmazündung notwendigen Elektronendichte n_e in Abhängigkeit von der Laserfrequenz ν_L gibt die Beziehung (2.1-4) [16].

$$n_e = \frac{\epsilon_0 m_e 4\pi^2 \nu_L^2}{e^2} \quad (2.1-4)$$

ϵ_0 ist die Dielektrizitätskonstante, m_e die Elektronenmasse und e die Elementarladung. Beyer [7] und Rieder [21] berechnen die Dichte der freien Elektronen im Materialdampf mittels der Saha-Gleichung unter Berücksichtigung der Druckabhängigkeit der Neutralteilchendichte.

Im Allgemeinen ist bei den im Rahmen der vorliegenden Arbeit experimentell realisierten Bedingungen im ns-Laserpulsregime eine zur Plasmazündung ausreichend hohe Dichte freier Elektronen von ca. 10^{18} cm^{-3} vorhanden [12], [16].

Vornehmlich über den Prozess der inversen Bremsstrahlung nehmen die freien Elektronen Energie aus dem Strahlungsfeld des Lasers auf und geben diese durch Stoßprozesse an die Atome und Ionen des Dampfes weiter. In der Folge kommt es zu einem sprunghaften Anstieg der Konzentration freier Elektronen im Dampf- bzw. Plasmavolumen. Zum einen können energiereiche Elektronen, deren kinetische Energie größer als das Ionisationspotential von Neutralatomen ist, diese durch inelastische Stöße ionisieren (2.1-5) (Stoßionisation). Die dabei frei werdenden Elektronen nehmen wiederum Energie aus dem Laserfeld auf, so dass es zur Kaskadenionisation des Materialdampfes kommt. Die Elektronenkonzentration nimmt exponentiell mit der Zeit zu.



Voraussetzung hierfür ist neben der Existenz freier Ladungsträger (Elektronen) in der Wechselwirkungszone, dass die Elektronen ausreichend Energie aus dem Strahlungsfeld aufnehmen, um das Ionisationspotential der neutralen Gasatome bzw. der Festkörperelektronen (Target) überwinden zu können.

Ein zweiter Mechanismus zur Generierung freier Elektronen ist die Multiphotonenionisation (2.1-6), die insbesondere im Falle hoher Bestrahlungsstärken (ps- und fs-Laserpulse) und in UV-Plasmen von großer Bedeutung ist.



Die simultane Absorption einer bestimmten Anzahl m von Photonen führt dazu, dass ein zunächst gebundenes Elektron das Ionisationspotential überwinden kann. Es muss also die Bedingung $mh\nu_L \geq \chi_i$ erfüllt sein, wobei ν_L die Frequenz der Laserstrahlung und χ_i das erste Ionisationspotential des Atoms bzw. Moleküls sind.

Multiphotonenionisation ist bei der Wellenlänge des Nd:YAG-Lasers von 1064 nm gegenüber der inversen Bremsstrahlung in Verbindung mit Stoßionisation als Ionisationsprozess vernachlässigbar [10], [12], [16].

Ein Maß für die Zunahme der Elektronenkonzentration im Dampfvolumen ist der Absorptionskoeffizient für inverse Bremsstrahlung. Näherungsbeziehungen zur Abschätzung dieser Werte sind unter anderem bei Poprawe [12], Radziemski [22] und Panne [16] dokumentiert.

Radziemski [22] gibt eine Beziehung zur Bestimmung der Zeitdauer t_{Br} an, die für den Gasdurchbruch im Metaldampf benötigt wird. Die zur Ausbildung eines LIPS-Plasmas benötigte Zeitdauer bestimmt sich dann zu $t_{ges} = t_V + t_{Br}$, wobei t_V die Zeit zur Verdampfung des Targetmaterials ist.

Durch Absorption in dem sich ausbildenden Plasma kann die Probe vollständig von der einfallenden Laserstrahlung abgeschirmt werden. Übersteigt die Elektronendichte und damit die von ihr abhängige Plasmafrequenz einen kritischen Wert, so tritt Totalreflexion der Laserstrahlung am Plasma auf. Nach Sattmann [10] liegt der Wert der kritischen Elektronendichte, ab der Totalreflexion eintritt, für Nd:YAG-Laserstrahlung bei 10^{21} cm^{-3} .

Wichtige Wechselwirkungsprozesse elektromagnetischer Strahlung mit Plasmen werden durch Poprawe [12] ausführlicher behandelt.

So kommt es beim Überschreiten einer kritischen Intensität zur Ausbildung von Absorptionswellen (Laser Absorption Wave) im Materialdampf, wobei die Absorption der Laserstrahlung im Umgebungsgas vernachlässigbar ist. Diese lassen sich in zwei Spezialfälle unterteilen, den der LSC-Welle (Laser Supported Combustion-Wave) und den der LSD-Welle (Laser Supported Detonation-Wave). Ein Merkmal zur Unterscheidung beider Spezialfälle stellt die Absorptionslänge für die einfallende Laserstrahlung dar. Liegt die Absorptionslänge im Bereich der Dimension des abströmenden Dampfvolomens, so spricht man von einer LSC-Welle. Der sich mit Schallgeschwindigkeit in Richtung Laserquelle ausbreitende Materialdampf (Plasma) komprimiert die umgebende Atmosphäre. An der Grenzschicht zwischen komprimierter und unkomprimierter Atmosphäre kommt es zur Ausbildung einer Schockwelle, die aber für die Laserstrahlung weitgehend transparent bleibt. Durch Absorption von Laserstrahlung im Materialdampfstrom kommt es zur weiteren lokalen Aufheizung und Beschleunigung des abströmenden Dampfes. Die Wärmeleitung vom Dampf in das Target sorgt dafür, dass die Laserenergie mit hohem Wirkungsgrad in Verdampfung umgesetzt wird.

Bei LSD-Wellen erfolgt die Absorption der Laserstrahlung innerhalb weniger freier Weglängen der Gasteilchen des Dampfes. Die hierdurch beschleunigten Gasteilchen strömen vom Target weg, wobei es wiederum durch Kompression zu einer signifikanten Absorption der Laserstrahlung bereits in der Schockwelle kommt. Dieser Zustand setzt sich in das Umgebungsgas fort. Durch ein Ablösen der Absorptionsschicht vom Target ist keine effektive Wechselwirkung zwischen Laserstrahlung und kondensierter Materie mehr möglich. Die Ausbreitung dieses Zustandes entspricht einer freien Detonation, wobei die treibende Energie dem Strahlungsfeld des Lasers entnommen wird.

Die Ausbreitungsgeschwindigkeit des Dampfes ist dabei ein Charakteristikum für das jeweils vorliegende LSA-Wellenregime.

Expansion, Abkühlung und überwiegende Rekombination führen nach Ende des Laserpulses schließlich zum Zerfall des Plasmas, da die Ionisationskaskade nicht länger aufrechterhalten werden kann. Einzelheiten der Wechselwirkungsprozesse zwischen Plasma und Umgebung und zu den sich ausbildenden Absorptionswellen und ihren Eigenschaften finden sich bei Poprawe [12] und Radziemski [22].

2.1.2 Prinzip der Laserinduzierten Plasmaspektroskopie (LIPS)

Das Wissen über die chemische Zusammensetzung von Materialien und vorliegende Elementkonzentrationen ist im Hinblick auf eine Prozesskontrolle und Qualitätssicherung in der industriellen Produktion von fundamentaler Bedeutung.

Die Laserinduzierte Plasmaspektroskopie (LIPS), als Verfahren zur chemischen Analyse, zeichnet sich durch eine Reihe von Vorteilen gegenüber konventionellen und nicht laserbasierten Messmethoden aus. Sie ermöglicht eine schnelle und kostengünstige Bestimmung der chemischen Zusammensetzung der zu analysierenden Probe, bei hoher Nachweisempfindlichkeit und vergleichsweise geringem apparativen und finanziellen Aufwand. Mehrere Elemente können dabei gleichzeitig nachgewiesen und ihre Konzentrationen bestimmt werden (Multi-Elementanalyse). Das Verfahren eignet sich zur Untersuchung fester, flüssiger und gasförmiger Materialien auch in schwer zugänglichen oder kontaminierten Bereichen. Weitere Vorteile der LIPS-Methode stellen die berührungslose Analyse und die entfallende Probenpräparation dar.

Für LIPS-Untersuchungen wird ein gepulster, meist gütegeschalteter Laser auf das zu untersuchende Material fokussiert. Dabei kann es sich um Einfach- oder Mehrfachpulse hoher Intensität handeln. Der vom Material absorbierte Anteil der Strahlung führt zur Verdampfung, Ionisation und elektronischen Anregung einer kleinen Materialmenge. Während ihres Überganges in den elektronischen Grundzustand emittieren die in dem so erzeugten Mikroplasma enthaltenen angeregten Atome und Ionen Linienstrahlung, welche charakteristisch für die Konstituenten des Plasmas bzw. des ablatierten Volumens ist.

Die Emissionen des Plasmas werden über optische Elemente einem Spektrometer zugeführt, wo sie spektral aufgefächert und über eine Selektion elementspezifischer Linienstrahlung einer quantitativen Auswertung zugänglich gemacht werden.

Die wellenlängenabhängige Intensität der Strahlung in einem bestimmten Spektralbereich oder an diskreten Punkten im Spektrum wird vermessen, digitalisiert und in einem Rechner ausgewertet.

Die einzelnen Phasen der Plasmaanregung und Plasmaentwicklung, wie sie für LIPS charakteristisch sind, zeigt schematisch Abbildung 2.1-1 [4].

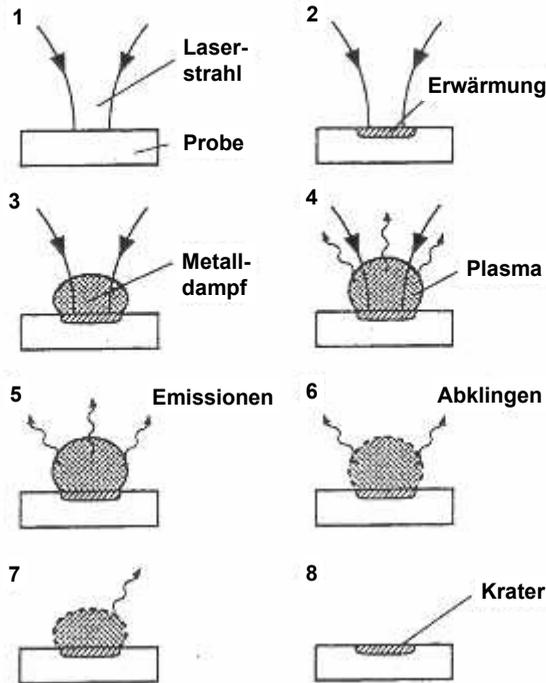


Abbildung 2.1-1: Phasen der Plasmaanregung bei der laserinduzierten Emissionsspektroskopie [4]

Die dargestellten Teilprozesse der Wechselwirkung zwischen Laserstrahlung und Probe, der Verdampfung, der Plasmabildung und Emission von Plasmastrahlung sind im Detail sehr komplex und hängen von einer Vielzahl physikalischer Parameter ab. Dazu gehören, wie in Abschnitt 2.1.1 und der dort aufgeführten Literatur diskutiert, unter anderem die Laserwellenlänge, die Intensität, die Dauer und Form des Laserpulses, der Strahldurchmesser an der Materialoberfläche, die optischen Eigenschaften der Materialoberfläche, die Wärmeleitfähigkeit des zu untersuchenden Materials und die Umgebungsbedingungen.

Im Anschluss an den Laserpuls emittiert das Plasma Strahlung zunächst breitbandig (Kontinuumsemissionen). Es handelt sich dabei um eine Überlagerung folgender Anteile:

- Rekombinationsstrahlung: Elektronen und Ionen rekombinieren unter Emission von Strahlung
- Bremsstrahlung: Vor allem Elektronen werden im elektrischen Feld von positiv geladenen Ionen abgebremst und geben einen Teil ihrer Energie in Form von Strahlung ab.
- Linienstrahlung: Beim Übergang von angeregten höheren Energieniveaus auf niedriger gelegene Niveaus geben die in den Atomen und Ionen gebundenen Elektronen Energie in Form von Strahlung ab.
- Wärmestrahlung

Nach einigen hundert Nanosekunden sind die Kontinuumsanteile weitgehend abgeklungen, die diskreten Emissionslinien der Plasmakonstituenten treten deutlich aus dem Restkontinuum hervor und erreichen ihre maximale Intensität. Die angeregten Atome und Ionen emittieren ihre Anregungsenergie und erzeugen ein für die Zusammensetzung des Plasmas charakteristisches Emissionsspektrum (Linienspektrum). Nach etwa 10 Mikrosekunden zerfällt das Plasma schließlich. Zur Verdeutlichung sind in Abbildung 2.1-2 die Zeitbereiche und die zugehörigen Plasmaemissionen dargestellt. E_0 bezeichnet die Energie des Grundzustandes, E_z die Ionisierungsenergie der Atome bzw. Ionen. E_i , E_m und E_n sind die Energieniveaus angeregter Zustände.

Das für LIPS verwendete Signal wird im Zeitbereich der Linienemissionen Abbildung 2.1-2(b) integriert, in dem die diskreten Emissionslinien ihre maximale Intensität erreichen. Die kontinuierlichen Anteile können dabei zeitlich weitgehend ausgeblendet werden.

Experimentell wurde nachgewiesen, dass die Emissionslinien verschiedener Elemente ihr Intensitätsmaximum zu leicht unterschiedlichen Zeitpunkten erreichen [16], [23], [24]. Das Zeitfenster für die Integration des LIPS-Signals ist so zu wählen, dass die Strahlungsmaxima der nachzuweisenden Elemente erfasst werden und die Fähigkeit von LIPS zur Multi-Elementanalyse erhalten bleibt. Hierzu ist es möglich, im Vorfeld zeitaufgelöste Messungen der interessierenden Emissionslinien vorzunehmen oder, wie in der vorliegenden Arbeit, auf Erfahrungswerte zurückzugreifen.

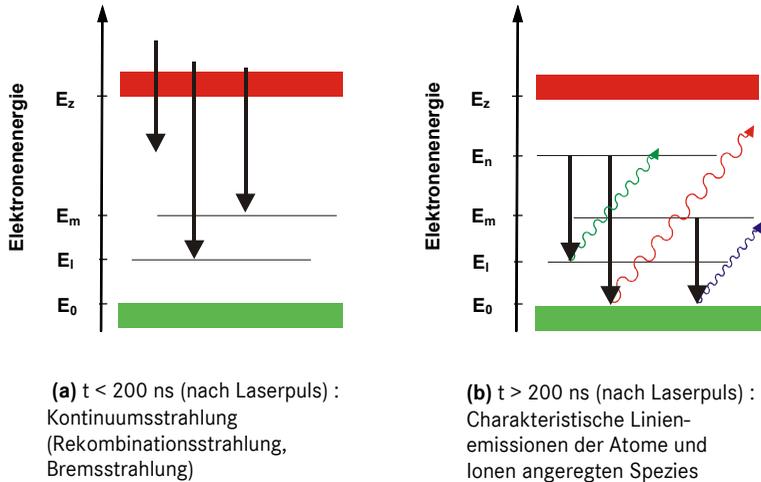


Abbildung 2.1-2: Zeitbereiche bezüglich des Laserpulses und zugehörige Plasmaemissionen ([16],[23])

Die LIPS-Analyse erfolgt berührungslos, wobei der Abstand zwischen Messkopf und Probe in Sonderfällen bis zu einigen Metern betragen kann. Zudem ist es möglich, durch optische Bauelemente wie Lichtleitfasern und Spiegelsysteme den Laserstrahl und die Plasmaemissionen zwischen schwer zugänglichen oder kontaminierten Bereichen und einer Basisstation (Laser, Spektrometer, PC usw.) problemlos zu übertragen.

Ein Nachteil von LIPS gegenüber herkömmlichen und in der Praxis angewendeten Analyseverfahren der optischen Emissionsspektroskopie (OES) ist mitunter ein etwas geringeres analytisches Auflösungsvermögen. Hauptursachen hierfür sind meist zu geringe Linienintensitäten und kurze Abklingzeiten der betrachteten elektronischen Übergänge.

Im Laborroutinebetrieb haben sich neben EDX bisher vor allem die Funkenspektroskopie und die ICP-Analyse (Inductively Coupled Plasma) etabliert, bei denen die zu untersuchende Probe in einer elektrischen Funkenentladung bzw. einer induktiv

erzeugten Plasmafackel angeregt wird. Im Falle der Funkenspektroskopie muss die untersuchte Probe elektrisch leitend sein, ICP wiederum setzt flüssige oder gasförmige Proben voraus. Beide Verfahren sind nicht berührungslos und damit nicht oder nur schwer in industrielle Fertigungsprozesse einzubinden.

Diesen Einschränkungen unterliegt LIPS nicht. Die analytische Leistungsfähigkeit von LIPS kann z.B. durch Pulsformung bzw. die Verwendung von Mehrfachpulsen deutlich gesteigert werden (Abschnitt 7.3).

2.1.3 Quantitative Elementanalyse mittels LIPS

Bei LIPS-basierten quantitativen Elementanalysen geht man davon aus, dass die Elementkonzentrationsverhältnisse im Plasma und in der untersuchten Probe übereinstimmen. Die Intensitäten der detektierten Emissionslinien sind dann ein Maß für die Häufigkeit der entsprechenden Spezies im Plasma bzw. des jeweiligen Elements in der Probe.

In einem optisch dünnen und stoßdominierten Plasma ist die gemessene Intensität einer Linie I_k proportional zur Dichte des Elements n_k im Plasma. Dabei besteht folgender Zusammenhang [4]:

$$I_k = G_k \left(N_j, P_{\text{Laser}}, t_{\text{Messung}}, \Delta t_{\text{Messung}}, F_{\text{Optik}} \right) \cdot n_k \quad (2.1-7)$$

$$\forall j \neq k$$

wobei in der Funktion G_k weitere, die Intensität beeinflussende Parameter zusammengefasst sind. Zunächst erfolgt der Verdampfungsprozess nicht vollständig unabhängig von der Zusammensetzung der Probe. An den Stoßprozessen im Plasma sind stets alle enthaltenen Elemente beteiligt. Diese Abhängigkeiten werden in der Literatur als „Matrixeffekte“ bezeichnet [24], [25]. P_{Laser} steht stellvertretend für die Einflussgrößen der verwendeten Laserstrahlung (Leistungsdichte, Leistungsdichteverteilung, Pulsdauer, Pulsform, Wellenlänge). Die Emissionen Puls-laser-induzierter Plasmen sind stark zeitabhängig. Lage und Größe des Integrationsfensters bezüglich der Plasmazündung bzw. des Endes des Laserpulses beeinflussen wesentlich die gemessene Intensität (Abschnitt 2.1.2, Abbildung 2.1-2). Weitere Details zur Abstrahlungscharakteristik laserinduzierter Plasmen werden beispielsweise in [16], [23], [26] behandelt.

Schließlich sind die gemessenen Intensitäten abhängig von den verwendeten optischen Elementen und der Charakteristik des Detektors. Diese Einflüsse werden durch den Parameter F_{Optik} zusammengefasst. Im Allgemeinen ist die Funktion G_k nicht bekannt.

Für quantitative Aussagen zur Elementkonzentration ist deshalb die Kalibrierung des Verfahrens notwendig. Vermessen werden zunächst Materialstandards, die bei sonst ähnlicher Elementverteilung unterschiedliche Gehalte des Analyten aufweisen. Das ermittelte LIPS-Signal wird jeweils über der bekannten Analytkonzentration des Materialstandards aufgetragen. Eine entsprechende Darstellung heißt Arbeits- oder Kalibrierkurve, wobei der funktionale Zusammenhang zwischen LIPS-Signal und der Konzentration des Analyten zwischen den einzelnen Messpunkten in geeigneter Form zu interpolieren ist. In den Grenzen des durch die verwendeten Standards abgedeckten Konzentrationsbereiches kann der Gehalt des Analyten einer unbekannt Probe (mit sonst ähnlicher chemischer Zusammensetzung) über die Vermessung des LIPS-Signals aus einer solchen Kalibrierkurve bestimmt werden. Voraussetzung ist dabei, dass die Kalibrierkurve unter denselben experimentellen Randbedingungen erstellt worden ist, unter denen auch die Messdaten der ‚unbekannten‘ Proben ermittelt werden.

Walther Gerlach und Eugen Schweitzer führten 1929 die Methode der internen Standardisierung in die optische Emissionsspektroskopie (OES) ein, und machten so den Weg für quantitative Elementanalysen frei [27]. Bis heute bedienen sich die meisten LIPS-Applikationen dieser Technik. Hierbei wird die Intensität einer Spektrallinie des Analyten mit einer zweiten, simultan erfassten Emissionslinie eines weiteren im Material enthaltenen Elements ins Verhältnis gesetzt. Folgende Vorgehensweisen sind bei der Wahl des internen Standards möglich:

- Verwendung einer (starken) Emissionslinie eines Elements, das in konstanter Menge allen untersuchten Proben zugesetzt worden ist.
- Verwendung einer (schwachen) Emissionslinie einer in allen Proben enthaltenen Hauptkomponente.

Die Wahl geeigneter Emissionslinien mit ausreichender Intensität hängt von der Wellenlänge und Leistungsdichte des Messlasers auf der Probe, dem Auflösungs-

vermögen des Monochromators, der Empfindlichkeit und Verstärkungscharakteristik des Detektors, der Übertragungscharakteristik vom Eingang in den Lichtleiter zum Detektor, dem untersuchten Werkstoffsystem und der Beschaffenheit der Probenoberfläche ab.

Bei sorgfältiger Wahl der zur Verhältnisbildung herangezogenen Emissionslinien ist es möglich, zufällige und systematische Fehler bzw. die damit verbundenen Signalschwankungen während der LIPS-Messung auszugleichen. Reagieren die Messsignale von Analyt und internem Standard im gleichen Verhältnis auf Schwankungen der Anregungsbedingungen des Plasmas, so ist der Quotient beider Emissionslinien unabhängig von diesen Änderungen. Veränderte Anregungsbedingungen ergeben sich vor allem aus Schwankungen der Puls laserleistung, einer Defokussierung des Messlasers aufgrund von Unebenheiten der Probenoberfläche und veränderten Absorptionsbedingungen auf der Probe, beispielsweise durch Verschmutzung oder Strukturierung. Die Parameteränderungen wirken sich direkt auf die Temperaturverhältnisse im Plasma und auf die Plasmaemissionen aus. Auftretende Matrixeffekte, die beide Signale in gleicher Weise beeinflussen, können durch die Bildung des Intensitätsverhältnisses zweier Übergänge ebenfalls ausgeglichen werden ([16], [23], [28]). Die zur internen Standardisierung des LIPS-Messsignals verwendeten Emissionslinien müssen bestimmten Bedingungen genügen.

- i) Analyt und interner Standard haben bezüglich der verwendeten Ablationslaserwellenlänge ähnliche optische Eigenschaften (Absorptionskoeffizient). Beide Elemente weisen ähnliche thermophysikalische Eigenschaften auf (Schmelz- und Verdampfungsenthalpien). Eine nichtstöchiometrische Verdampfung kann dadurch weitgehend vermieden werden.
- ii) Da es sich um eine Relativmethode handelt, liegen die Emissionslinien in einem durch das verwendete Messsystem simultan erfassbaren Spektralbereich.
- iii) Beide elektronischen Übergänge haben vergleichbare obere Energieniveaus. Das Verhältnis der Besetzungsdichten beider Niveaus bzw. das hiervon abhängige Verhältnis der Linienintensitäten ist dadurch unabhängiger von Temperaturschwankungen im Plasma.
- iv) Bei der Verwendung von Emissionslinien einfach ionisierter Spezies besitzen die Elemente vergleichbare erste Ionisationspotentiale.

- v) Bei den unteren Energieniveaus beider Übergänge handelt es sich nicht um elektronische Grundzustände der jeweiligen Spezies, d.h. die betrachteten Emissionslinien sind keine Resonanzlinien. Eine Selbstabsorption innerhalb der Plasmawolke (Selbstumkehr der Linien), die eine Verfälschung der Messergebnisse zur Folge hätte, kann so oftmals vermieden werden. Die unteren Niveaus müssen zudem ausreichend Energie aufweisen, um eine thermische Besetzung dieser Zustände auszuschließen.

Quantitative LIPS-Analysen erfordern in der Regel das Vorhandensein eines lokalen thermodynamischen Gleichgewichtszustandes (LTG) innerhalb des Plasmas. Dabei wird angenommen, dass sich Atome, Ionen und Elektronen lokal in einem thermischen Gleichgewichtszustand befinden, d.h. die einzelnen Plasmakomponenten besitzen in guter Näherung eine Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung (statistische Gleichverteilung zwischen möglichen Energiezuständen) und ihnen kann ein und dieselbe Temperatur zugeordnet werden. Aufgrund der flüchtigen Natur der durch Puls laser erzeugten Plasmen und ihrer begrenzten räumlichen Ausdehnung hängen die Besetzungszahlen der atomaren Zustände vom Ort im Plasmavolumen und dem Zeitpunkt innerhalb der Plasmalebensdauer ab. Es werden makroskopische Temperatur- und Dichtegradienten beobachtet.

Im LTG-Zustand befindet sich das Strahlungsfeld nicht im Gleichgewicht. Die mittlere freie Weglänge der Photonen ist größer als das Plasma. Die Deaktivierung angeregter Zustände (mit kurzer Lebensdauer) durch Emission von Strahlung wird somit nicht durch Absorption ausgeglichen (kleine Wirkungsquerschnitte). Die Besetzung dieser angeregten Zustände muss durch Stoßprozesse erfolgen (stoßdominiertes Plasma). Durch die hohen Geschwindigkeiten und die weitreichenden Coulomb-Wechselwirkungen der Elektronen mit den anderen Plasmateilchen stellen Elektronenstöße den wichtigsten Energietransferprozess dar. Für das Vorliegen von LTG-Bedingungen ist eine kritische Elektronendichte n_e^{krit} notwendig. Nach [16], [24], [29] gilt für optisch dünne stoßdominierte Plasmen:

$$n_e^{krit} \geq 1 \cdot 10^{12} \sqrt{T_e} (E_k - E_i)^3 \quad (2.1-8)$$

mit der Elektronentemperatur T_e in K und der größten Energielücke im Termschema der betrachteten Spezies im Plasma $E_k - E_i$ in eV.

Bei geringeren Elektronendichten erfolgt eine Überbesetzung des Grundzustandes. In optisch dicken Plasmen, in denen es zur Reabsorption von Resonanzlinien kommt, ist die Einstellung eines LTG-Zustandes auch bei geringeren Elektronendichten möglich.

In homogenen, optisch dünnen LTG-Plasmen, in denen keine Reabsorption der Plasmaemissionen in den Randbereichen des Plasmas auftritt, besteht zwischen der Intensität I_{ij} der Spektrallinie und der Besetzungszahldichte $n_{i,z}$ eines z-fach ionisierten Atoms im Energiezustand i beim Übergang vom Energieniveau i nach j der folgende Zusammenhang [13], [16], [30], [31]:

$$I_{ij} = \frac{1}{4\pi} \int_0^l n_{i,z} A_{ij} h \nu_{ij} dl = n_{i,z} \cdot \frac{A_{ij} h c l}{4\pi \lambda_{ij}} \quad (2.1-9)$$

Die Integration erfolgt längs einer Strecke mit der vom Detektor eingesehenen Plasmattiefe l . A_{ij} ist dabei der Einsteinkoeffizient für spontane Emission (Übergangswahrscheinlichkeit vom Niveau i zum Niveau j), h das Plancksche Wirkungsquantum, c die Lichtgeschwindigkeit, ν_{ij} und λ_{ij} die Frequenz bzw. Wellenlänge der beim Übergang zwischen i und j emittierten Strahlung. Die Intensität wird über das gesamte Linienprofil integriert.

Im LTG-Zustand gilt für die Besetzungszahldichte $n_{i,z}$ des Energieniveaus i bezogen auf die Gesamtpopulation der Spezies n_z die Boltzmann-Gleichung (A1.3):

$$n_{i,z} = n_z \cdot \frac{g_i}{Z(T_e)} \cdot e^{\left(\frac{E_i}{k_B T_e}\right)} \quad (2.1-10)$$

Dabei sind g_i das statistische Gewicht (Entartungsgrad) des Energieniveaus i , k_B die Boltzmann-Konstante und $Z(T_e)$ die Zustandssumme der z-fach ionisierten Spezies. $Z(T_e)$ berechnet sich aus den gebundenen Energieniveaus und den zugehörigen statistischen Gewichten der Spezies [29], [32], [33]. Allgemein gilt:

$$Z(T_e) = \sum_i g_i \cdot e^{\left(\frac{E_i}{kT_e}\right)} \quad (2.1-11)$$

Oftmals sind die statistischen Gewichte durch die möglichen Zustände (Orientierungen) des Gesamtdrehimpulses J gegeben: $g_i = 2J_i + 1$. (Beim Wasserstoff tritt hingegen eine ‚zufällige‘ Entartung der Energieniveaus auf.) Die Zustandsummen zahlreicher Elemente sind beispielsweise in [34] verzeichnet.

Setzt man die Beziehung (2.1-10) in (2.1-9) ein, und bildet das Intensitätsverhältnis zweier Übergänge, so ergibt sich folgende Proportionalität:

$$\frac{I_A}{I_B} \propto \frac{n_A}{n_B} \cdot \frac{Z_B}{Z_A} \cdot e^{-\frac{\Delta E}{k_B T_e}} \quad (2.1-12)$$

ΔE ist dabei der Energieunterschied der oberen Niveaus beider Übergänge. Sind die oberen Energieniveaus beider Übergänge in guter Näherung gleich, gilt also $\Delta E \ll kT$, so wird das Signalverhältnis unabhängig von der Elektronentemperatur T_e .

Das Verfahren auf der Basis von Kalibrierkurven hat mitunter den Nachteil, dass gemessene Intensitäten stets von der Konzentration aller in der Probe enthaltenen Elemente abhängig sind (Matrixeffekte). Die zur Kalibrierung verwendeten Proben müssen deshalb eine ähnliche Zusammensetzung haben, wie die zu untersuchenden Proben. Im Rahmen der durchgeführten Experimente zur Qualifizierung von LIPS für die Prozesskontrolle beim Laser-Pulver-Auftragschweißen konnte diese Forderung erfüllt werden (Abschnitt 3.2). Durch eine Variation der Arbeitslaserleistung an der LPA-Anlage wurden unterschiedliche Materialaufmischungen in den Beschichtungen eingestellt. Die Variationsbreite des Aufmischungsgrades in der Schicht umfasst neben dem technisch tolerablen Konzentrationsbereich auch Extremfälle. Dabei liegt entweder keine schmelzmetallurgische Anbindung mehr vor, wobei der Gehalt an Substratmaterial im aufgebrachteten Zusatzwerkstoff gegen Null geht, oder der Gehalt an aufgemischtem Material liegt in der Größenordnung von 50 %. Solch extreme Abweichungen von den optimalen Qualitätsmerkmalen einer LPA-Beschichtung sind in der Regel bereits mit bloßem Auge erkennbar. Es kann also

davon ausgegangen werden, dass für das betrachtete Werkstoffsystem unter den gegebenen experimentellen Bedingungen der gesamte Variationsbereich bezüglich der vorliegenden Elementverteilung in der Schicht durch die untersuchten Beschichtungsproben abgedeckt wird.

Für den Fall, dass dies nicht möglich ist, schlägt Ciucci [35] eine Methode zur kalibrierungsfreien LIPS-Messung vor, um das Problem der Matrixeffekte zu umgehen. Dabei wird von der LTG-Hypothese, einer stöchiometrischen Verdampfung und einem optisch dünnen Plasma ausgegangen. Grundlegende Beziehungen, die der Methode von Ciucci zugrunde liegen, werden in Anhang 1 angeführt.

Voraussetzung für die Anwendung des Verfahrens ist, dass im Boltzmann-Plot für alle im Plasma vorkommenden Spezies die entsprechenden Geraden erstellt werden können, wozu jeweils mindestens zwei Emissionslinien ein und derselben Spezies notwendig sind. Aus dem Anstieg dieser Geraden ergibt sich dann unmittelbar die Elektronentemperatur T_e (siehe Anhang 1). Durch Normierung aller Spezies auf 100 % und unter Verwendung spektroskopischer Parameter können so die Konzentrationen der Konstituenten bestimmt werden. Dabei besteht unter anderem das Problem, dass die Genauigkeiten der Einstein-Koeffizienten der betrachteten Übergänge mit Ausnahme der einfachen Atome nicht selten bei höchstens 50 % liegen. Die Vorgehensweise wird von Ciucci in [35] ausführlicher beschrieben.

2.1.4 LIPS-Anwendungen

Die Weiterentwicklung der Lasertechnik und Optoelektronik führte in den vergangenen Jahrzehnten zu einer Vielzahl von Anwendungen der Laserinduzierten Plasmaspektroskopie (LIPS) in der wissenschaftlichen und technischen Praxis, insbesondere in der Prozessanalytik und der Umwelttechnik. Ein Überblick hierzu findet sich in [36]. Im Folgenden sollen einige ausgewählte Beispiele für den Einsatz von LIPS angeführt werden, die die Vielseitigkeit der Methode belegen.

Adrain [13] stellt ein LIPS-basiertes Verfahren zur chemischen In-situ-Analyse von Komponenten in Kernreaktoren vor. Unter der im Reaktorkern herrschenden CO_2 -Atmosphäre bildet sich auf Oberflächen von Bauteilen aus unlegiertem Stahl eine Magnetit-Schicht (Fe_3O_4) aus. Das Entstehen einer solchen Korrosionsschicht wird

maßgeblich vom Si-Gehalt des Stahls beeinflusst. Die Kenntnis der Si-Konzentration im Werkstoff erlaubt Rückschlüsse auf die Geschwindigkeit des Fortschreitens der Korrosion und den Magnetit-Schichtaufbau. Dabei können Si-Konzentrationen von weniger als 0,02 % nachgewiesen werden. Verwendet wird hierzu ein mobiles LIPS-Messsystem, bestehend aus einem transportablen Nd:YAG-Laser, einer Einrichtung zur Strahlfokussierung, einem Spektrometer mit intensiviertem Kamerasystem und einer Lichtleitfaser, die die emittierte Strahlung von ihrem Entstehungsort zum Spektrometer führt. Zudem wird durch eine Einrichtung zur Funkenentladung parallel zur untersuchten Oberfläche eine Verstärkung der Plasmaemissionen bewerkstelligt.

Eppler et al. beschreiben in [37] eine Methode zur Untersuchung von Bodenproben in kontaminierten Gebieten, wie Müllkippen und militärischen Testgeländen, mittels eines mobilen LIPS-Systems. Anhand von zwei in der Praxis relevanten Spurstoffen (Ba und Pb) wird der Einfluss von Matrixeffekten (Zusammensetzung der Probe, Physikalische Eigenschaften der Konstituenten etc.) und die Genauigkeit und Reproduzierbarkeit der Messergebnisse untersucht. Dabei wurde festgestellt, dass sich ein transportables LIPS-System gut für das Auffinden der Grenzen eines zu sanierenden Gebietes eignet. Es birgt die Vorteile in sich, dass der zeitliche und finanzielle Aufwand gegenüber herkömmlichen Methoden bei ausreichender Messgenauigkeit deutlich reduziert wird.

Sattmann [10] untersucht die Möglichkeit der Steigerung der analytischen Leistungsfähigkeit von LIPS bei der Multielementanalyse von Reineisen- und legierten Stahlproben. Es wird gezeigt, dass sich durch die Verwendung von Mehrfachpulsen (Burst's) zum Materialabtrag und zur Anregung des verdampften Probenmaterials die Abtragsmenge gegenüber Einfachpulsen bei gleicher Gesamtenergie der Burst's um bis zu einem Faktor 7 steigern lässt. Die Laser-Mehrfachpulse mit Pulsabständen von einigen Mikrosekunden werden dabei durch eine geeignete Ansteuerung der Pockelszelle im Resonator des gütegeschalteten Nd:YAG-Lasers erzeugt. Durch den deutlich höheren Materialabtrag und die Anregung der Dampfphase durch den zweiten Laserpuls kommt es zu einer vermehrten Anregung elektronischer Übergänge und damit zu einer Verstärkung der Emission von Linienstrahlung.

Noll et al. [38] entwickelten ein Verfahren zur schnellen Multielementanalyse an Stahlschmelzen mittels LIPS. Schwerpunkte der Arbeiten waren die Konstruktion einer Vorrichtung zur Messung an der flüssigen Schmelze und die Verbesserung der analytischen Leistungsfähigkeit der Methode, um die unter realen Bedingungen in der Stahlindustrie gestellten Anforderungen erfüllen zu können. Die Messvorrichtung besteht dabei aus einer Lanze, die zur Messung von oben in die Schmelze eingetaucht wird und so den Zugang zum Schmelzbad ermöglicht, ohne die Komponenten der Messvorrichtung zu beschädigen. Der Messkopf wird in die Lanze integriert. Die Konstruktion der Lanze ermöglicht das Konstanthalten des Abstandes zwischen Schmelzspiegel und Messkopf.

In einer Patentschrift von Köhler, Sokolowski und Beyer [39] wird ein Verfahren zur Online-Überwachung der Einschweißtiefe bei Überlapp-Laserschweißverbindungen beschrieben. Es handelt sich hier nicht um ein LIPS-Verfahren als solches, die analytische Aufgabenstellung ähnelt aber der in der vorliegenden Arbeit behandelten. Die zu verschweißenden Teile müssen sich in ihrer chemischen Zusammensetzung bzw. Legierungskonzentration unterscheiden. Es ist sicherzustellen, dass die Einschweißtiefe groß genug ist, um die zu verschweißenden Teile zu verbinden, gleichzeitig ist eine zu starke Durchmischung der Materialien aber zu vermeiden, um die optischen, elektronischen und chemischen Eigenschaften der verbundenen Komponenten nicht signifikant zu verändern. Beim Laserschweißprozess wird der im sich ausbildenden Keyhole vorhandene Materialdampf bei genügend hoher Laserleistung teilweise ionisiert und elektronisch angeregt. Die vom entstandenen Plasma emittierte Strahlung und deren Intensität ist abhängig von den Prozessparametern und von den physikalischen und chemischen Eigenschaften der in der Dampfphase enthaltenen Elemente. Die Intensität diskreter Spektrallinien ist direkt proportional zur Elementkonzentration des Emitters. Aus der Betrachtung mehrerer Spektrallinien unterschiedlicher Legierungselemente, die jeweils nur in einem der zu verschweißenden Teile enthalten sind, und einer Verhältnisbildung der Strahlungsintensitäten, wird bei der oben genannten Erfindung auf die Einschweißtiefe geschlossen. Auf der Basis dieser Information wird mittels eines Schwellwertgebers eine Regelung der Prozessparameter vorgeschlagen, um die Einschweißtiefe und damit die Eigenschaften der Schweißnaht konstant zu halten.

Kraushaar [25] entwickelte in seiner Dissertation eine Methode zur quantitativen chemischen Analyse von Schlacke in der Stahlindustrie mittels laserinduzierter Plasmaspektroskopie. Die chemische Zusammensetzung anfallender Schlacke stellt eine Eingangsgröße für Modellrechnungen dar, mit deren Hilfe eine Prozesssteuerung erfolgt. Kraushaar zeigt, dass eine Steigerung der Leistungsfähigkeit von LIPS auch unter praxisrelevanten Bedingungen möglich ist, was den Einsatz des Verfahrens zur Prozesssteuerung bei der Stahlherstellung erlaubt. Die signifikante Reduktion der Analysezeiten gegenüber konventionellen Verfahren ermöglicht Kontrollmaßnahmen auf unterschiedlichen Stufen des Stahlherstellungsprozesses, wobei keine Störung des Produktionsprozesses verursacht wird. Die durch große Variationsbereiche der Elementverteilungen in der Schlacke auftretenden Matrixeffekte konnten durch gezielte Einstellung der Anregungsbedingungen minimiert werden. Auch konnten Störeinflüsse auf Richtigkeit und Wiederholbarkeit vermindert werden. Durch den Einsatz numerischer Methoden bei der Kalibrierung des Verfahrens konnten unter anderem Rückschlüsse auf die Einflüsse einzelner Elementgehalte auf die Matrixeffekte gezogen werden.

2.2 Besonderheiten der Echelle-Spektroskopie

LIPS-basierte Multielementanalysen und Methoden der Standardisierung LIPS-basierter Verfahren erfordern oft die simultane Detektion eines großen spektralen Bereichs der emittierten Strahlung bei hoher spektraler Auflösung. Ein Echelle-Spektrometer mit seinen spezifischen Eigenschaften stellt ein hierzu geeignetes Instrument dar. Im Folgenden sollen deshalb die Besonderheiten des Echelle-Gitters gegenüber dem konventionellen Echellette-Gitter erläutert werden.

Beide Gittertypen zeichnen sich durch lineare Dispersion aus, d.h. die Zerlegung eines polychromatischen Lichtstrahls erfolgt im gesamten, durch das Gitter zerlegbaren Spektralbereich in gleichem Maße.

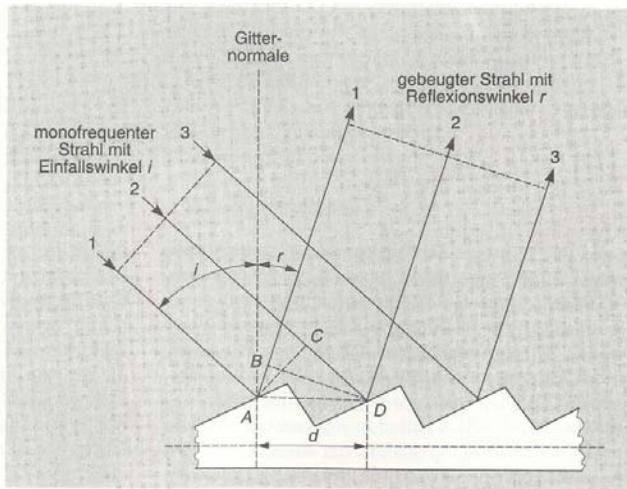


Abbildung 2.2-1: Strahlengang am Echellette-Reflexionsgitter[40]

Abbildung 2.2-1 zeigt den Strahlengang an einem Echellette-Reflexionsgitter. Damit konstruktive Interferenz zwischen den reflektierten Strahlen 1, 2 und 3 eintreten kann, muss der Gangunterschied $\overline{CD} - \overline{AB}$ ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge λ sein [40]. Dann gilt:

$$\overline{CD} - \overline{AB} = \lambda \cdot n \quad (2.2-1)$$

Die ganze Zahl n wird als Beugungsordnung bezeichnet. Nach Abbildung 2.2-1 gilt weiterhin:

$$\overline{CD} = d \cdot \sin i \quad (2.2-2)$$

und

$$\overline{AB} = -d \cdot \sin r \quad (2.2-3)$$

d ist der Abstand der reflektierenden Flächen, die so genannte Gitterkonstante. Das Minuszeichen auf der rechten Seite von (2.2-3) deutet an, dass Einfallswinkel und Reflexionswinkel auf verschiedenen Seiten der Gitternormalen liegen. Aus den Gleichungen (2.2-1) bis (2.2-3) ergibt sich die Gittergleichung des Echellette-Gitters:

$$n \cdot \lambda = d \cdot (\sin i + \sin r) \quad (2.2-4)$$

Die Fähigkeit eines Gittermonochromators, verschiedene Wellenlängen voneinander zu trennen, wird durch seine Dispersion beschrieben. Mit größer werdender Dispersion nimmt die Trennschärfe des Monochromators zu. Man unterscheidet hier Winkeldispersion und lineare Dispersion. Die Winkeldispersion gibt die Änderung des Beugungswinkels (Brechungswinkel bei Transmissionsgittern) mit der Änderung der Wellenlänge $dr/d\lambda$ an. Die lineare Dispersion D beschreibt die Änderung der Wellenlänge mit der Änderung der Position in der Brennebene des Monochromators $dy/d\lambda$. Es besteht folgender Zusammenhang:

$$D = dy/d\lambda = F dr/d\lambda \quad (2.2-5)$$

wobei F die Brennweite des Monochromators ist.

Löst man Gleichung (2.2-4) nach λ auf und differenziert nach r ($i = \text{const.}$), so erhält man die Winkeldispersion zu $dr/d\lambda = n/[d \cdot \cos(r)]$. Damit ergibt sich die lineare Dispersion zu $D = [F \cdot n]/[d \cdot \cos(r)]$, die für kleine r in $D \approx [F \cdot n]/d$ übergeht. Mit kleiner werdender Gitterkonstanten nehmen die Winkeldispersion und die lineare Dispersion zu.

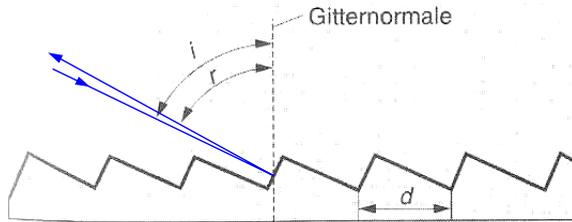


Abbildung 2.2-2: Strahlengang am Echelle-Reflexionsgitter

Der prinzipielle Aufbau des Echelle-Gitters (Abbildung 2.2-2) entspricht dem des Echellette-Gitters, allerdings ist die Furchendichte d deutlich geringer. Zur Reflexion werden im Gegensatz zum Echellette-Gitter die kurzen Seiten der asymmetrischen Furchen benutzt (der Glanzwinkel des Gitters ist dann größer als der einer Echellette -Anordnung), was zu einer Vergrößerung und Angleichung von Einfallswinkel und Reflexionswinkel führt. Dann gilt: $i \approx r \equiv \beta$. Die Gittergleichung des Echelle-Gitters lautet:

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin \beta \quad (2.2-6)$$

Damit ergibt sich die lineare Dispersion eines Echelle-Monochromators zu

$$D = \frac{Fn}{2d \cos \beta} \quad (2.2-7)$$

Mit zunehmender Beugungsordnung und größer werdendem Beugungs- bzw. Einfallswinkel ($0 \leq \beta \leq \pi/2$) nimmt die Dispersion des Monochromators zu. Echelle-Spektrometer machen sich aufgrund ihres Aufbaus diesen Sachverhalt zu nutze. Das Auflösungsvermögen eines Gitters ist gegeben durch

$$R = \frac{\lambda}{\Delta\lambda} = n \cdot N \quad (2.2-8)$$

N ist die Anzahl der Gitterfurchen. Mit steigender Furchenzahl N und zunehmender Beugungsordnung n nimmt das Auflösungsvermögen zu. Im Falle des in der vorliegenden Arbeit verwendeten Echelle-Spektrometers beträgt das Auflösungsvermögen $R > 15000$.

In Echelle-Spektrographen tritt maximale Interferenz bei höheren Beugungsordnungen auf. Die lineare Dispersion höherer Ordnungen ist teilweise so groß, dass sich diese in der Projektionsebene des Gitters überlappen. Des Weiteren wird es notwendig, viele aufeinander folgende Ordnungen zu verwenden, um einen Spektralbereich akzeptabler Breite abzudecken. Zur Trennung der Beugungsordnungen dient ein zweites dispersives Element, meist ein Prisma, dessen optische Achse um 90° zu der des Gitters geneigt ist. Durch diese Anordnung entsteht ein zweidimensionales Spektrum (Abbildung 2.2-3), das auf einen Film oder ein Detektorarray abgebildet werden kann.

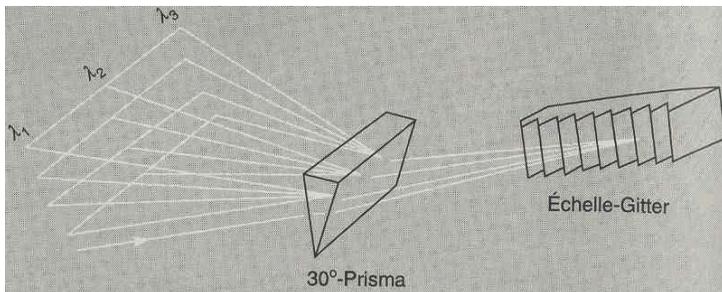


Abbildung 2.2-3: Prinzipieller Aufbau eines Echelle-Monochromators

Der Aufbau einer Echelle-Spektrometerkonfiguration für LIPS-Anwendungen wird zum Beispiel von Radivojevic [23] und Florek et al. [41] beschrieben.

2.3 Prinzip des Laser-Pulver-Auftragschweißens (LPA)

Das Laser-Pulver-Auftragschweißen (LPA) gehört nach DIN 8580 zur Gruppe der Beschichtungsverfahren. Ein zunächst formloser pulverförmiger Zusatzwerkstoff wird dabei als fest haftende Schicht auf ein Werkstück (Substrat) aufgebracht.

Das Verfahren stellt einen Spezialfall des Auftragschweißens dar, welches in DIN ISO 857-1 definiert wird. Eine Übersicht über die Gesamtheit der Auftragschweißverfahren findet sich in [42].

Hinsichtlich der erzeugten Strukturen lassen sich beim Einsatz des LPA der Oberflächenauftrag und das Generieren dreidimensionaler Geometrien unterscheiden. Ziel des Oberflächenauftrags ist es, auf das zu beschichtende Bauteil eine fest haftende Schicht mit definierten Eigenschaften aufzubringen.

Diese Eigenschaften können z.B. eine im Vergleich mit dem unbehandelten Substratmaterial erhöhte Temperatur-, Korrosions- und Verschleißbeständigkeit sein, die man durch geeignete Wahl des Zusatzwerkstoffes einstellt.

Zumeist werden mehrere Einzelspuren überlappend aneinander gefügt, es entsteht eine dichte und gleichmäßige Schicht (flächige Beschichtung).

Dabei ist man bestrebt, die aufgrund der Schmelzbadkonvektion zwangsläufig auftretende Durchmischung der Schicht mit Substratmaterial, den Aufmischungsgrad η , so gering wie möglich zu halten, gleichzeitig aber eine schmelzmetallurgische Anbindung der Schicht an das Substrat sicherzustellen [43]. Übersteigt η einen tolerablen Maximalwert, so können die durch die Beschichtung und den Einsatz des Zusatzwerkstoffes einzustellenden Oberflächeneigenschaften teilweise oder ganz verloren gehen, sofern sich Grund- und Zusatzwerkstoff voneinander unterscheiden. Für ein optimales Prozessergebnis muss sich der Aufmischungsgrad in engen Grenzen bewegen.

Das Generieren dreidimensionaler Strukturen durch LPA-Schichten (Multilagenauftragschweißen) findet beispielsweise bei der Herstellung von Formen im Werkzeugbau, bei der Prototypenfertigung und in Reparaturverfahren Anwendung [44], [45]. Dabei erweist sich die Endkonturnähe der erzeugten Strukturen und der damit verbundene geringere Nachbearbeitungsaufwand als besonders vorteilhaft. Gegenüber dem Oberflächenauftrag stellt das Multilagenauftragschweißen höhere Anforderun-

gen an die Bearbeitungsgenauigkeit, da sich geringste Abweichungen im Verlaufe sehr vieler Schichten unter Umständen aufsummieren können.

Prinzipiell ist im Falle des LPA eine ein- und zweistufige Prozessführung möglich [46]. Im Folgenden soll nur die einstufige Prozessführung mit pulverförmigem Zusatzwerkstoff behandelt werden.

Durch die aufgebrachte Leistungsdichte des cw-Lasers und sich niederschlagende Partikelcluster wird während des LPA-Prozesses dem Werkstück an der Oberfläche lokal mehr Energie zugeführt, als durch Wärmeleitung in das Werkstückinnere abfließen kann. Es bildet sich ein Schmelzbad, in das mittels einer meist pneumatischen Pulverfördereinrichtung der Zusatzwerkstoff kontinuierlich eingebracht wird. Bereits bevor die Partikel das Schmelzbad erreichen kommt es zur Pulver-Strahlungswechselwirkung. Dabei wird die Laserstrahlung teilweise von den querenden Partikeln absorbiert oder gestreut.

Die Extinktion der Laserstrahlung im Pulver-Gas-Strom wird beispielsweise in [46], [47], [48] und [49] ausführlich behandelt.

Der durch den Pulverstrahl transmittierte Anteil der Laserstrahlung wechselwirkt mit dem Substratmaterial bzw. der sich aufbauenden Schicht. Der an der Oberfläche des Schmelzbades absorbierte Anteil dient der Aufrechterhaltung des schmelzflüssigen Zustandes und beeinflusst signifikant die Schmelzbaddynamik und die daraus resultierende Aufmischung [50], [51], [52], [53], [54].

Ist die kinetische Energie der im Laserstrahl aufgeheizten Partikel ausreichend groß, können diese die Oberfläche des Schmelzbades durchdringen. Im Schmelzbad erfolgt dann die Auflösung der Partikel durch Diffusion und Schmelzen. Beyer [46] gibt Beziehungen zum Abschätzen der Mindestenergie der Pulverpartikel für das Durchdringen der Schmelzbadoberfläche an. Hierbei darf ein Maximalwert der Partikelgeschwindigkeit nicht überschritten werden, da sonst ein zu großer Anteil der Partikel abprallt und verloren geht. Des Weiteren sollten für einen möglichst hohen Grad der Pulvernutzung der Partikelradius und der Winkel zwischen Pulverdüse und Substratebene möglichst groß sein.

Die durch den Partikelstrom in die Schmelze eingebrachten Scherspannungen sind nach Beyer [46] nicht zu vernachlässigen, insbesondere nicht bei der Betrachtung des Aufmischungsprozesses infolge des Marangoni-Effekts, der auf thermisch induzierten Scherspannungen beruht.

Außerhalb der Wechselwirkungszone kommt es zur Selbstabschreckung und zur Erstarrung der Schmelze bzw. der aufgetragenen Schicht. In Abhängigkeit von den Erstarrungsbedingungen an der Erstarrungsfront liegen im Allgemeinen Abkühlgeschwindigkeiten von $dT/dt > 10^2 \text{ K/s}$ vor. Der Abkühlvorgang erfolgt hauptsächlich durch Wärmeleitung in das Werkstückinnere.

Für eine gleich bleibend hohe Qualität des Beschichtungsergebnisses ist es notwendig, die zahlreichen auf den Prozess wirkenden Einflussfaktoren zu kennen und zu beherrschen. Jede Werkstoffkombination erfordert die Einhaltung eines spezifischen Prozessparameterfensters, innerhalb dessen optimale Schweißergebnisse erzielbar sind. Mit schlechter werdender Schweißbeignung des Werkstoffsystems verkleinern sich in der Regel auch die Toleranzbereiche für die einzustellenden Prozessparameter. Es wird schwieriger, einen stabilen LPA-Prozess zu gewährleisten.

Abbildung 2.3-1 gibt einen Überblick über die das Beschichtungsergebnis beeinflussenden Faktoren und deren Kategorisierung.

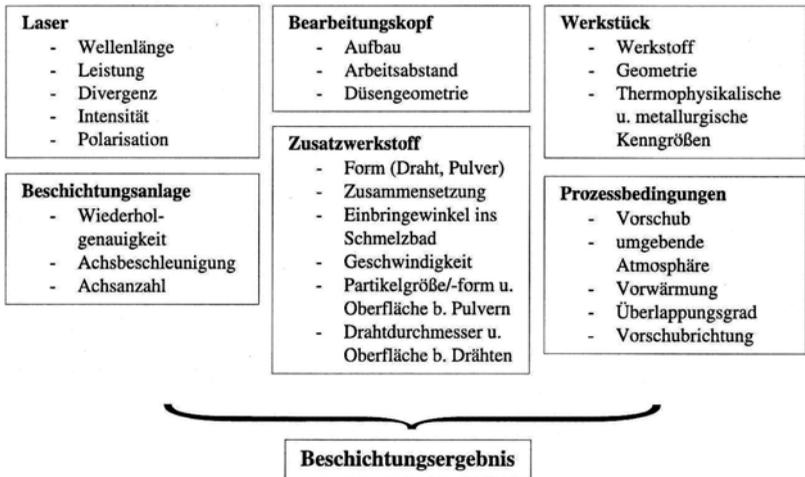


Abbildung 2.3-1: Einflussfaktoren auf das Schweißergebnis beim LPA

Mit dem Laser-Pulver-Auftragschweißen als Beschichtungsprozess macht man sich die Vorteile des Lasers als Energiequelle zunutze. Laserstrahlquellen ermöglichen einen lokal eng begrenzten und steuerbaren Energieeintrag in das Werkstück. Bei

hoher Konturtreue der aufgetragenen Spuren und Schichten kann die Temperaturbeanspruchung des beschichteten Bauteils auf ein Minimum reduziert werden.

Untersuchungsgegenstand der vorliegenden Arbeit ist der Aufmischungsgrad η laserauftraggeschweißter Schichten, d.h. der Gehalt an Grundmaterial in der aufgetragenen Schicht. Dieser lässt sich gegenüber herkömmlichen Verfahren, wie dem Plasma-Pulver-Auftragschweißen, deutlich reduzieren. Typische Werte des Aufmischungsgrades sind $\eta \leq 5\%$ für das LPA-Verfahren, und $12\% \leq \eta \leq 30\%$ beim Plasma-Pulver-Auftragschweißen.

Die Palette der verarbeitbaren Grund- und Zusatzwerkstoffe ist zudem größer als die konventioneller Auftragschweißverfahren. Werkstoffkombinationen, die zur Bildung spröder Phasen in der Schmelzzone neigen, lassen sich durch extrem kurze Zyklen aus Erwärmung und Abkühlung mit dem Laser teilweise verschweißen. Heutige Bearbeitungsköpfe ermöglichen zudem eine kontinuierliche und prozesssimultane Mischung mehrerer Pulverkomponenten, wodurch unterschiedlichste Legierungszusammensetzungen in den hergestellten Schichten realisiert werden können. Eine detaillierte Verfahrensbeschreibung und eine Zusammenstellung von gebräuchlichen Werkstoffkombinationen werden unter anderem von Nowotny [44], [45] angegeben. Bezüglich der Pulver-Nutzungsgrade zeigt das LPA-Verfahren mit bis zu 90 % gegenüber dem Plasma-Pulver-Auftragschweißen mit 50 – 80 % tendenziell bessere Werte.

Den angeführten Vorteilen des LPA-Verfahrens stehen im Allgemeinen hohe Kosten gegenüber. Vor allem der Arbeitslaser, die notwendigen Strahlführungssysteme, optische Komponenten, Handhabungs-, Mess- und Regelsysteme, sowie Pulverfördererinnenrichtungen verursachen hohe Investitions- und Instandhaltungskosten. Niedrige Wirkungsgrade der Lasersysteme und geringe Pulvernutzungsgrade führen zudem oft zu geringen Auftragsleistungen und hohen Betriebskosten. Tabelle 2.3-1 gibt einen Überblick über gebräuchliche Lasersysteme und deren Charakteristika. Die Herstellung der pulverförmigen Zusatzwerkstoffe ist aufwendig und kostenintensiv. Die Möglichkeiten für die Arbeit mit LPA-Einrichtungen in extremen Schweißlagen sind durch konstruktive Randbedingungen bzw. Strahlführungs- und Fokussiereinrichtungen eingeschränkt.

Aufgrund der höheren Investitions- und Betriebskosten kann das LPA-Verfahren vor allem bei der Oberflächenbehandlung von teuren, komplex geformten und hoch beanspruchten Bauteilen oder im Rahmen anspruchsvoller Instandsetzungsmaßnahmen

men wirtschaftlich eingesetzt werden. Insbesondere wo höchste Anforderungen an die Qualität der aufgetragenen Schichten gestellt werden, kann sich das Laser-Pulver-Auftragschweißen als leistungsfähiges Spezialverfahren etablieren.

	Nd:YAG	CO₂	Diodenlaser	Faserlaser
Wellenlänge λ	1064nm	10600nm	940 oder 808nm	UV-, VIS-Bereich
Max. Ausgangsleistung P_L	4,4kW	20kW	6kW	20kW
Wirkungsgrad	2-5%	10-15%	30-50%	20%
Strahlqualität	mittel	hoch	niedrig	sehr hoch
Anregung	Pumpen mit Blitz-, Bogenlampen oder Laserdioden	elektrisch	elektrisch	Laserdioden
Absorptionsgrad in Stahl	>30%	ca. 5%	>30%	>30%
Strahlführung	Glasfaser	Spiegel	Glasfaser	Glasfaser

Tabelle 2.3-1: Laser zur Materialbearbeitung und deren Charakteristika

Beispiele hierfür sind die Wiederherstellung von Turbinenschaufelkanten bei der Reparatur von Flugtriebwerken, die Panzerung von Ventilen und Ventilsitzen im Motorenbau sowie die Herstellung und Instandsetzung von Umformwerkzeugen im Werkzeug- und Formenbau. Insbesondere die geringere thermische Beanspruchung der Werkstücke, der präzise einstellbare Aufmischungsgrad und die erreichbare Endkonturnähe der aufgetragenen Schichten machen das LPA-Verfahren hier zu einem besonders geeigneten Bearbeitungsinstrument.

Abbildung 2.3-2 zeigt zwei prinzipielle Düsenkonfigurationen für das einstufige Laser-Pulver-Auftragschweißen, wie sie in den experimentellen Untersuchungen der vorliegenden Arbeit verwendet wurden. In beiden Abbildungen trifft der Laserstrahl senkrecht von oben auf die Substratoberfläche. Die Bearbeitungsköpfe besitzen jeweils eine Fokussieroptik mit Brennweiten zwischen 100mm und 500mm. In Abbildung 2.3-2 ist links ein Bearbeitungskopf mit Lateraldüse abgebildet. Die Zuführung des Zusatzwerkstoffes erfolgt hier über eine seitlich von der Laserstrahlachse in einem Winkel von 30° bis 70° zur Substratoberfläche angeordnete Düse.

Die Pulverzufuhr wird meist schleppend angeordnet, d.h. die Düse befindet sich in der Vorschubrichtung vor dem Laser. Das Schutzgas strömt dabei aus einer Ringdüse und hüllt den Partikelstrom ein.

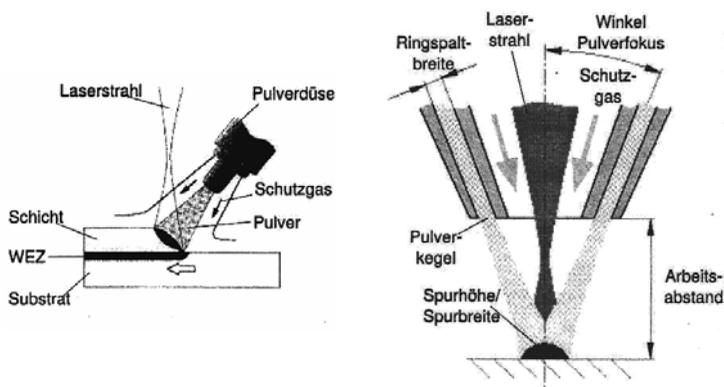


Abbildung 2.3-2: Prinzipskizze zweier LPA-Bearbeitungsköpfe, links: Lateraldüse, rechts: Koaxialdüse (Skizze: Fraunhofer IWS Dresden)

Vorteil dieser Düsenkonfiguration ist vor allem der relativ einfache Aufbau. Im Falle spezieller Beschichtungsaufgaben, wie der Innenbeschichtung von Rohren, in denen der Einsatz von Koaxialdüsen aufgrund geometrischer Gegebenheiten unmöglich ist, kann auf einen Bearbeitungskopf mit Lateraldüse zurückgegriffen werden [43].

Der rechte Teil von Abbildung 2.3-2 zeigt einen Koaxialbearbeitungskopf. Eine um die Strahlachse des Lasers konzentrisch positionierte Ringdüse erzeugt einen kegelförmigen Pulverstrahl, dessen Spitze mit dem Brennfleck auf dem Substrat zusammenfällt. Das Schutzgas strömt ebenfalls konzentrisch um den Laserstrahl in die Prozesszone. Der Koaxialbearbeitungskopf zeichnet sich durch die hohe Endkonturnähe der aufgetragenen Schicht, Robustheit, gute Integrierbarkeit in Fertigungsprozesse und seine Eignung für extreme Schweißlagen aus. Der Pulverfokus kann dabei in beliebigen Positionen klein gehalten werden [44], [45]. Weitere Vorteile der Koaxialdüse sind die Unabhängigkeit der Pulverzufuhr und damit des Beschichtungsergebnisses von der Bewegungsrichtung des Werkstücks in der Bearbeitungsebene und eine definierte Vorwärmung des Pulvers vor dem Eintritt in das Schmelzbad [43].

Vor- und Nachteile von lateralem und koaxialem Aufbau des Bearbeitungskopfes sind in Tabelle 2.3-2 zusammengefasst.

	Lateral	Koaxial
Richtungsabhängigkeit	-	+
Pulvernutzungsgrad	0	+
Justierbarkeit	-	+
Integration in Hybridprozesse	+	+
Geometrische Zugänglichkeit	0	-
Auftrag von Zusatzdrähten	+	0

+ gut, 0 ausreichend, - schlecht

Tabelle 2.3-2: Gegenüberstellung Lateral- und Koaxialbearbeitungskopf

3 Aufgabenstellung für Analyse und Probenpräparation

3.1 Materialaufmischung und Qualität der Beschichtung

Neben geometrischen Merkmalen wie Nahthöhe und Nahtbreite stellen die mechanischen und chemischen Eigenschaften von LPA-Beschichtungen wichtige Kenngrößen zur Beurteilung der Bearbeitungsqualität dar. Hierzu gehören die Härte, Verschleißbeständigkeit und die Korrosionsbeständigkeit der bearbeiteten Oberflächen. Letztere Eigenschaften sind unter anderem von der Elementverteilung in den Schichten abhängig.

Unterscheiden sich Substrat- und Zusatzwerkstoff in ihrer chemischen Zusammensetzung voneinander, so ergibt sich die Elementverteilung in der Schicht aus der Zusammensetzung des Zusatzwerkstoffes und dem Anteil Substratmaterial, der durch die Schmelzbaddynamik und Diffusionsprozesse in das Schichtvolumen gelangt ist. Der Aufmischungsgrad η definiert sich dann als das Massenverhältnis von Substratwerkstoff zu Zusatzwerkstoff in der Schicht.

Mit der vorliegenden Arbeit soll die LIPS-Methode zur online Detektion des Aufmischungsgrades beim flächigen Beschichten vorgestellt und qualifiziert werden. Die Untersuchungen beschränken sich dabei auf das Beschichten von unlegiertem Stahl mit einer Kobalt-Basislegierung (Stellit 21), lassen sich jedoch prinzipiell auf andere Werkstoffsysteme übertragen. Beschichtungen mit Stellit 21 finden beispielsweise bei der Panzerung von Warmumformwerkzeugen Anwendung.

Durch die Wahl des Zusatzwerkstoffes, der als fest haftende, geschlossene und homogene Schicht auf das Substrat aufgebracht wird, sind die gewünschten mechanischen oder thermischen Eigenschaften der Oberfläche einzustellen. Kobalt-Basislegierungen sind hoch warmfest und hochtemperaturbeständig. Sie zeichnen sich durch die hohe Härte und ihre mechanische Verschleißbeständigkeit bei hohen Temperaturen aus. Auf einem kostengünstigen Trägerwerkstoff können hochwertige Randschichten hergestellt werden. Der Einsatz des verwendeten Grundmaterials wird so oftmals erst ermöglicht.

Wie aus experimentellen Voruntersuchungen (Abschnitt 5.2) hervorgeht, verteilt sich das bei schmelzmetallurgischer Anbindung durch Konvektionsströmungen und

Diffusion in das Schichtvolumen gelangte Material homogen über den Nahtquerschnitt. Ursache hierfür sind die Strömungsverhältnisse in der Schmelze, vornehmlich die so genannte Marangoni-Strömung. Während des Erstarrungsprozesses kann es zu mikroskopischen Entmischungen der Materialien kommen. Diese Entmischungen sind mit der während der Erstarrung entstehenden Dendritenstruktur verknüpft. Diese ist abhängig von den Materialeigenschaften, der Erstarrungsgeschwindigkeit und den vorliegenden Temperaturgradienten während der Erstarrung. Dendritische Strukturen können sowohl die mechanischen Eigenschaften, als auch die Korrosionseigenschaften der Schichten beeinflussen. Details werden unter anderem in [55] beschrieben. Ein übliches Maß für die Entmischungen ist der so genannte sekundäre Dendritenarmabstand, der im betrachteten Fall in der Größenordnung weniger Mikrometer liegt. In vorliegender Arbeit konnten solche Inhomogenitäten der Elementverteilung mittels LIPS nicht aufgelöst werden, da der Durchmesser des Ablationslasers im Fokus während der Offline-Versuche $d_L = 40 \mu\text{m}$, im Falle der Online-Versuchsreihe sogar $d_L = 600 \mu\text{m}$ betrug.

Nimmt der makroskopische Aufmischungsgrad η zu hohe Werte an, d.h. ist der Gehalt an Substratmaterial in der Schicht zu groß, so können die durch den Zusatzwerkstoff einzustellenden Oberflächeneigenschaften teilweise oder ganz verloren gehen. Die aufgebrachte Schicht verliert ihre Funktion. Gilt hingegen $\eta \approx 0$, so deutet dies auf eine sehr geringe Anschmelzung des Substratwerkstoffes hin. Hieraus resultiert möglicherweise eine mangelnde schmelzmetallurgische Anbindung der Schicht auf der Oberfläche des Substrats.

Für ein optimales Beschichtungsergebnis muss sich der Aufmischungsgrad also in bestimmten Grenzen bewegen. Seitens der Anwender des LPA-Verfahrens existieren Erfahrungswerte für die einzustellenden Konzentrationsverhältnisse und die zugehörigen Toleranzbereiche. So liegt im Falle eines optimalen Beschichtungsergebnisses der Aufmischungsgrad im Bereich von 2 bis 5 %. Daraus ergibt sich die Anforderung, den Aufmischungsgrad bestimmen und die Qualität der Beschichtung beurteilen zu können. Bisher geschieht dies ausschließlich durch Probennahme und anschließende chemische Analyse. Durch das in der vorliegenden Arbeit vorgestellte LIPS-basierte Verfahren lässt sich eine Analyse und Beurteilung der Naht sowohl nachgeschaltet (offline) als auch während des Beschichtungsprozesses (online) vornehmen. Eine zeit- und kostenintensive Probenpräparation entfällt. Hieraus ergibt sich die Möglichkeit, im Online-Betrieb Prozessschwankungen und Änderungen der

Elementverteilung in-situ zu detektieren und über geeignete Regelmechanismen Stellmaßnahmen für die Prozessparameter ableiten zu können. Eine gleich bleibend hohe Qualität der Beschichtung könnte so sichergestellt werden.

3.2 Vorgehensweise bei der LIPS-Verfahrensqualifikation

Nachfolgend sollen kurz die wichtigsten Aspekte zur Logik der Vorgehensweise bei den durchgeführten experimentellen Untersuchungen dargelegt werden. Durch umfangreiche Versuchsreihen sollte im Rahmen der Verfahrensqualifikation die Prinzipiauglichkeit der LIPS-Methode zur Detektion des Aufmischungsgrades von LPA-Beschichtungen nachgewiesen und deren Leistungsfähigkeit unter den gegebenen Randbedingungen ermittelt werden. Dazu war die Herstellung von Referenzproben notwendig, die unterschiedliche und in der Praxis relevante Aufmischungsgrade aufweisen. Mit der Anfertigung der Proben für die Offline-Versuchsreihe wurde das Fraunhofer Institut für Werkstoff- und Strahltechnik Dresden (IWS) betraut. Die Probeschweißungen im Rahmen der Online-Versuche wurden ebenfalls am IWS durchgeführt. Beim Grundmaterial handelte es sich um unlegierten Baustahl, als Zusatzwerkstoff wurde Stellite 21 (Cr: 27%, Mo: 5,5%, Ni: max. 2,5 %, C: 0,25 %, Si: 1,5 %, Fe: max. 3 %, Co: Rest) eingesetzt. Die Hauptkomponenten des Zusatzwerkstoffes sind Kobalt und Chrom. Der Eisengehalt in der Schicht, den es nachzuweisen gilt, ist somit ein Maß für den vorliegenden Aufmischungsgrad.

Wie in Abschnitt 2.3 bereits erwähnt, hängt das Beschichtungsergebnis und damit der vorliegende Aufmischungsgrad η von einer Vielzahl von Einflussfaktoren ab. Eine dominierende Einflussgröße stellt dabei die Leistung des cw-Arbeitslasers dar. Mit wenig Aufwand lässt sich dieser Wert an der LPA-Anlage bis zur Maximalleistung beliebig einstellen. Für die Herstellung von Proben unterschiedlichen Aufmischungsgrades wurde deshalb lediglich die Laserleistung in definierten Grenzen variiert. Alle anderen Prozessparameter, wie Vorschubgeschwindigkeit, Pulvermassestrom etc. wurden konstant gehalten. Eine Änderung der Laserleistung bzw. der Leistungsdichte auf dem Werkstück wirkt sich unmittelbar auf die Temperaturverteilung innerhalb der Prozesszone aus. Damit sind Änderungen der Einschweißtiefe in das Substratmaterial und des Oberflächenspannungsgradienten verbunden. Im Falle großer Einschweißtiefen gelangt durch die auftretenden Konvektionsströmungen mehr schmelzflüssiges Grundmaterial in die aufgetragene Schicht als bei geringen Einschweißtiefen. Mittels EDX konnte stets eine homogene Durchmischung der Schicht nachgewiesen werden.

- Offline-Versuche

Für die Offline-Versuche wurden Beschichtungsproben unter definierten Bedingungen erzeugt, für die LIPS-Analyse präpariert und offline vermessen. Im Mittelpunkt dieser Versuchsreihe stand neben der LIPS-Verfahrenseignung die Überprüfung der Homogenität der Elementverteilung im Beschichtungsvolumen.

Über eine Variation der Laserleistung im Bereich zwischen 2 und 5,5 kW wurden so Aufmischungsgrade zwischen 5 % und 55 % Eisen in der Schicht realisiert, während in der Praxis Werte von maximal 12 % tolerabel sind. Grund für die Untersuchung dieses erweiterten Konzentrationsbereiches war die fehlende Kenntnis über das Auflösungsvermögen des generierten LIPS-Signals bezüglich der tatsächlichen Eisenkonzentration unter den konkreten experimentellen Bedingungen. Zudem werden beim Randschichtlegieren und Dispergieren mittels LPA vergleichbar hohe Aufmischungsgrade angestrebt [44], [45]. Eine LIPS-basierte Prozesskontrolle ist auch für diese Verfahrensvarianten anwendbar.

Parametersatz für die Probenherstellung während der Offline-Versuchsreihe:

Grundwerkstoff	:	S235JR
Zusatzwerkstoff	:	Stellit 21
Pulverfördergas	:	Ar
Laser	:	RS6000 (CO ₂ -Laser, Gaußprofil)
Laserleistung	:	2 - 5,5 kW
Vorschubgeschwindigkeit	:	250 mm/min
Pulvermassenstrom	:	10 g/min
Pulverteilchengröße	:	45 - 90 µm
Brennfleckdurchmesser	:	3,5 mm
Brennweite der Optik	:	f = 300 mm
Pulverdüsendurchmesser	:	2 mm
Abstand Düse - Substrat	:	10 - 12 mm
Winkel zw. Laserstrahl u. Düse	:	30°
Bearbeitungskopf	:	Lateraldüse

Für folgende an der LPA-Anlage eingestellte Laserleistungsstufen wurden jeweils drei Beschichtungsproben hergestellt: 2 kW; 3 kW; 4 kW; 4,5 kW; 5 kW und 5,5 kW. Im Hinblick auf die Versuchsauswertung wurden bei einer Laserleistung von 4 kW drei weitere Proben erzeugt. Durch das Auftrennen der Probekörper in der Mitte verdoppelte sich die Anzahl der für die LIPS-Untersuchungen zur Verfügung stehenden Beschichtungen jeder Leistungsstufe, wobei sich jeweils drei Beschichtungsspuren (Nähte) auf einem Probekörper befanden.

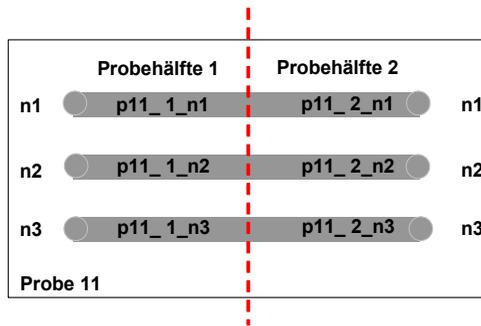
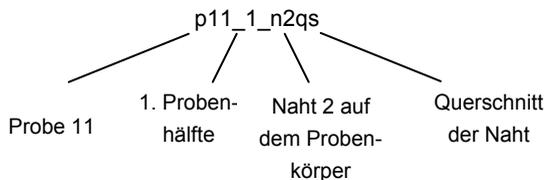


Abbildung 3.2-1: Aufteilung der Probekörper und Bezeichnung

Die Bezeichnungen der Probekörper wurden vom IWS Dresden übernommen und durch die Angabe der Probenhälfte, der Naht und ggf. der analysierten Oberfläche ergänzt. Damit ergibt sich folgende Nomenklatur:



Die Abkürzung ‚qs‘ steht für den Nahtquerschnitt, ‚ns‘ bezeichnet den Nahtscheitel. Eine Übersicht des untersuchten Probensatzes mit der Zuordnung zur jeweiligen Arbeitslaserleistung findet sich im Anhang 2 (Abbildung A2-2).

Abbildung 3.2-2 zeigt beispielhaft zwei LPA-Nähte aus der Offline-Versuchsreihe, die mit unterschiedlichen Laserleistungen bei sonst identischen Prozessparametersätzen erzeugt wurden. Deutlich sind die stark verschiedenen Einschmelztiefen zu erkennen, die in Verbindung mit der Schmelzbaddynamik zu unterschiedlichen Aufmischungsgraden führen.

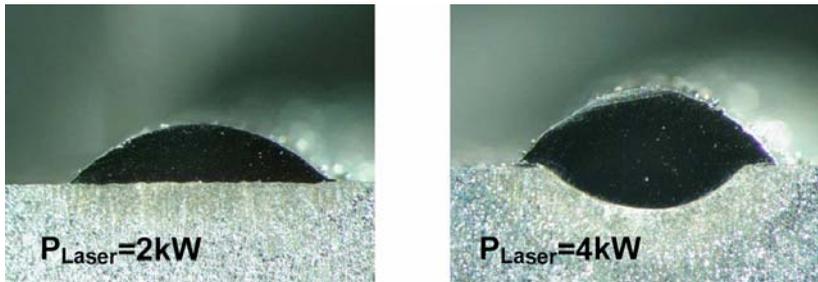


Abbildung 3.2-2: Querschliff zweier LPA-Beschichtungen (Offline-Versuche), hergestellt mit unterschiedlichen Arbeitslaserleistungen

- Online-Versuche

Im Online-Regime wurden die aufgetragenen Beschichtungen noch während ihrer Erzeugung mittels LIPS vermessen. Die Herstellung von LPA-Proben mit unterschiedlichem Aufmischungsgrad erfolgte auch in diesem Fall auf der Basis von Erfahrungen der Anlagenbediener. Während der Online-Messreihe war das analytische Auflösungsvermögen des verwendeten nichtoptimierten LIPS-Messsystems zu bestimmen. Hierzu wurde wiederum nur die Laserleistung in bestimmten Grenzen variiert, während alle anderen einzustellenden Prozessparameter konstant gehalten wurden.

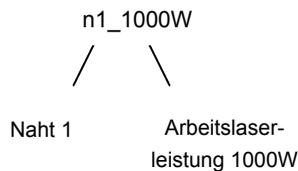
Parametersatz für die Probenherstellung während der Online-Versuchsreihe:

Grundwerkstoff	:	S235JR
Zusatzwerkstoff	:	Stellit 21
Pulverfördergas	:	Ar
Laser	:	DY - 044

Laserleistung	:	1 - 4 kW
Vorschubgeschwindigkeit	:	400 mm/min
Pulvermassenstrom	:	13 g/min
Pulverteilchengröße	:	45 - 90 Mikrometer
Brennfleckdurchmesser	:	3 mm
Brennweite der Optik	:	f = 200 mm
Pulverdüsenkranzdurchmesser	:	5 mm
Abstand Düse - Substrat	:	13 mm
Winkel zw. Laserstrahl u. Düse	:	-
Bearbeitungskopf	:	Koaxialdüse

Die Laserleistung wurde in 100 W - Schritten von 1 kW bis 4 kW variiert, sodass zum einen der gesamte technisch relevante Konzentrationsbereich abgedeckt, gleichzeitig aber auch kleine Konzentrationsänderungen von 1 - 2 % realisiert werden konnten. Diese Abstufungen sind für die Ermittlung der Leistungsfähigkeit des LIPS-Messsystems und für die Beurteilung der Einsatzmöglichkeiten einer entsprechenden Konfiguration beim LPA-Prozess von Wichtigkeit.

Die Online-Proben wurden unter Angabe einer fortlaufenden Nummer (Reihenfolge bei der Herstellung) und der zugehörigen Arbeitslaserleistung wie folgt bezeichnet:



Im Falle der 1 kW - Probe kam es zum Abplatzen der Naht, in diesem Leistungsbe-
reich lag also keine ausreichende Anbindung des Beschichtungswerkstoffes an das
Substrat vor. Bei 4 kW hingegen zeigten sich andere Mängel im Nahtaufbau, die
später durchgeführte Referenzanalytik wies Aufmischungsgrade von über 50 %
Eisen in der Schicht nach. In beiden Fällen liegen die Aufmischungsgrade also
bereits deutlich außerhalb des in der industriellen Praxis einzustellenden Konzentra-
tionsbereiches.

4 Experimenteller Aufbau und Entwicklung eines Messkopfes

4.1 Messaufbau zur LIPS-Verfahrensqualifikation (Offline-Versuche)

Abbildung 4.1-1 zeigt den prinzipiellen Aufbau der Versuchsanordnung während der Offline-Versuche, bei denen zuvor hergestellte LPA-Beschichtungen mittels Laserinduzierter Plasmaspektroskopie untersucht wurden. Der Aufbau besteht aus einem Q-Switch-Nd:YAG-Pulslaser, zwei Delay-Generatoren, optischen Elementen, einem Echelle-Spektrometer mit intensiviertem Kamerasystem und einem Messrechner.

Der Laser liefert 7 ns lange Pulse, deren Pulsenergie auf 25 mJ/Puls eingestellt wurde. Durch regelmäßiges Nachmessen konnte eine Drift der Pulsenergien über die Dauer der Versuchsreihe weitgehend vermieden werden. Das Laserlicht wurde über eine Umlenkoptik geführt und mit einer Sammellinse (Brennweite $f = 100 \text{ mm}$) auf die Probe fokussiert.

Die in ein bestimmtes Raumwinkelelement abgestrahlten Plasmaemissionen werden von ihrem Entstehungsort kommend über einen Spiegel und eine Sammellinse einer Lichtleitfaser zugeführt und durch diese an die dispersiven Elementen im Echelle-Monochromator übertragen (Abschnitt 2.2).

Die durch lineare Dispersion am Gitter spektral aufgefächerten, sich aber teilweise überlagernden, unterschiedlichen Beugungsordnungen werden durch ein zweites dispersives Element räumlich voneinander getrennt und auf ein zweidimensionales Detektorarray abgebildet. Im vorliegenden Fall handelt es sich um ein intensiviertes Kamerasystem. Das optische Signal wird örtlich aufgelöst durch Photokathoden zunächst in ein elektrisches Signal umgewandelt, in einem MCP (Microchannel Plate), ähnlich wie in einem Photomultiplier, verstärkt und schließlich in einer Phosphorschicht wieder in Licht umgewandelt. Dieses verstärkte Signal wird dann auf einen CCD-Chip abgebildet und ausgewertet.

Im verwendeten Messaufbau gibt der Pulslaser ein Triggersignal an einen ersten Delay-Generator 1. Nach einer definierten zeitlichen Verzögerung überträgt dieser ein Signal an das intensivierte Kamerasystem, woraufhin die Verstärkung aktiviert wird. Mit einem zweiten Signal vom Delay-Generator 1 wird die Verstärkung

schließlich deaktiviert. Bei aktivierter Verstärkung sendet das Kamerasystem ein Triggersignal an einen zweiten Delay-Generator 2, der wiederum für eine bestimmte Zeitspanne einen mechanischen Shutter öffnet. Hiermit wird gewährleistet, dass jeweils nur ein Laserpuls auf die Oberfläche der Probe gelangt. Die Messung wurde manuell ausgelöst, wenn eine neue Messposition mit der auf einem Lineartisch fixierten Probe erreicht war.

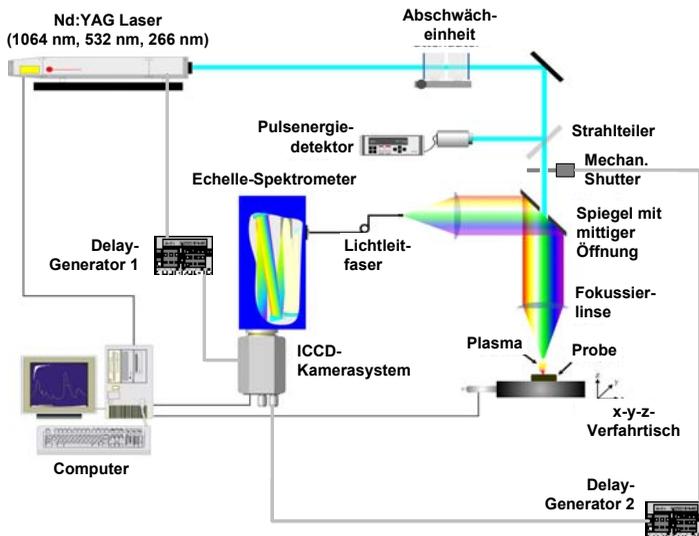


Abbildung 4.1-1: Messaufbau zur LIPS-Verfahrensqualifikation (Offline-Versuche)

Über ein zusätzliches Kamerasystem in Verbindung mit dem Dreiachs-Lineartisch wurde sichergestellt, dass sich die Probe stets im Fokus des Messlasers befand. Die Reproduzierbarkeit der Experimente konnte so gewährleistet und günstige Anregungsbedingungen für die LIPS-Plasmen geschaffen werden. Mittels der Positioniereinrichtung ist es möglich, beliebige Messraster in der Fokusebene abzufahren.

4.2 Konstruktion eines Messkopfes zur Online-Detektion der Spektren am LPA-Prozess

Neben der Verfahrensqualifikation durch Offline-LIPS-Messungen an zuvor hergestellten LPA-Proben sollte im Rahmen der vorliegenden Arbeit die Messwerterfassung auch Online, das heißt während des Beschichtungsprozesses, erfolgen. Die Online-Detektion des Aufmischungsgrades ermöglicht zum einen die Überwachung der Prozessstabilität. Zum anderen können noch während des Herstellungsprozesses Rückschlüsse auf die zu erwartende Qualität der Beschichtung gezogen werden. Ein solches Messsignal wäre Eingangsgröße einer möglichen Prozessregelung, die nach einem zuvor hinterlegten Algorithmus Stellmaßnahmen bspw. für die Arbeitslaserleistung, für optische Parameter oder für die Pulverzufuhr ableitet.

Um die LIPS-Messungen an der aus Arbeitsschutzgründen geschlossenen LPA-Anlage durchführen zu können, müssen der Messlaserpuls und die detektierten Plasmaemissionen mittels Lichtleitfaser zur Prozesszone hin- bzw. von dieser in Richtung Spektrometer abgeführt werden. Dadurch wird die Strahlführung vereinfacht, die Zugänglichkeit verbessert und die Verschmutzung von optischen Komponenten im Strahlengang weitgehend vermieden.

Zu diesem Zwecke wurde ein Messkopf konstruiert, der an die Koaxialdüse der LPA-Anlage angeflanscht werden kann und der mit zwei Lichtleitfasern verbunden ist. Im Messkopf befinden sich zwei Toroidspiegel um einerseits den Puls laser vom Ende der Laserfaser auf die Probe abzubilden und andererseits die in ein Raumwinkelement emittierte Strahlung des LIPS-Plasmas auf die zweite Lichtleitfaser zu übertragen, mit der die Strahlung zum Spektrometer geführt wird. Die Spiegel bestehen aus aluminiumbeschichteten Quarzglasgrundkörpern, auf die eine SiO₂-Schutzschicht aufgetragen ist.

Der Messkopf wird während der Online-Messungen mit Druckluft gespült, um das Eindringen von Pulveraerosol über die im Strahlengang befindlichen Öffnungen an der Vorderseite des Messkopfes und eine Verschmutzung der Spiegel zu vermeiden. Auf der Puls laserseite könnte dies zu einem Einbrand der Verschmutzungen und zur Beeinträchtigung der Funktionalität des Spiegels führen. Abbildung 4.2-1 und

Abbildung 4.2-2 zeigen den Messkopf und seine Implementierung an der LPA-Anlage. Im Anhang (A2-1) ist eine Detailansicht der optischen Elemente dargestellt.

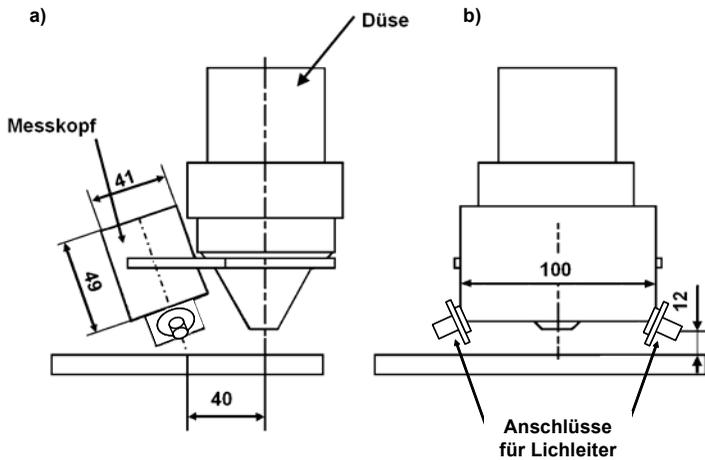


Abbildung 4.2-1: LIPS-Messkopf für Online-Messungen: a) Seitenansicht, b) Ansicht in Vorschubrichtung

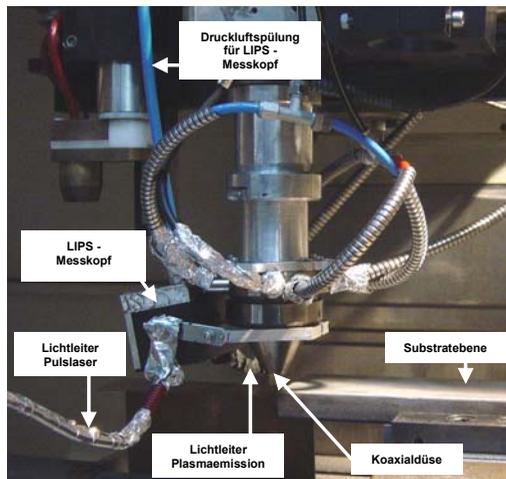


Abbildung 4.2-2: Implementierung des LIPS-Messkopfes an der LPA-Anlage

5 Qualifikation von LIPS als Prozesskontrolle beim LPA-Prozess

5.1 Wahl der Emissionslinien und Auswertemethodik

5.1.1 Detektion der Spektren (Versuchsführung)

- Offline-Versuche

Eine Beschreibung der für die Offline-Versuchsreihe verwendeten experimentellen Konfiguration findet sich in Abschnitt 4.1. Der Pulslaser wird dabei über eine Abbildungsoptik senkrecht auf die Probenoberfläche fokussiert (Spotdurchmesser ca. $40\mu\text{m}$). In einer um ca. 30° zur Oberflächennormalen geneigten Position wird die vom Plasma in das entsprechende Raumwinkelelement emittierte Strahlung durch einen Spiegel gesammelt und über weitere optische Komponenten zum Detektor übertragen. Die LIPS-Messung erfolgte unter Normalatmosphäre. Jede Messposition wurde mit einem Einzelpuls (Pulslänge 7 ns, Pulsenergie 25 mJ) des Ablationslasers beaufschlagt, wobei ein Spektrum pro Position generiert wurde. Hierdurch konnten die Messbedingungen an die Verhältnisse während des LPA-Beschichtens angepasst werden. Das Werkstück bewegt sich dabei mit konstanter Vorschubgeschwindigkeit unter dem LIPS-Messkopf hindurch, die Messposition verschiebt sich entlang des Verfahrensweges.

Im Falle der Offline-Versuche wurde die Oberfläche der untersuchten Schichten mit einem zusätzlichen, dem Messpuls vorgeschalteten Laserpuls von Verunreinigungen und Oxidschichten befreit. Unebenheiten auf der Probenoberfläche, insbesondere entlang des Nahtquerschnitts, wie sie durch das Trennen bzw. die Nachbearbeitung der Beschichtungsproben entstehen, können so teilweise ausgeglichen werden. Durch veränderte Absorptionsbedingungen und eine inhomogenen Oberflächenstruktur der Probe kann es zu Änderungen der Anregungsbedingungen des Plasmas kommen. Infolge der internen Standardisierung wird das LIPS-Messsignal unempfindlicher gegenüber diesen Änderungen (Abschnitt 2.1.3 und 5.1.2).

- Online-Versuche

Der Aufbau des LIPS-Messkopfes für Online-Messungen an einer LPA-Anlage mit koaxialem Bearbeitungskopf wird in Abschnitt 4.2 beschrieben. Während des Beschichtens bewegt sich das Substrat unter dem Bearbeitungs- bzw. LIPS-Messkopf hinweg, dessen Position konstant bleibt. Die Laserablation erfolgt bei der dargestellten Anordnung ca. 4 cm hinter der Prozesszone. Dieser Abstand zur Schmelzzone kann zum einen konstruktiv, zum anderen durch den Einsatz einer Fokussiereinrichtung für den Messlaser weiter verringert werden. Um störende Einflüsse der sich in der Prozesszone ausbildenden Pulverwolke zu verhindern, darf ein gewisser Mindestabstand nicht unterschritten werden. Es muss sichergestellt sein, dass die Verdampfung von Probenmaterial vom Scheitel der voll ausgebildeten und erstarrten Naht erfolgt.

Bei der Fokussierung des Messlasers ist auf die Tiefenschärfe der verwendeten Optik und den Toleranzbereich für den Abstand Fokussieroptik-Probe zu achten. In der vorliegenden Arbeit wurden Pulse eines Nd:YAG-Festkörperlasers (Pulslänge 7 ns, Pulsenergie 40 mJ) über eine Lichtleitfaser und ein Spiegelsystem zum Ort der Analyse geführt. Der laserseitige Spiegel des LIPS-Messkopfes bildet den Ausgang der Lichtleitfaser mit einem Durchmesser von 600 μm 1:1 auf das Probenmaterial ab. Auf eine zusätzliche Fokussierung des Laserpulses wurde hinsichtlich eines möglichst einfachen experimentellen Aufbaus verzichtet.

Gegenüber den Offline-Versuchen kann sich dies nachteilig auf die Aussagekraft der LIPS-Messung auswirken. Durch die geringere Leistungsdichte des Messpulses auf der Probe wird im Laserspot lediglich eine äußerst dünne Oberflächenschicht verdampft. Chemische Inhomogenitäten dieser Bereiche, wie unvollständig aufgeschmolzener Zusatzwerkstoff, der sich an der Oberfläche des erstarrenden Schmelzbades angesammelt hat, können so unter Umständen einen störenden Einfluss auf das Messergebnis haben. Der Messwert ist dann nicht repräsentativ für den inneren Aufbau der Schicht. Hieraus ergeben sich Möglichkeiten der Systemoptimierung (Abschnitt 7.3).

Durch den LIPS-Messkopf wird der Laserpuls in einem Winkel von ca. 30° zur Oberflächennormalen auf die Beschichtung gerichtet, ebenfalls unter atmosphärischen Bedingungen. Ein Einfluss des aus der Koaxialdüse austretenden Schutzgasstroms kann nicht ausgeschlossen werden. Zusätzlich wird der Messkopf mit Luft

gespült, um ein Eindringen von Pulveraerosol und dessen Niederschlag auf die Spiegel zu verhindern. Die vom entstehenden Plasma emittierte Strahlung wird durch einen zweiten Spiegel auf eine Lichtleitfaser abgebildet und an das Spektrometer übertragen. Bei einer Repetitionsrate des Lasers von 20 Hz und einer dem Dynamikbereich des Detektors angepassten Integrationszeit von 800 ms ergibt sich eine Aufnahmefrequenz von ca. 1,25 Spektren pro Sekunde. Die Intensitäten der betrachteten Emissionslinien liegen deutlich über dem Grundrauschen des Detektors, erreichen aber in keinem der Versuche den Sättigungsbereich.

Die erzielbare Ortsauflösung hat sich für die hier realisierte Machbarkeitsstudie als ausreichend erwiesen. Im Online-Regime wurde aufgrund der geringen Taktfrequenz des Messsystems auf einen Reinigungspuls verzichtet.

5.1.2 Linienauswahl

Grundvoraussetzung für die Detektion des Aufmischungsgrades in LPA-Beschichtungen mittels LIPS ist, dass sich Substratwerkstoff und aufgetragener Zusatzwerkstoff in ihrer chemischen Zusammensetzung unterscheiden. Nur dann sind ausgewählte Emissionslinien eindeutig dem Substrat- bzw. Zusatzwerkstoff zuzuordnen. In der vorliegenden Arbeit wurde eine Machbarkeitsstudie am Beispiel eines in der industriellen Praxis weit verbreiteten Werkstoffsystems durchgeführt. Es handelt sich dabei um Stellit 21, der als Kobalt-Basislegierung als fest haftende Schicht auf ein Stahlsubstrat (S235JR) aufgebracht wurde. Die Hauptkomponente im Substrat ist demnach Eisen, während im Zusatzwerkstoff vornehmlich Kobalt enthalten ist. Während des Beschichtungsprozesses kommt es zur Aufmischung von Eisen in die kobaltdominierte Schicht.

Die Kalibrierung des Messverfahrens erfolgt jeweils für ein Emissionslinienverhältnis von Eisen (Analyt) zu Kobalt (interner Standard), wobei die in Abschnitt 2.1.3 angeführten Randbedingungen einzuhalten sind. Die Anzahl geeigneter Linienpaare wird durch den vom verwendeten Messsystem simultan erfassten Spektralbereich, die gemessenen Linienintensitäten und die Bedingungen für das Auftreten von Selbstabsorption begrenzt.

Während der Offline-Versuche konnte der Spektralbereich von 200 bis 780 nm simultan erfasst werden. Bei einer spektralen Auflösung des Systems (ICCD-

Kamera ESA3000, LLA, Germany) von $\lambda/\Delta\lambda$ von rund 10000 bei 250 nm konnte das in Tabelle 5.1-1 aufgeführte Linienpaar als geeignet identifiziert werden, die Konzentrationsunterschiede der untersuchten Proben abzubilden.

Für die im Online-Regime durchgeführte Versuchsreihe kam eine experimentelle Anordnung der Firma LTB Berlin zum Einsatz. Es handelte sich auch hier um ein Echelle-Spektrometer mit intensiviertem Kamerasystem (Doppelechelle-Monochromator Demon mit ICCD DH501 25F - 03). Um eine möglichst hohe Aufnahmefrequenz des Messsystems gewährleisten zu können, wurde der simultan erfassbare Spektralbereich auf 2,8 nm begrenzt. Trotz dieser Einschränkung betrug die Taktfrequenz lediglich 1,25 Hz. Dieser Wert hat sich hinsichtlich des Untersuchungsziels als ausreichend erwiesen. Für hochdynamische Prozesse und deren Kontrolle ist aber eine Systemoptimierung notwendig (Abschnitt 7.3).

Das im Rahmen von Voruntersuchungen für die Online-Versuche ausgewählte Emissionslinienpaar ist ebenfalls in Tabelle 5.1-1 eingetragen.

Versuchsreihe	Emissionslinie [nm]	erste Ionisierungsenergie [eV]	oberes E-Niveau n [eV]	unteres E-Niveau m [eV]	Einstein-Koeffizient A_{nm} [1/s]
offline	Fe(I) 394,4381	7,9024	6,443779	3,301144	2,01E+05
	Co(I) 402,3989	7,881	6,813007	3,732543	1,31E+06
online	Fe(I) 387,8018	7,9024	4,154634	0,958221	7,72E+06
	Co(I) 388,4597	7,881	4,240076	1,049077	1,60E+06

Tabelle 5.1-1: Emissionslinien für interne Standardisierung

Abbildung 5.1-1 und Abbildung 5.1-2 zeigen Echelle-Spektren, wie sie während der Offline- bzw. Online-Versuchsreihe aufgenommen wurden.

Die im Periodensystem benachbarten Elemente Eisen und Kobalt weisen ähnliche thermophysikalische Eigenschaften auf. Die für die Auswahl der Linienpaare maßgeblichen atomphysikalischen Eigenschaften sind in Tabelle 5.1-1 zusammengefasst, inklusive der ersten Ionisationspotentiale. Letztere sollten bei Verwendung elektronischer Übergänge einfach ionisierter Teilchen vergleichbare Werte aufweisen. Im vorliegenden Fall werden lediglich Emissionslinien neutraler Atome zur internen Standardisierung herangezogen. Besondere Bedeutung kommt dabei der Energie des oberen Energieniveaus zu. Weisen beide Übergänge nahezu übereinstimmende Werte auf, so ist zu erwarten, dass sich kleinere Änderungen der Anrengungsbedingungen des Plasmas in ähnlicher Weise auf die Besetzungsdichten der

oberen Energieniveaus auswirken. Das Verhältnis der damit in Zusammenhang stehenden Linienintensitäten bleibt dann nahezu konstant. Diese Bedingung wird im Online-Regime erfüllt. Die oberen Niveaus der Offline-Linienpaarung weisen dagegen einen Energieunterschied von ca. 0,4 eV auf. Bei rein thermischer Besetzung der angeregten Niveaus kann der Niveauunterschied bei schwankenden Anregungsbedingungen möglicherweise zu einer Änderung der Besetzungsverhältnisse und damit zu einer Beeinflussung des generierten LIPS-Signalverhältnisses führen.

Jedoch zeigen die experimentellen Ergebnisse auch im Falle der Offline-Versuche in guter Näherung einen linearen Zusammenhang zwischen der vorliegenden Analytkonzentration und dem gemessenen LIPS-Signalverhältnis.

Unter Normalbedingungen (1 atm) werden in LIPS-Plasmen nach einer Verzögerung von 1 - 5 μs typischerweise Elektronendichten von 10^{16} - 10^{18} cm^{-3} und Temperaturen von 0,5 - 2 eV (6000 - 23000 K) erreicht [16]. Dabei handelt es sich zumeist um elektronenstoßdominierte Plasmen, die näherungsweise die Bedingungen des LTG-Zustandes (Lokales Thermodynamisches Gleichgewicht, Abschnitt 2.1.3) erfüllen. Die Besetzung angeregter Zustände erfolgt hierbei vorwiegend durch Stoßprozesse energiereicher, im Strahlungsfeld des Lasers beschleunigter Elektronen mit den schweren Teilchen des Plasmas. Mit Hilfe von Beziehung (2.1-8) (Mc Whirter-Kriterium) lässt sich die minimale Elektronendichte abschätzen, ab der ein Plasma als stoßdominiert gilt. Es stellt weiterhin eine notwendige Bedingung für das Vorliegen eines LTG-Zustandes dar. Eine mathematische Beschreibung der Kinetik solcher Stoß-Strahlungs-Vorgänge wird unter anderem von Bates in [57] angegeben.

Im Folgenden soll angenommen werden, dass die erforderlichen Elektronendichten auch unter den Offline-Versuchsbedingungen erreicht werden, und es sich um stoßdominierte Plasmen handelt. Eine Energiedifferenz von 0,4 eV zwischen den oberen Niveaus der verwendeten elektronischen Übergänge kann in diesem Fall vernachlässigt werden. Die Ergebnisse im Offline-Fall stützen diese Annahme.

Bei der Wahl der Emissionslinien ist eine Selbstabsorption bzw. Selbstumkehr auszuschließen. Zum Phänomen selbstabsorbierender Spektrallinien in inhomogenen Plasmen kommt es vor allem dann, wenn die im heißeren Plasmakernbereich emittierte Strahlung in peripheren und damit kälteren Bereichen des Plasmavolumens reabsorbiert wird. Die Besetzungsdichten der atomaren Grundzustände und der tiefer gelegener Energieniveaus in den äußeren Plasmabereichen sind im Vergleich zum Plasmakern erhöht. Dies ist mit einem höheren Absorptionskoeffizienten, ins-

besondere für resonante Übergänge desselben Elements verbunden [58]. Da auch die Elektronendichte in den Randbereichen des Plasmas verringert ist, kommt es zur Reabsorption der im allgemeinen verbreiterten Emissionslinien (Stark-, Van der Waals-, Doppler-, und Apparate-Verbreiterung) vor allem im Zentrum der gemessenen Linie, d.h. in der Nähe der theoretischen Übergangsfrequenz. Einzelheiten zu den auftretenden Verbreiterungsmechanismen werden in [16], [29] und [56] beschrieben. Innerhalb des Linienprofils solcher Übergänge zeigt sich dann ein lokales Minimum der Intensität (Dip), das aber aufgrund der Stark-Verschiebung nicht exakt mit dem Linienzentrum zusammenfallen muss [23], [59]. Für die in Tabelle 5.1-1 aufgelisteten Spektrallinien konnte ein derartiger Effekt nicht nachgewiesen werden. In [24] und [92] wird eine Möglichkeit angegeben, Emissionslinien auf Selbstabsorption zu überprüfen. Dabei erfolgt der Vergleich eines theoretischen Linienverhältnisses ein und desselben Elements mit dem gemessenen Wert, wobei das obere Energieniveau gleich, die unteren Energieniveaus der ins Verhältnis gesetzten Übergänge aber verschieden sein müssen.

Weiterhin kann aufgrund der experimentellen Befunde und der verwendeten Leistungsdichten des Ablationslasers angenommen werden, dass es sich in beiden Versuchsreihen um eine stöchiometrische Verdampfung gehandelt hat. Matrixeffekte können dabei vernachlässigt werden. Die Wahl des internen Standards unterliegt somit nicht mehr der Einschränkung, dass es sich um eine Hauptkomponente handelt, deren Konzentration in allen untersuchten Proben annähernd konstant ist. Durch die Bandbreite der eingestellten Aufmischungsgrade bzw. Eisenkonzentrationen in den kobaltbasierten Schichten weisen auch die Kobaltkonzentrationen größere Unterschiede auf. Das Messergebnis wird hierdurch nicht beeinträchtigt.

Für alle verwendeten Emissionslinien wurde sichergestellt, dass die gemessenen Intensitäten nicht im Sättigungsbereich des Detektors liegen, gleichzeitig aber ein ausreichend hohes Signal-Rauschverhältnis vorliegt.

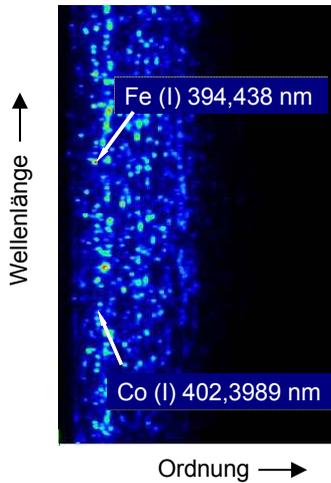


Abbildung 5.1-1: zweidimensionales Echelle-Spektrum der Offline-Versuchsreihe (mittlere Fe-Konzentration)

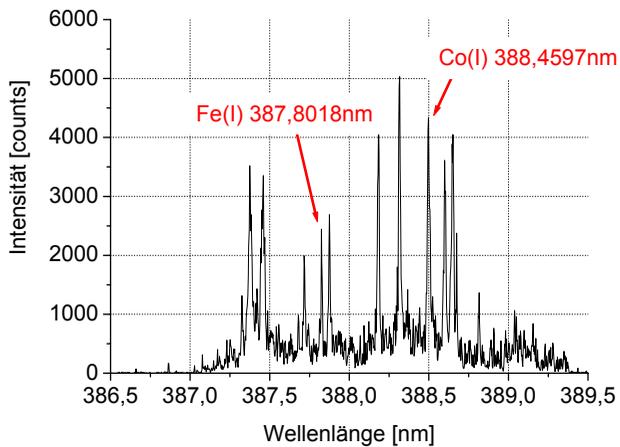


Abbildung 5.1-2: Echelle-Spektrum der Online-Versuchsreihe (mittlere Fe-Konzentration)

5.1.3 Örtliche und zeitliche Mittelung der Messsignale

- Offline-Versuche

Zwei Fragestellungen standen bei der Festlegung der Messpositionen für die Offline-Versuche im Vordergrund:

- 1.) Liegt innerhalb der Beschichtung eine homogene Elementverteilung vor?
- 2.) Entspricht das bei homogener Elementverteilung auf dem Nahtquerschnitt generierte LIPS-Signalverhältnis dem Wert entlang des Nahtscheitels?

Die Laserablation erfolgt deshalb entlang einer ersten Messstrecke vom Nahtscheitel über den Querschnitt der Schicht in Richtung Substrat. Eine zweite Strecke verläuft an der Oberfläche der Beschichtung ca. 2 mm entlang des Nahtscheitels. Abbildung 5.1-3 gibt einen Überblick über die Messpositionen sowohl der LIPS- als auch der Referenzanalytik im Offline-Regime.

Die einzelnen LIPS-Messpunkte werden dabei überlappend aneinandergereiht. Kraushaar definiert in [25] eine Funktion, die den relativen Überlapp zweier benachbarter Laserkrater beschreibt. Im hier behandelten Fall beträgt dieser Wert ca. 20 %.

Der Durchmesser des Messflecks, in dem das Material bis zu einer Kratertiefe von 10 μm vollständig verdampft und in den Plasmazustand überführt wurde, betrug ca. 40 μm . Innerhalb dieser bestrahlten Fläche hat das LIPS-Verfahren einen integrativen Charakter und ist unempfindlich gegenüber mikroskopischen Inhomogenitäten wie Entmischungen und Materialeinschlüssen. Der Spottedurchmesser des Ablationslasers muss dabei größer als die Korngrößen und typischen Abstände der Inhomogenitäten sein. Diese Bedingung ist im vorliegenden Fall erfüllt. Aufgrund der homogenen Elementverteilung in den untersuchten Beschichtungen konnten die entlang einer Messstrecke detektierten LIPS-Signale zu einem für die Messstrecke bzw. Schicht repräsentativen Wert gemittelt werden.

Bei nichthomogener Elementverteilung innerhalb der Beschichtung ist zu prüfen, inwieweit die chemische Zusammensetzung des an der Oberfläche ablatierten Vo-

lumens mit auftretenden Konzentrationsgradienten in der Schicht bzw. mit der Beschichtungsqualität korreliert.

Die Emissionen des laserinduzierten Plasmas sind wie in Abschnitt 2.1.2 beschrieben stark zeitabhängig. So müssen die Verzögerung zwischen Laserpuls und Beginn der Messung und die Größe des Zeitfensters für die Integration des Messsignals sorgfältig gewählt werden. Kontinuumsstrahlung (Rekombinationskontinuum, Bremsstrahlung), die unmittelbar nach dem Laserpuls die Plasmaemissionen dominiert, kann hierdurch zeitlich weitgehend ausgeblendet und die zu diskreten Spektrallinien gehörenden Signale maximiert werden.

Im Allgemeinen erreichen die Linienintensitäten unterschiedlicher Übergänge ihre Maxima zu leicht verschiedenen Zeitpunkten. Die zeitlichen Parameter sind je nach analytischer Aufgabenstellung so zu wählen, dass die LIPS-Methode ihre Fähigkeit zur Multielementanalyse behält.

Während der durchgeführten Offline-Experimente wurde bei der Festlegung von Delay-Zeiten und der Breite des Messzeitfensters auf Erfahrungen und zeitaufgelöste Intensitätsmessungen diskreter Emissionslinien der TU München [23] zurückgegriffen. Die Verzögerungszeit zwischen Laserpulsende und Beginn der Messung betrug 200 ns, die Länge des Zeitintervalls für die Integration der Spektren 3 μ s.

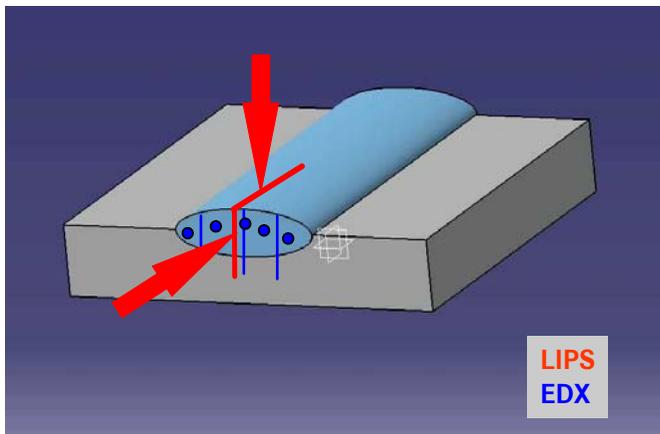


Abbildung 5.1-3: Messpositionen von LIPS (rot) und EDX-Referenzanalytik (blau) auf der Probe während der Offline-Versuche

- Online-Versuche

Die LIPS-Messungen während des LPA-Beschichtens wurden ca. 4 cm hinter der Prozesszone entlang des Nahtschieitels durchgeführt. Dabei erfolgte lediglich die Erfassung der Spektren online, nicht aber deren Auswertung. Eine entsprechende Datenverarbeitung der Messsignale wäre im Rahmen einer Implementierung des Verfahrens am LPA-Prozess in eine Software zu integrieren. Bereits während des Bearbeitungsvorganges können dann Aussagen zur Beschichtungsqualität und gegebenenfalls Stellmaßnahmen für Prozessparameter abgeleitet werden.

Um die Detektion der Anfangskontinua zu vermeiden, wurde die Verstärkung des CCD-Kamerasystems erst 500 ns nach dem Laserpuls für 20 μ s aktiviert. Der verwendete Parametersatz wurde in vorbereitenden Versuchen gemeinsam mit der Firma Lasertechnik Berlin (LTB) ermittelt und für die durchgeführten Experimente übernommen. Die Repetitionsrate des Messlasers betrug 20 Hz. Mit einer Belichtungszeit von 800 ms wurden die Signale von jeweils 16 Einzelpulsen zu einem Spektrum aufintegriert (Aufnahmetaktfrequenz ca. 1,25 Hz). Der integrative Charakter der LIPS-Methode blieb somit auch im Online-Fall erhalten, da es sich bei den Ablationszonen aufeinander folgender Laserpulse stets um überlappende Nahtschieitelbereiche gehandelt hat. Lokale Störungen und Inhomogenitäten, die ihrerseits nicht charakteristisch für Anbindung bzw. Durchmischung der Schicht sind, beeinflussen das Messergebnis dadurch weniger stark.

Um zusätzliche LIPS-Messwerte der untersuchten Schichten generieren und diese mit den Online-Messwerten vergleichen zu können, wurde jede Messstrecke nach dem Ende des Beschichtungsvorganges ein weiteres Mal mittels LIPS vermessen. Die Vorschubgeschwindigkeit des Werkstücks wurde dabei auf 60 mm/min reduziert, während seitens der LIPS-Messtechnik sämtliche Einstellungen konstant gehalten wurden. Die Anzahl der Messpunkte und deren Überlappung erhöht sich entsprechend. Leistungssteigernde Maßnahmen hinsichtlich der analytischen Aufgabenstellung einer LIPS-basierten Prozesskontrolle des Laserauftragschweißens werden in Abschnitt 7.3 beschrieben.

5.1.4 Referenzanalytik und Kalibrierung

Das LIPS-Messsystem wurde mittels energiedispersiver Röntgenanalyse (EDX) geeicht. Beim EDX-Verfahren ionisiert ein hochenergetischer Elektronenstrahl einige Probenatome, die bei ihrer Rückkehr in den energetischen Grundzustand charakteristische Röntgenstrahlung emittieren. Diese Strahlung wird spektral zerlegt und analysiert.

Bei der EDX-Analyse wurden die Signalstärken aller detektierten Elemente auf 100 Masseprozent normiert. Die prozentualen Anteile der Konstituenten stimmen größenordnungsmäßig und im Verhältnis zueinander mit den tatsächlichen Werten überein. Die Methode kann allerdings im Vergleich zu einer quantitativen Analyse mittels Kalibrierung des EDX-Systems zu einem größeren Absolutfehler führen. Neben der fehlenden Kalibrierung tragen Oberflächenunebenheiten, die Streuung des Elektronenstrahls, geringfügige Schwankungen des Probenstroms und eine manuelle Untergrundkorrektur zu den auftretenden Messunsicherheiten bei.

Von besonderer Bedeutung bei der Bewertung der emissionsspektroskopischen Ergebnisse ist die Vergleichbarkeit der EDX-Messbedingungen zwischen den einzelnen Analysen. Deshalb wurden Parameter wie Probenabstand, Stromstärke, Spannung, Messzeit, Größe des durch den Elektronenstrahl überstrichenen Messfensters und Anzahl der Messpunkte im Falle von Linienscans konstant gehalten.

Die EDX-Messpositionen während der Offline-Versuche sind in Abbildung 5.1-3 dargestellt. Auf dem Querschnitt der Beschichtung wurden fünf Messfenster ($120 \times 80 \mu\text{m}$) gleichmäßig verteilt und jeweils mehrere Minuten mit EDX vermessen. Zu Vergleichszwecken dienten zudem drei Linienscans über den Beschichtungsquerschnitt, die aufgrund von Analysezeiten im Sekundenbereich aber größere Signalschwankungen aufweisen. Sowohl mit der Gleichverteilung der Messfenster auf dem Nahtquerschnitt, als auch mit Hilfe der EDX-Linienscans sollte die Homogenität der Elementverteilung innerhalb der Beschichtung überprüft werden.

Aufgrund geringerer Signalschwankungen wurden lediglich die Ergebnisse der flächigen EDX-Analysen zur Erstellung von Kalibrierkurven herangezogen (Abschnitt 2.1.3 und 5.3), wobei die Messgrößen aller 5 Flächen jeweils zu einem für die Naht repräsentativen Wert gemittelt wurden.

Die EDX-Referenzanalysen der Online-Versuchsreihe erfolgten an definierten Nahtpositionen ausgewählter Beschichtungsproben. Die während des Bearbeitungs-

prozesses aufgezeichneten LIPS-Signalverläufe stellen dabei die Basis für die Auswahl der Proben und Nahtpositionen dar (Abschnitt 5.4). Auf dem Querschnitt der Beschichtungen wurden mittels EDX sowohl diskrete Positionen (Punktmessungen) als auch flächige Bereiche untersucht. Im Rahmen der Messgenauigkeit weisen diese unterschiedlichen Positionen ein und desselben Querschnitts jeweils übereinstimmende Ergebnisse hinsichtlich der chemischen Zusammensetzung auf. Auch im Online-Fall kann daher von einer homogenen Elementverteilung innerhalb der Schicht ausgegangen werden. Die Messwerte aller Positionen eines Querschnitts wurden deshalb wiederum gemittelt. Eine vorherige Präparation der Probenoberflächen (Feinschliff und Politur) führt im Online-Fall zu einer Steigerung der Messgenauigkeit von EDX gegenüber den Offline-Versuchen.

Ergänzend zur EDX-Analytik wurden an ausgewählten Proben der Offline-Versuchsreihe nasschemische Analysen (ICP) und funkenspektroskopische Untersuchungen (GEDOS) durchgeführt. Hierdurch ist es möglich, die analytische Leistungsfähigkeit von LIPS bzw. EDX unter den realisierten experimentellen Bedingungen zu überprüfen. Auch die Tiefenprofiluntersuchung dreier Online-Beschichtungen erfolgte funkenspektroskopisch.

5.2 Vorversuche zur Eignung der LIPS-Methode

Für den Einsatz eines LIPS-basierten Systems zur Bestimmung des Aufmischungsgrades in LPA-Beschichtungen müssen folgende Randbedingungen erfüllt sein:

1. Das Grundmaterial muss sich vom Zusatzwerkstoff in seiner chemischen Zusammensetzung d.h. Elementverteilung unterscheiden.
2. Das Grundmaterial sollte sich homogen in der Beschichtung verteilen, damit die Zusammensetzung des an der Oberfläche mittels Puls laser ablatierten Volumens repräsentativ für die gesamte Beschichtung ist.
3. Es müssen diejenigen Elemente zur Linienemission angeregt werden, die für den Nahtaufbau bzw. die daraus abzuleitende Qualität der Beschichtung von Interesse sind. Die Emissionslinien bzw. die dazugehörigen elektronischen Übergänge müssen bestimmten atomphysikalischen Randbedingungen genügen (Abschnitt 5.1.2).
4. Die ausgewählten Spektrallinien müssen in geeigneter Weise auf eine Änderung des Aufmischungsgrades in der Beschichtung reagieren, d.h. eine Abnahme der Konzentration des Analyten muss beispielsweise eine Abnahme der relativen Intensität der zugehörigen Atomlinien bewirken.

Für erste experimentelle Untersuchungen stellte das Fraunhofer IWS mehrere Beschichtungsproben zur Verfügung. Die Schichten wiesen unterschiedliche Aufmischungsgrade auf, die durch geeignete Parameterkonfigurationen während der Herstellung eingestellt wurden. Gemäß der Aufgabenstellung für die vorliegende Arbeit handelte es sich bei den Probekörpern jeweils um ein Stahlsubstrat (S235JR), auf das eine Stellite 21-Schicht aufgebracht wurde. Eisen ist Hauptbestandteil des Substrats und kommt im Zusatzwerkstoff nur in äußerst geringer Konzentration vor. Der Eisengehalt in der aufgetragenen Schicht ist somit ein Maß für den vorliegenden Aufmischungsgrad. Die Kobaltkonzentration dient zum einen Vergleichszwecken bei der Formulierung qualitativer Aussagen. Zum anderen wird eine Emissionslinie

des Kobalts zur internen Standardisierung des LIPS-Verfahrens verwendet (Abschnitt 5.1.2).

Von den hergestellten Beschichtungsproben wurden zunächst Querschliffe angefertigt. Die darauf erkennbare Anschmelztiefe des Substratwerkstoffes lässt Rückschlüsse auf die zu erwartenden Aufmischungsgrade zu.

Abbildung 5.2-1(a) zeigt beispielhaft die lichtmikroskopischen Aufnahmen der Querschliffe zweier untersuchter Auftragsnähte, die sich in Einschweißtiefe und Aufmischung unterscheiden. Ziel der Vorversuche war die Überprüfung der Randbedingungen 2 bis 4. Die Bestimmung der chemischen Zusammensetzung der untersuchten Beschichtungsproben erfolgte durch eine EDX-Referenzanalyse.

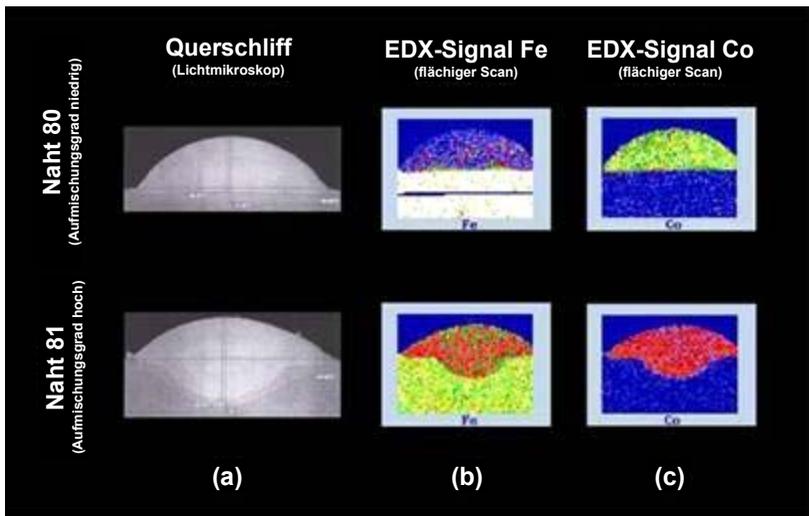


Abbildung 5.2-1: Gegenüberstellung zweier LPA-Nähte mit unterschiedlichem Aufmischungsgrad, (a) Querschliffe, (b) EDX-Signal Eisen, (c) EDX-Signal Kobalt

Um die Homogenität der Elementverteilung innerhalb der Schicht zu überprüfen, wurde jeweils die gesamte Oberfläche des Beschichtungsquerschnitts hinsichtlich der Konzentrationen der Elemente Eisen und Kobalt mittels EDX untersucht.

Die verwendete Software ermöglicht eine zweidimensionale Darstellung der Signalstärke des jeweiligen Elements über der zugehörigen Messposition (Abbildung 5.2-1(b, c)). Die Farbskala der Pixel reicht dabei von dunkelblau bis weiß. Eine dunkelblaue Färbung der Pixel zeigt an, dass die Signalstärke bzw. die Konzentration des betrachteten Elements an der untersuchten Messposition gering ist. Eine hellgelbe oder weiße Einfärbung hingegen signalisiert hohe Elementkonzentrationen. In Naht 81 (große Anschmelztiefe) ist erwartungsgemäß deutlich mehr Eisen in die Beschichtung gelangt, als im Falle der Naht 80. Zudem wird das Eisen in der Schweißraupe annähernd homogen verteilt, wie an der relativ gleichmäßigen Farbverteilung innerhalb der Querschnittsfläche zu erkennen ist. Es handelt sich also um ein näherungsweise homogenes Gemisch der beiden Hauptkomponenten Eisen und Kobalt. Das Schichtvolumen von Naht 80 besteht fast ausschließlich aus Zusatzwerkstoff und weist eine äußerst geringe Eisenkonzentration auf. Durch das Anschmelzen einer sehr dünnen Oberflächenschicht des Substrats wird eine vergleichsweise geringe Eisenmenge in die Matrix der Schicht aufgemischt. Es bilden sich scharfe Konzentrationsgrenzen zwischen dem Eisen-dominierten Substrat und dem Zusatzwerkstoff. Hierbei ist festzuhalten, dass es sich bei der Farbgebung der Pixel und der daraus abgeleiteten Elementverteilung stets um Relativwerte handelt. Diese ermöglichen lediglich eine grobe qualitative Abschätzung der Konzentrationsverhältnisse innerhalb des untersuchten Oberflächenbereiches.

Weiterhin wurde die chemische Zusammensetzung jeder Probe mittels EDX untersucht, in dem der Elektronenstrahl vom Nahtscheitel an der Oberfläche der Schicht über den Querschnitt hin zum Substrat geführt wurde (Linienscan). Abbildung 5.2-2 und Abbildung 5.2-3 zeigen die so ermittelten relativen Massenkonzentrationen von Eisen (blaue Kurve) und Kobalt (rote Kurve) innerhalb der Nähte 80 und 81, aufgetragen über der jeweiligen Messposition. Durch eine Normierung der häufigsten im Schichtvolumen vertretenen Elemente auf 100 Masseprozent (Abschnitt 5.1.4) handelt es sich bei den ermittelten Konzentrationen um Relativwerte. Diese geben aber die tatsächliche Elementverteilung in der Schicht mit einer für das im Rahmen der Vorversuche definierte Untersuchungsziel ausreichenden Genauigkeit wieder. Die EDX-Linienscans zeigen für die Naht 81 im Vergleich zur Naht 80 einen deutlich höheren Eisengehalt. Trotz des starken Rauschens des EDX-Signals sind die Elementkonzentrationen über den gesamten Beschichtungsquerschnitt tendenziell konstant. Der deutliche Anstieg der Eisenkonzentration in Verbindung mit einem

Abfall der Kobaltkonzentration kennzeichnet den Übergang von der Schicht zum Substrat. Vergleicht man die Abbildungen 5.2-2 und 5.2-3, so sind die unterschiedlichen Stärken der Durchmischungszone erkennbar. Diese setzt sich aus der Nahtüberhöhung und der Eindringtiefe in den Grundwerkstoff zusammen (Naht 80: 0,78 mm; Naht 81: 1,15 mm). Die Abmaße entsprechen in guter Näherung den lichtmikroskopisch gemessenen Werten der Anschmelztiefe.

Die Ergebnisse der LIPS-Analysen der Nähte 80 und 81 sind in den Abbildungen 5.2-4 und 5.2-5 dargestellt. Abbildung 5.2-4 zeigt die Untersuchung des Nahtquerschnitts. Die LIPS-Messstrecke führt vom Nahtscheitel zum Substrat, so dass die Ergebnisse hinsichtlich Nahtgeometrie und Elementverteilung direkt mit den EDX-Linienscans verglichen werden können. Das Verhältnis der Emissionslinien Fe (I) 394,4381 nm zu Co (I) 402,3989 nm (Abschnitt 5.1.2) wurde über der auf dem Nahtquerschnitt zurückgelegten Wegstrecke aufgetragen. Aus Abbildung 5.2-4 wird ersichtlich, dass das generierte LIPS-Signalverhältnis mit der mittels EDX bestimmten Eisenkonzentration in der Schicht korreliert. Daraus folgt, dass ein höherer Eisengehalt mit einem höheren Wert dieses Signalverhältnisses verbunden ist. Der Übergang von der Durchmischungszone zum Substrat ist mit einem deutlichen Anstieg des Signalverhältnisses bis auf ein Sättigungsniveau verbunden. Die Höhe des Niveaus wird durch das Detektorrauschen im Wellenlängenbereich der Kobaltlinie bestimmt. Die Wegstrecke innerhalb der Durchmischungszone ist im Falle der Naht 81 größer als die der Naht 80. Der Wert stimmt jeweils mit Ergebnissen der EDX-Linienscans überein. Es ist weiterhin festzuhalten, dass der Wert des LIPS-Signalverhältnisses im Bereich der Durchmischungszone in guter Näherung konstant bleibt. Somit bestätigt auch die LIPS-Analyse die Homogenität der Elementverteilung innerhalb der Schicht. Im Verlauf des LIPS-Signals der Naht 80 weisen die ersten Messpunkte im Bereich des Nahtscheitels einen etwas niedrigeren Wert des Linienverhältnisses auf. Möglicherweise ist dies auf eine Verunreinigung der Probenoberfläche während des Trennvorganges zurückzuführen.

Ergänzend zur Analyse des Nahtquerschnitts wurde der Nahtscheitel entlang einer Strecke von ca. 1,25 mm mittels LIPS untersucht. Abbildung 5.2-5 zeigt die ortsabhängigen Werte des LIPS-Signalverhältnisses der Nähte 80 und 81. Das Intensitätsverhältnis bleibt, von Ausreißern abgesehen, auch entlang des Nahtscheitels nahezu konstant. Die mittleren Messwerte auf dem Querschnitt der Beschichtung und entlang des Nahtscheitels stimmen in allen untersuchten Fällen überein. Ein an der

Oberfläche der Beschichtung generiertes LIPS-Signal kann dann als repräsentativ für das Schichtvolumen und als Indikator für die zu erwartende Qualität der Beschichtung angesehen werden.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die zu Beginn des Abschnittes aufgelisteten Randbedingungen 1. - 4. erfüllt werden. Die unterschiedlichen Aufmischungsverhältnisse, die von klassischen Analysemethoden, wie der visuellen Bewertung angefertigter Schliffe oder durch EDX detektiert wurden, lassen sich eindeutig auch in den LIPS-Messsignalen wiederfinden. Mit umfangreicheren Versuchsreihen sollte im Weiteren das Potential der LIPS-Methode zur Detektion des Aufmischungsgrades in LPA-Beschichtungen genauer untersucht werden.

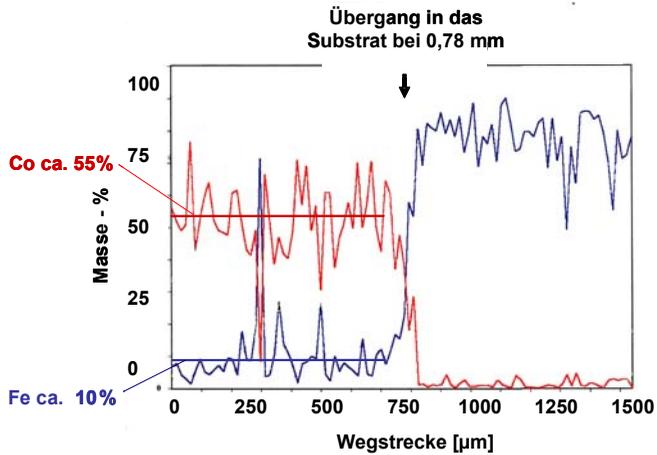


Abbildung 5.2-2: EDX - Analyse Probe 80; Fe- und Co -Konzentrationsverläufe, aufgetragen über der Position auf dem Probenquerschnitt

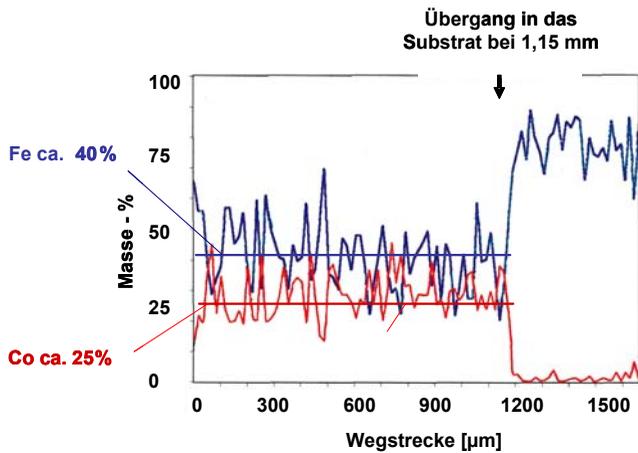


Abbildung 5.2-3: EDX - Analyse Probe 81; Fe- und Co -Konzentrationsverläufe, aufgetragen über der Position auf dem Probenquerschnitt

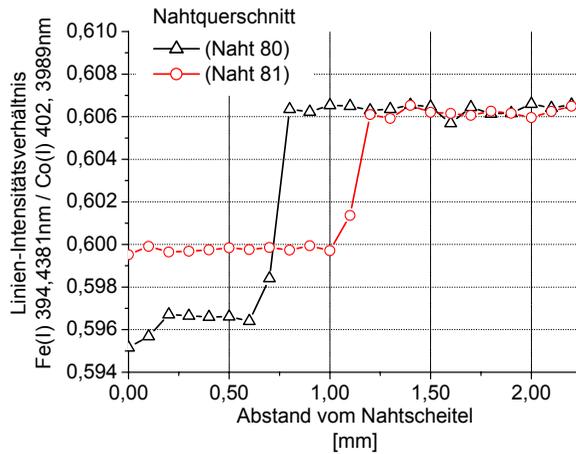


Abbildung 5.2-4: LIPS-Analyse des Nahtquerschnitts der Nähte 80 und 81

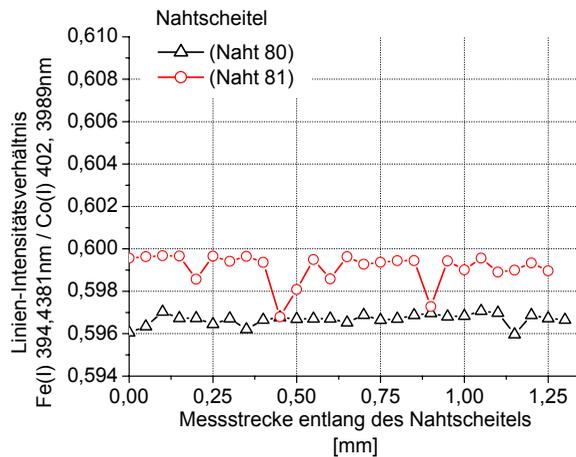


Abbildung 5.2-5: LIPS-Analyse des Nahtsattels der Nähte 80 und 81

5.3 Offline-Messreihen zur Verfahrensqualifikation

Durch systematische Messreihen sollte im Folgenden die Prinzipauglichkeit einer LIPS-basierten Methode zur Bestimmung des Aufmischungsgrades in LPA-Beschichtungen untermauert und die Leistungsfähigkeit eines solchen Verfahrens im Hinblick auf den Einsatz zur Prozesskontrolle ausgelotet werden.

Der erste Teil dieser Untersuchungen wurde an im Vorfeld hergestellten Beschichtungsproben durchgeführt (Offline-Regime), bei denen durch gezielte Parametervariationen an der LPA-Anlage verschiedene Aufmischungsgrade eingestellt wurden (Abschnitt 3.2). Ziel der Versuchsreihe war die Ermittlung des Zusammenhangs zwischen detektiertem LIPS-Signalverhältnis und vorliegender Elementverteilung, wobei der Aufmischungsgrad in den untersuchten Auftragsnähten zunächst über einen großen Konzentrationsbereich mit wenigen Stützstellen variiert werden sollte.

In der industriellen Praxis bewegt sich der Aufmischungsgrad von LPA-Schichten demgegenüber in sehr engen Grenzen. Bei schmelzmetallurgischer Anbindung der Schicht ist man bestrebt, den Anteil aufgemischten Substratmaterials im Zusatzwerkstoff so gering wie möglich zu halten. Der Aufmischungsgrad qualitativ hochwertiger Auftragsnähte bewegt sich typischerweise im Bereich von 2 - 5 %.

Aufmischungsgrade von bis zu 55 %, wie sie im Rahmen der Offline-Versuche realisiert wurden, werden in LPA-Beschichtungen in der Regel nur bei auftretenden Verfahrensfehlern erreicht. In diesem Zusammenhang sei auf einen weiteren möglichen Einsatz einer LIPS-basierten Prozesskontrolle im Falle des Randschichtlegierens hingewiesen. Eine Überprüfung des Auflösungsvermögens von Konzentrationsunterschieden durch LIPS erfolgte im Rahmen der Online-Messreihe unter den dort verwirklichten experimentellen Bedingungen (Abschnitt 5.4).

Der Zusammenhang zwischen LIPS-Signalverhältnis und Aufmischungsgrad wird, wie in Abschnitt 2.1.3 beschrieben, in Form einer Kalibrierkurve dargestellt. Dabei wird das Emissionslinienverhältnis (Analyt zu Hauptkomponente) über der Konzentration des Analyten in der Beschichtung aufgetragen. Die chemische Zusammensetzung der Proben ist durch das Verfahren der Energiedispersiven Röntgenanalyse (EDX) zu ermitteln (Abschnitt 5.1.4).

Zur Herstellung von Proben unterschiedlichen Aufmischungsgrades wurde, wie in Abschnitt 3.2 beschrieben, die Leistung des cw-Bearbeitungslasers an der LPA-

Anlage in 6 Stufen variiert. Auf jeder dieser Leistungsstufen wurden mehrere Beschichtungsproben hergestellt und einer Probengruppe zugeordnet.

Aufgrund des Zusammenhangs zwischen Arbeitslaserleistung und Materialaufmischung lassen diese 6 Probengruppen unterschiedliche mittlere Aufmischungsgrade erwarten, bei nur geringen Unterschieden innerhalb der Gruppe.

Abbildung 5.3-1 zeigt die durch EDX-Linienscans über dem Nahtquerschnitt bestimmte Eisenkonzentration zweier Auftragsnähte als Vertreter der 2- bzw. 5 kW - Probengruppe. Die Messstrecken und die Formen der Darstellung entsprechen jenen der Vorversuche (Abschnitt 5.2).

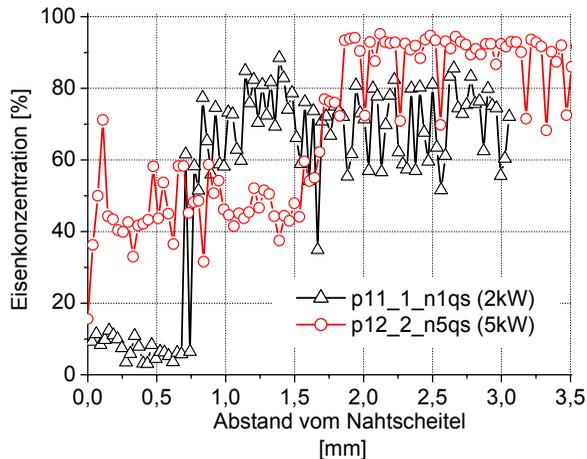


Abbildung 5.3-1: EDX-Linienscans zweier Auftragsnähte mit unterschiedlichem Aufmischungsgrad (Nahtquerschnitt)

Durch gerätebedingte Messunsicherheiten, nicht präparierte Probenoberflächen, aber auch durch tatsächliche mikroskopische Inhomogenitäten der Schicht unterliegt vor allem das EDX-Messsignal größeren Schwankungen. Durch statistische Testverfahren kann gezeigt werden, dass die Stichproben der gemessenen Werte im Bereich der Durchmischungszone mit hoher Wahrscheinlichkeit einer normalverteilten Grundgesamtheit entstammen, d.h. es handelt sich um zufällige Signalschwankungen. (In der weiteren Auswertung wird auf diesen Sachverhalt noch näher eingegangen.)

gen.) Dies weist auf die makroskopisch homogene Durchmischung der Schicht mit dem Grundmaterial hin. Der Mittelwert wird im Folgenden als für die Beschichtung repräsentativer Messwert angesehen. Für den ersten Teil der Verfahrensqualifikation und die Feststellung der Prinzipiauglichkeit der LIPS-Methode sind obige Schwankungen tolerierbar.

Die Beschichtungen in Abbildung 5.3-1 weisen unterschiedliche Aufmischungsgrade auf. Deutlich zu erkennen ist der Übergang von der Durchmischungszone in den Grundwerkstoff an verschiedenen Wegpunkten. Anschmelztiefe und Aufmischung der Naht p12_2_n5 sind deutlich höher als im Falle der Naht p11_1_n1 und liegen weit außerhalb des in der Praxis zu realisierenden Bereichs.

Bezeichnung	Arbeitslaserleistung	Eisenkonzentration in der Schicht	Übergang ins Substrat bei
p11_1_n1	2kW	8%	0,75mm
p12_2_n5	5kW	44%	1,75mm

Tabelle 5.3-1 : Merkmale zweier LPA-Beschichtungen unterschiedlichen Aufmischungsgrades

Relevante Merkmale der beiden aufgeführten Beschichtungen, wie die zu ihrer Herstellung an der LPA-Anlage eingestellte Arbeitslaserleistung, die ermittelte Eisenkonzentration in der Durchmischungszone und die vom Nahtsichel bis zum Schicht-Substrat-Übergang zurückgelegte Wegstrecke, sind in Tabelle 5.3-1 zusammengefasst. Die Ergebnisse der EDX-Referenzanalytik konnten durch die LIPS-Messungen bestätigt werden. Analog zu Abbildung 5.3-1 sind in Abbildung 5.3-2 zunächst die Verläufe des LIPS-Signals entlang des Querschnitts der Auftragsnähte p11_1_n1 und p12_2_n5 dargestellt. Die Wegstrecken zwischen Nahtsichel und dem Übergang in das Substrat sind identisch. Die Konstanz des LIPS-Signals innerhalb der Durchmischungszone belegt die Homogenität der Materialaufmischung. Die im Vergleich zu EDX geringere Streubreite des LIPS-Signalverhältnisses entlang einer Messstrecke ist auf den integrativen Charakter der LIPS-Methode zurückzuführen (Abschnitt 4.1). Des Weiteren ist festzuhalten, dass die mittleren Signalstärken des LIPS-Emissionslinienverhältnisses entlang des Nahtquerschnitts (Abbildung 5.3-2) in guter Näherung mit denen auf dem Nahtsichel (Abbildung 5.3-3) übereinstimmen. Die an den Oberflächen der Proben detektierten Werte sind demnach repräsentativ für die gesamte Schicht.

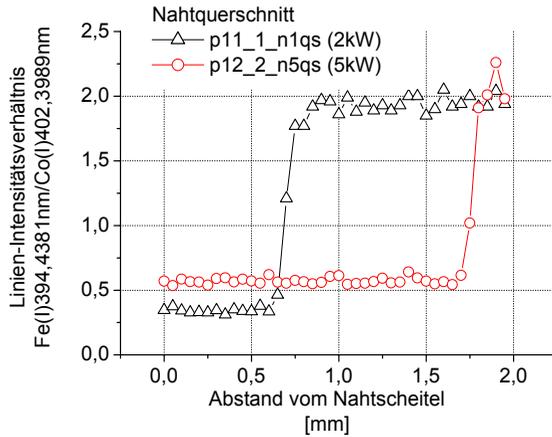


Abbildung 5.3-2: LIPS-Signalverhältnis zweier Auftragsnähte mit unterschiedlichem Aufmischungsgrad (Nahtquerschnitt)

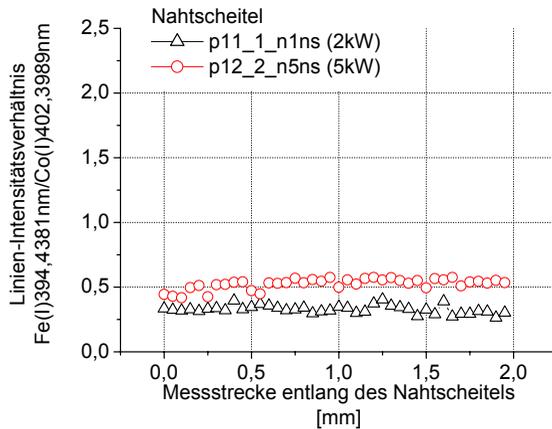


Abbildung 5.3-3: LIPS-Signalverhältnis zweier Auftragsnähte mit unterschiedlichem Aufmischungsgrad (Nahtschiebel)

Zur weiteren Auswertung wurden die Mittelwerte des LIPS-Signalverhältnisses entlang des Nahtscheidels auf einer Messstrecke von 2 mm und im Bereich der Durchmischungszone auf dem Querschnitt der Beschichtung bestimmt. Abbildung 5.3-4 zeigt die Darstellung einer Kalibrierkurve, die die Korrelation des LIPS-Signals mit den EDX-Messwerten wiedergibt. Die auf dem Nahtscheidel gemittelten LIPS-Messwerte aller im Offline-Regime untersuchten Proben wurden darin über der jeweiligen mit EDX bestimmten Eisenkonzentration aufgetragen. Die Fehlerbalken geben die jeweiligen Standardabweichungen wieder, welche die Messwertstreuungen quantifizieren.

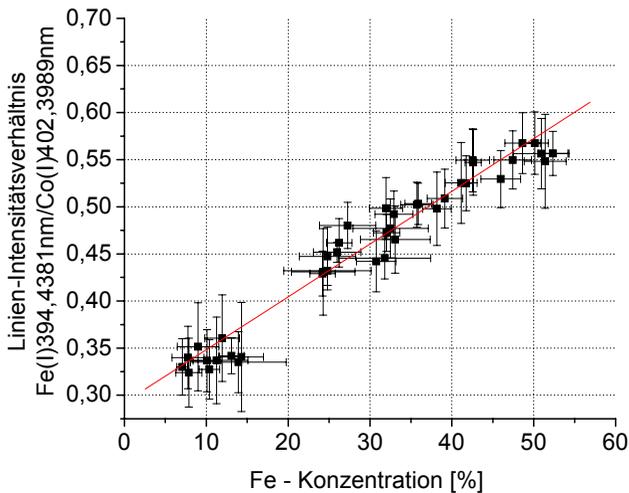


Abbildung 5.3-4: LIPS-Signalverhältnis (Nahtscheidel), aufgetragen über der mit EDX bestimmten Fe-Konzentration (Einzelproben)

Zwischen tatsächlicher Eisenkonzentration in der Schicht und detektiertem LIPS-Signalverhältnis zeigt sich in guter Näherung ein linearer Zusammenhang. Mit steigendem Eisengehalt nimmt auch die LIPS-Signalstärke zu. Sowohl die EDX- als auch die LIPS-Messwerte weisen zum Teil erhebliche Streubreiten auf. Die Be-

stimmung der Eisenkonzentration einer unbekannt Probe wäre in einem solchen Fall lediglich näherungsweise möglich.

In Abbildung 5.3-5 sind die Messpunkte der Einzelproben durch Mittelwertbildung in Gruppen zusammengefasst. Eine Probengruppe beinhaltet, wie oben beschrieben, die Messpunkte aller Beschichtungen, die mit gleicher Arbeitslaserleistung hergestellt wurden.

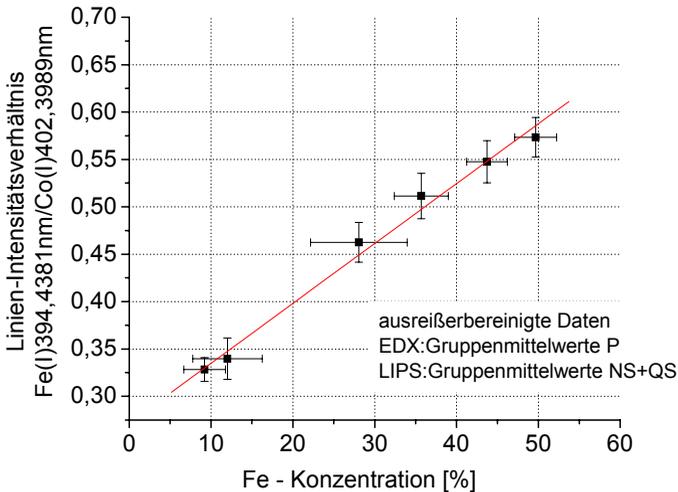


Abbildung 5.3-5: LIPS-Signalverhältnis (Nahtscheitel+Nahtquerschnitt), aufgetragen über der mit EDX bestimmten Fe-Konzentration (Probengruppen)

Zudem wurden in Abbildung 5.3-5 bei der Mittelwertbildung und bei der Berechnung der Standardabweichung der Leistungsgruppe die LIPS-Messwerte von Nahtscheitel und Nahtquerschnitt zusammengefasst. Auch diese Darstellung zeigt einen annähernd linearen Zusammenhang zwischen LIPS-Messsignal und der Eisenkonzentration in der Schicht.

Folgende Fragestellungen wurden im Anschluss überprüft:

- i) Unterscheiden sich die an ein und derselben Probe entlang des Nahtscheitels bzw. entlang des Nahtquerschnittes detektierten LIPS-Signalverhältnisse signifikant voneinander oder handelt es sich bei den Messwertschwankungen um rein zufälliges (Gaußsches) Rauschen?
- ii) Gibt es signifikante Unterschiede zwischen den Mittelwerten einzelner Proben innerhalb einer Probengruppe?
- iii) Unterscheiden sich die Mittelwerte der Probengruppen, die mit unterschiedlicher Arbeitslaserleistung hergestellt wurden, signifikant voneinander?

Grundlage für die Entscheidung über signifikante oder nicht signifikante Unterschiede war die Methode des Vergleichs von Mittelwerten aus der Statistik (Anhang A3).

zu (i): Summiert sich die Zufallsstreuung mehrerer Einflussfaktoren (Oberflächenbeschaffenheit, Umgebungs- und Anregungsbedingungen etc.) zu einer Gesamtstreuung der Messwerte auf, so können diese im Allgemeinen durch die so genannte Normalverteilung (Gauß-Verteilung) beschrieben werden. Die Streuung ist dann zufälliger Natur und beispielsweise nicht auf tatsächliche Konzentrationsunterschiede entlang der Messstrecke zurückzuführen. Die Messwerte unterscheiden sich nicht signifikant voneinander.

Die Offline-Proben wurden jeweils auf dem Nahtscheitel und auf dem Nahtquerschnitt mittels LIPS untersucht. Die entlang dieser Nahtabschnitte generierten Daten waren hinsichtlich Ihrer Streuung auf Normalverteilung zu überprüfen. In der vorliegenden Arbeit wurde hierzu die Statistiksoftware Statgraphics Plus Version 5.0 eingesetzt, in der entsprechende statistische Testverfahren (χ^2 -Anpassungstest, Shapiro-Wilk's W-Statistic) implementiert sind. Die Prüfung ergab, dass von wenigen Ausnahmen abgesehen (Abschnitt 5.3), die entlang einer Messstrecke detektierten Daten stets einer normalverteilten Grundgesamtheit entstammen. Hiermit konnte nachgewiesen werden, dass die auftretende Messwertstreuung in der Regel zufälliger Natur ist, und somit die Voraussetzungen für die Anwendung des statistischen Verfahrens zum Vergleich von Mittelwerten gegeben sind. Neben rechnerischen

Tests gestattet die verwendete Software auch die Darstellung der Tests auf Normalverteiltheit von Stichproben im linearisierten Gaußplot. Auf der Abszisse werden die Quantile der Zufallsvariablen x (Messwerte) abgetragen. Auf der Ordinate werden die Verteilungsfunktionswerte $\Phi(x)$ (Gaußsche Normalverteilung) angezeigt. Durch eine rechnerische Umskalierung wird erreicht, dass die Abstände zwischen den Verteilungsfunktionswerten gleich groß sind. Die Linearisierung führt dazu, dass für Elemente einer normalverteilten Grundgesamtheit die Wertepaare $[x, \Phi(x)]$ im Gaußplot auf einer Geraden liegen. Abbildung 5.3-6 zeigt beispielhaft den Normal Probability Plot für die Untersuchung des Nahtscheitels der Probe p12_2_n4. Die Messwertstreuung lässt sich in guter Näherung durch eine Normalverteilung beschreiben. Für den untersuchten Nahtabschnitt lässt sich also ein repräsentativer Wert des LIPS-Signalverhältnisses ermitteln.

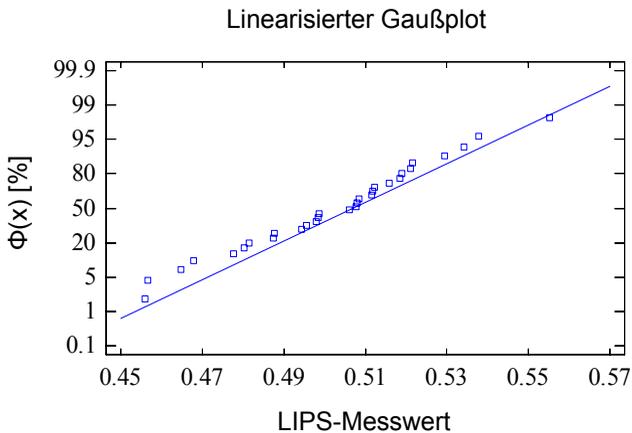


Abbildung 5.3-6: Linearisierter Gaußplot für das LIPS-Messsignal aller Messpunkte auf dem Nahtscheitel der Probe p12_2_n4

Im Falle von Proben mit normalverteilten LIPS-Messwerten auf Nahtscheitel und Nahtquerschnitt konnten die Einzelmesswerte aufgrund der allgemein guten Übereinstimmung der Mittelwerte beider Nahtbereiche (Nahtquerschnitt, Nahtscheitel) zusammengefasst werden.

Bei auftretenden Abweichungen von der Normalverteilung der Messwerte, die entlang eines Nahtabschnittes (Messstrecke) aufgenommen wurden, ist von einer realen Änderung der Elementverteilung auszugehen. Diese kann unter Umständen auf Prozessfehler zurückgeführt werden. In Abbildung A2-3 ist dazu der Normal Probability Plot der Probe p12_2_n5ns dargestellt, in der die Messwerte nicht normalverteilt sind. Neben Konzentrationsgradienten innerhalb der Schicht können auch Oberflächeneffekte (Verschmutzung, Oxidation) für dieses Ergebnis verantwortlich sein. Entsprechende Messstrecken wurden nicht zu den nachfolgenden statistischen Tests herangezogen.

zu (ii): Wie bereits erwähnt, wurden die untersuchten Beschichtungsproben entsprechend der bei ihrer Herstellung verwendeten Arbeitslaserleistung in Gruppen zusammengefasst. Dabei wurden nur diejenigen Beschichtungen berücksichtigt, deren LIPS-Messwertstreuung entlang der jeweiligen Messstrecke normalverteilt ist. Somit kann von einer homogenen Elementverteilung ausgegangen und ein repräsentativer Mittelwert für das Signalverhältnis bestimmt werden.

Im Anschluss wurden die Mittelwerte aller in einer Laserleistungsgruppe befindlichen Proben miteinander verglichen. Die Beschichtungen innerhalb einer Gruppe wurden mit identischem Parametersatz hergestellt. Dennoch konnten zum Teil auch innerhalb einer Gruppe signifikante Unterschiede zwischen einzelnen Proben und den restlichen Proben der Gruppe festgestellt werden. In einem solchen Fall wurde diejenige Teilmenge von Beschichtungsproben zur Gruppenmittelwertbildung herangezogen, die die größte Anzahl von Einzelproben enthielt.

Abbildung 5.3-7 zeigt einen so genannten Means Plot als Form der Darstellung des Vergleichs von Mittelwerten, hier der Nahtscheidelmessungen der 5,5 kW - Proben-Gruppe. Der Überlapp der eingetragenen Fehlerbalken ist dabei ein Maß für die Signifikanz der Unterschiede zwischen den untersuchten Mittelwerten. Grundlage des Vergleichs von Mittelwerten ist dabei der t-Test. Überlappen die dargestellten Fehlerbalken nicht, so sind die Mittelwerte mit einer sich aus dem Konfidenzintervall ergebenden Irrtumswahrscheinlichkeit signifikant verschieden voneinander. Zur Bildung des Gruppenmittelwertes werden im dargestellten Fall folgende Einzelproben herangezogen: p12_1_n6ns, p22_2_n6ns, p22_1_n6ns und p32_1_n6ns. Die Proben p12_2_n6ns und p32_2_n6ns bleiben zunächst unberücksichtigt. Das Auftreten signifikant verschiedener mittlerer LIPS-Messwerte innerhalb einer Gruppe sollte im Verlauf der weiteren Auswertung im Abgleich mit der Referenzanalytik

überprüft und die Ursache hierfür festgestellt werden. Signifikante Unterschiede treten teilweise auch an beiden Schnittflächen einer geteilten Probe auf (z.B.: p32_1_n6ns und p32_2_n6ns). Möglicherweise werden diese Effekte durch Verunreinigungen verursacht, die während des Trennprozesses der Beschichtung aufgetreten sind. Denkbar ist ein ‚Verschmieren‘ von Substratmaterial auf der Querschnittsfläche, das eine Verfälschung der Messwerte zur Folge hat. Ebenso kann es sich um fehlerhafte LIPS-Messungen handeln. Die Entscheidung über die zur Gruppenmittelwertbildung heranzuziehenden Proben erfolgte auch unter Berücksichtigung der Mittelwerte benachbarter Probengruppen. So wurden p12_2_n6ns und p32_2_n6ns innerhalb der 5,5 kW - Gruppe als Ausreißer gewertet, da keine signifikanten Unterschiede zwischen diesen beiden Proben und der Mehrzahl der Elemente der 5 kW - Probengruppe festgestellt werden konnten. Entsprechend der obigen Vorgehensweise wurde bei der Zusammenfassung der Messwerte von Nahtsichel und Nahtquerschnitt verfahren. Jede Probengruppe wird so durch einen mittleren LIPS-Messwert repräsentiert.

zu iii) Die repräsentativen Gruppenmittelwerte des LIPS-Signalverhältnisses wurden schließlich untereinander verglichen. Das Ergebnis dieses Vergleichs ist wiederum in Form eines Means Plot in Abbildung 5.3-8 dargestellt. Lediglich zwischen der 2- und 3 kW - Probengruppe finden sich keine signifikanten Unterschiede in den gemittelten LIPS-Signalen, trotz der Steigerung der Arbeitslaserleistung um 1 kW. Alle anderen Erhöhungen der Laserleistung haben eine signifikante Änderung des LIPS-Signals zur Folge.

Das Datenmaterial der EDX-Referenzanalytik wurde ebenfalls hinsichtlich der vorliegenden Messwertverteilungen und der Unterscheidbarkeit von Mittelwerten untersucht. Dabei wurden sowohl die Messwerte der Linienscans als auch die der Punktmessungen auf dem Nahtquerschnitt in die Analyse einbezogen. Auch das EDX-Datenmaterial wurde entsprechend obiger Gruppenzugehörigkeit der jeweiligen Probe zusammengefasst und ausgewertet. Abbildung A2-4 im Anhang 2 zeigt den Means Plot beim Vergleich der Mittelwerte der sechs Probengruppen. Dabei ist festzustellen, dass im Falle der 2, 3 und 4 kW - Probengruppe nach den Ergebnissen der statistischen Datenanalyse keine Normalverteilung der Messwerte vorliegt.

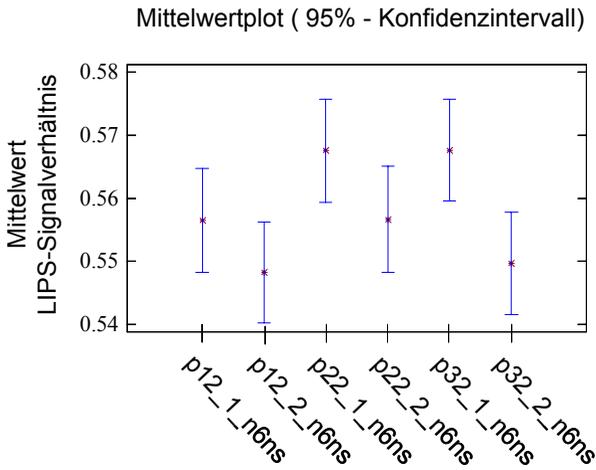


Abbildung 5.3-7: Means Plot zum Vergleich der LIPS-Signalmittelwerte einer Probengruppe (5,5 kW)

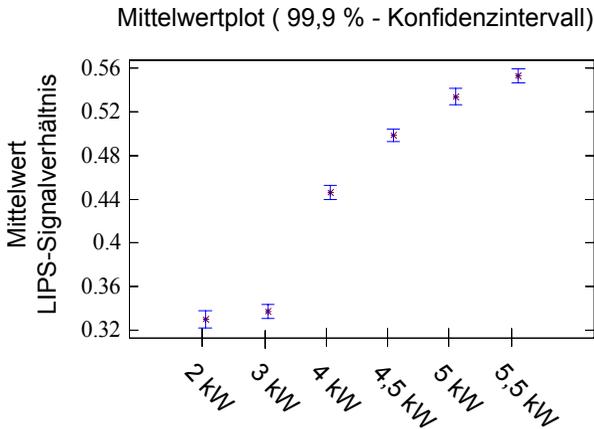


Abbildung 5.3-8: Means Plot zum Vergleich der Mittelwerte des LIPS-Signals verschiedener Probengruppen

Die Voraussetzung für die Anwendung der Methode des Vergleichs von Mittelwerten (Anhang 3) ist seitens der EDX-Referenzanalytik somit nicht gegeben. Aussagen über die Unterscheidbarkeit dieser Gruppen sind mit statistischer Sicherheit also nicht möglich.

Mittels zusätzlicher Referenzanalysen ausgewählter Beschichtungsproben dieser drei Gruppen war zu klären, ob aufgetretene Schwankungen des LIPS- bzw. EDX-Signals auf tatsächliche Konzentrationsunterschiede zurückzuführen sind oder ob es sich um Messunsicherheiten handelt. Dazu wurden jeweils zwei Proben aus jeder der drei Gruppen (2-, 3- und 4 kW) ausgewählt. Beide Proben weisen innerhalb der jeweiligen Gruppe deutlich verschiedene Mittelwerte des LIPS-Signalverhältnisses auf. Aufgrund der gleichen Parametersätze zur Herstellung der Beschichtungen wären hier gleiche LIPS-Messwerte bei gleichen Elementverteilungen zu erwarten gewesen. Zudem wurde aus der 2- und 3 kW - Gruppe jeweils eine Probe ausgewählt, deren LIPS-Signal sich trotz der Leistungsdifferenz beider Gruppen praktisch nicht unterscheiden. Die Eisen- und Kobaltkonzentrationen einer jeden Probe wurden dann mittels ICP und GEDOS bestimmt.

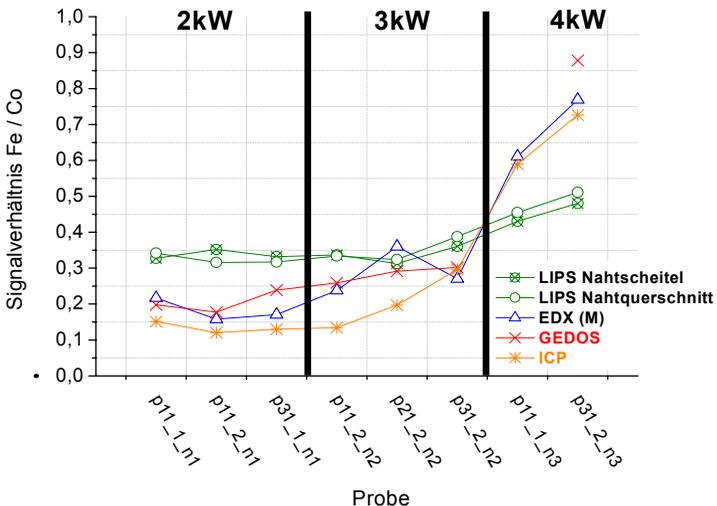


Abbildung 5.3-9: Ergebnisse zusätzlicher Referenzanalysen und Abgleich mit EDX und LIPS

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Abbildung 5.3-9 dargestellt. Das Signalverhältnis Eisen zu Kobalt wurde für jede Form der Analyse über der Probenbezeichnung aufgetragen. Die LIPS-Signalschwankungen lassen sich nicht in den Messwerten der Referenzanalysen wieder finden. Die Streuung der Referenzanalytik selbst ist vergleichsweise hoch. Eine Gegenüberstellung der Schwankungsbreiten der Messsignale findet sich im Anhang 2 (A2-5).

Die Auswertung der Messdaten aller angewendeten Verfahren ergibt, dass offenbar keine signifikanten Unterschiede zwischen der 2- und 3 kW - Probengruppe bestehen, wobei es sich im Falle von EDX um statistisch nicht abgesicherte Resultate handelt. Erst die Elemente der 4 kW - Gruppe zeigen deutlich höhere und von der 2- bzw. 3 kW-Probengruppe verschiedene Messwerte. Zwischen der 2- und 3 kW Probengruppe kann somit kein signifikanter Unterschied in der Eisen- und Kobaltkonzentration festgestellt werden.

Eine Begründung für die annähernd übereinstimmenden Aufmischungsverhältnisse bei 2- und 3 kW Arbeitslaserleistung ist im Beschichtungsprozess und den zugrunde liegenden physikalischen Mechanismen wie Wärmeleitung, Schmelzbadkonvektion, sowie den prozesstechnischen Randbedingungen und Materialeigenschaften zu suchen. Frühere experimentelle und theoretische Untersuchungen am IWS Dresden zeigen ähnliche Ergebnisse. So tritt beispielsweise bei der Simulation einer stufenweisen Erhöhung der Arbeitslaserleistung bei sonst gleichen Prozessparametern mit der am IWS entwickelten Software LAVA zum Teil eine Grenzleistung auf, ab der die Substratanschmelzung und die damit verbundene Aufmischung von Grundmaterial stark zunimmt (Abschnitt 6.2). Mit der deutlichen Zunahme der Schmelzbadtiefe bzw. des Schmelzbadvolumens ist eine Verringerung von Reibungseffekten innerhalb der Schmelze verbunden. Dadurch kommt es zur Herabsetzung von Geschwindigkeitsgradienten und zu einer besseren Entfaltung der konvektiven Ringströmung. Eine einsetzende Selbstabsorption der Kobalt-Emissionslinie, als mögliche Ursache für die Nichtunterscheidbarkeit der 2- und 3 kW Probengruppe, kann hingegen ausgeschlossen werden. Die damit verbundene Selbstumkehr der Emissionslinie im Bereich des Peakmaximums wird nicht beobachtet. Im Falle hoher Kobaltkonzentrationen, wie sie z.B. im Schichtvolumen der 2 kW - Gruppe vorliegen, würde eine selbstabsorbierende Linie des Kobalts ohne Korrektur zu einem überhöhten LIPS-Signalverhältnis führen. Die tatsächliche Elementzusammensetzung der Schicht würde dann durch das Linienverhältnis nicht exakt wiedergegeben. Die verwendeten

Emissionslinien sind deshalb im Vorfeld sorgfältig auf Selbstabsorption zu überprüfen. Eine Diskussion dieses Phänomens und die Beschreibung eines Plasmamodells, welches die Korrektur dieses Effektes ermöglicht, wird unter anderem durch Togno ni et al. [56] angeben.

An ausgewählten Proben der Offline-Versuchsreihe wurden hinsichtlich der Beurteilung der Qualität der Beschichtung Messungen der Vickers-Härte nach DIN EN ISO 6507-1 [60] durchgeführt. Vorrangiges Ziel der Beschichtung von Substratwerkstoffen mit Stellite 21 ist, wie in Abschnitt 3.1 erläutert, eine Erhöhung der Hochtemperaturfestigkeit und der mechanischen Verschleißfestigkeit der behandelten Werkstücke. Letztere steht in unmittelbarem Zusammenhang mit der Härte der aufgetragenen Schichten. Die gewählten Proben repräsentierten dabei die unterschiedlichen Leistungsgruppen. Abbildung 5.3-10 zeigt den Vergleich der Härtemessungen mit den Ergebnissen der LIPS- bzw. EDX-Analysen. Mit zunehmender Aufmischung, d.h. mit steigendem Eisengehalt innerhalb der Beschichtung, nimmt deren Härte erwartungsgemäß ab. Das LIPS-Signalverhältnis zeigt die sich ändernde Elementzusammensetzung in der Schicht und lässt Rückschlüsse auf die zu erwartende Qualität der Beschichtung zu. In Abbildung 5.3-10 wird die Härte ausgewählter Einzelproben den jeweiligen EDX- bzw. LIPS-Gruppenmittelwerten der entsprechenden Leistungsgruppe zugeordnet.

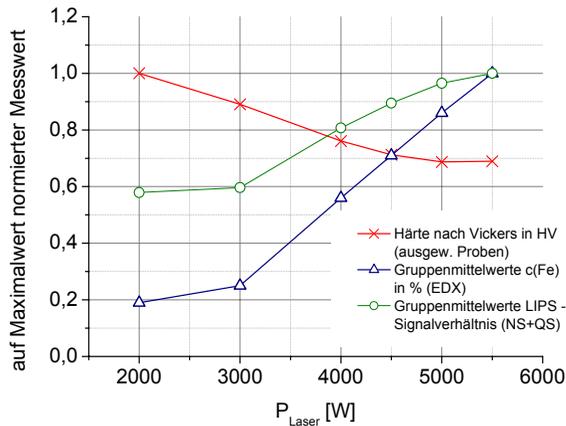


Abbildung 5.3-10: Vergleich der Härtemessung nach Vickers mit LIPS- bzw. EDX-Messergebnissen

Zusammenfassend ist festzustellen, dass Unterschiede in der Aufmischung durch LIPS klar detektiert werden konnten. Die zugehörigen Kalibrierkurven zeigen in guter Näherung einen linearen Zusammenhang. Das Signal der EDX-Referenzanalysen unterliegt insbesondere aufgrund unzureichender Oberflächenpräparation der vermessenen Proben innerhalb der Offline-Versuchsreihe teilweise starken Schwankungen. Für weiterführende Untersuchungen und die Bestimmung der analytischen Leistungsfähigkeit einer LIPS-basierten Prozesskontrolle besteht hier Bedarf an Messungen unter optimierten Bedingungen.

5.4 Online-LIPS-Messungen am LPA-Prozess

Im Rahmen der Online-Messreihen wurden die Emissionsspektren der laserinduzierten Plasmen noch während des Herstellungsprozesses der Schicht erfasst. Die Laserablation erfolgte möglichst nah an der Prozesszone. Konzentrationsunterschiede sollten nachgewiesen und die Leistungsfähigkeit der verwendeten Hardwarekonfiguration ermittelt werden. Besonderes Augenmerk galt dem praxisrelevanten Bereich von Elementverteilungen des untersuchten Werkstoffsystems. Um mit der zur Verfügung stehenden LIPS-Messtechnik eine ausreichende Anzahl von Messwerten generieren zu können und gleichzeitig eine durch den Wärmeeintrag verursachte zu starke Deformierung des Bauteils zu vermeiden, wurde ein Stahlsubstrat (S235JR) mit den Abmaßen 80x20x320 mm verwendet. Auf das Substratmaterial wurden jeweils 300 mm lange Beschichtungsraupen aufgebracht. Zusatzwerkstoff war wieder Stellite 21.

Im Vorfeld der Online-Versuche wurde zunächst die Anzahl der Messpunkte abgeschätzt, die für eine statistisch abgesicherte Unterscheidung technisch relevanter Konzentrationsunterschiede von ca. 2 - 3 % Eisen in der Beschichtung mit der verwendeten Messtechnik notwendig ist. Hierzu dienten Vorversuche, bei denen Proben bekannter Zusammensetzung aus der Offline-Versuchsreihe mit dem LIPS-Messkopf der Online-Experimente vermessen wurden. Grundlage für die Abschätzung stellt die Beziehung A3-6 im Anhang 3 dar. Der mittlere Konzentrationsunterschied zwischen den Proben p21_2_n1 und p21_1_n2 beträgt rund 3 %. Es wurde ein korrespondierender LIPS-Signalunterschied (Effekt) von $\Delta\mu=0,07$ ermittelt. Die Standardabweichung der Einzelmesswerte beider Proben beträgt ca. $\sigma=0,12$. Damit ergibt sich nach A3-6 eine Anzahl von $N^*=176$ Versuchen, um einen solchen ‚wahren‘ Effekt mit ausreichender Sicherheit aufzulösen. Die hier angeführten Zahlenwerte sind fehlerbehaftet und können lediglich als grobe Abschätzung dienen. Insbesondere Oxidschichten auf den Oberflächen der betrachteten Offline-Proben können zu großen Standardabweichungen und zu überhöhten N^* führen.

Nach der Installation und Justage des LIPS-Messkopfes an einer LPA-Anlage im IWS Dresden wurden experimentell zunächst geeignete Kombinationen der Prozessparameter hinsichtlich des Untersuchungsziels ermittelt. Wie in Abschnitt 3.2

dargestellt, wurde im weiteren Verlauf die Leistung des Arbeitslasers zur Einstellung unterschiedlicher Aufmischungsgrade in den Beschichtungen variiert.

Folgende Grenzwerte für die einzustellende Arbeitslaserleistung konnten bestimmt werden:

- Minimum 1000 W: Es kommt zu Anbindungsfehlern und einem lokalen Abplatzen der aufgetragenen Schicht. Spurbreite und Pulvernutzungsgrad sind gering, die Oberfläche der Beschichtung weist eine raue Struktur durch Partikel und Partikelcluster von nur teilweise aufgeschmolzenem Zusatzwerkstoff auf.
- Maximum 4000 W: Es kommt zu einer geringfügigen Verbreiterung der Spur. Die Spurverbreiterung und die Anlauffarben des Substratmaterial lassen unzulässig hohe Aufmischungsgrade erwarten

Basierend auf diesen Eckdaten wurde die Laserleistung in 100W - Schritten variiert. Dadurch können Konzentrationsunterschiede des zu detektierenden Eisens im Prozentbereich eingestellt werden, die eine Beurteilung des analytischen Auflösungsvermögens des verwendeten LIPS-Messsystems erlauben.

Wie in Abschnitt 5.1 beschrieben, konnte während der Online-Messungen aufgrund messtechnischer Beschränkungen lediglich eine Aufnahmetaktfrequenz der Spektren von 1,25 Hz realisiert werden. Entlang der Nahtscheitel der 300 mm langen Beschichtungsraupen konnten bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 400 mm/min ca. 50 Messpunkte gesetzt, d.h. 50 Spektren online erfasst werden. Die Vorschubgeschwindigkeit des Werkstücks wurde auf der Grundlage von Erfahrungswerten der Anlagenbetreiber festgelegt. Nach obiger Abschätzung wären aber mindestens 174 Messpunkte notwendig, um Konzentrationsunterschiede von wenigen Prozent mit dem verwendeten LIPS-Messsystem auflösen zu können. Deshalb wurde jede Messstrecke im Anschluss an die eigentlichen Online-Messungen ein weiteres Mal mittels LIPS untersucht. Bei abgeschaltetem LPA-Bearbeitungskopf wurde die Vorschubrichtung des Werkstücks umgekehrt und die Vorschubgeschwindigkeit auf 60 mm/min reduziert. Entlang eines jeden Nahtscheitels konnten so bei einfachem Überstreichen der Messstrecke weitere 400 Spektren generiert werden. Die Messpunkte überlappen dabei deutlich.

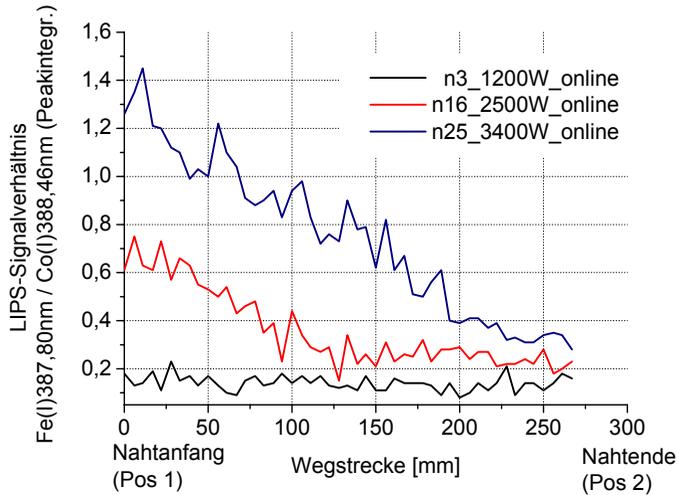


Abbildung 5.4-1: Ausgewählte LIPS-Signalverläufe bei Online-Messungen dreier Auftragsnähte, Vermessung des Nahtscheitels

Abbildung 5.4-1 zeigt die online detektierten Verläufe des LIPS-Emissionslinienverhältnisses dreier LPA-Beschichtungen. Die Schichten wurden mit Arbeitslaserleistungen von 1200 W, 2500 W bzw. 3400 W erzeugt. Die dargestellten Verläufe sind repräsentativ für das Verhalten des LIPS-Signals im jeweiligen Leistungsbereich. Das Intensitätsverhältnis wurde dabei über der auf dem Nahtscheitel zurückgelegten Wegstrecke ausgehend vom Nahtanfang aufgetragen (Abbildung 5.4-1). Details zur Auswahl der ins Verhältnis gesetzten Emissionslinien werden in Abschnitt 5.1.2 beschrieben.

Im unteren Leistungsbereich (1000 - 1900 W) zeigen sich keine signifikanten Änderungen der LIPS-Signalstärke entlang der überstrichenen Messstrecke. Dies entspricht den Erwartungen, da sämtliche Prozessparameter während einer Beschichtung konstant gehalten wurden. Als Vertreter dieser Leistungsgruppe wurde in Abbildung 5.4-1 der Verlauf der Naht 3 (n3_1200W) dargestellt. Das über den gesamten Nahtscheitel gemittelte LIPS-Signalverhältnis nimmt im Bereich 1000 - 1900 W mit größer werdender Arbeitslaserleistung leicht zu. Somit bestätigen die

Online-Messungen die Befunde der Offline-Messreihe, dass die Anschmelztiefe und die mit ihr verbundene Materialaufmischung erst ab einer gewissen Grenzleistung deutlich stärker zunehmen als im Bereich niedriger Laserleistungen (Abbildung 5.4-5).

Ein davon abweichendes Verhalten zeigen die Verläufe des LIPS-Signals der Schichten im mittleren und oberen Leistungsbereich (hier: n16_2500W und n25_3400W), bei denen ein deutlicher Signalabfall festgestellt wurde, der in seiner Gestalt und Ausprägung abhängig von der jeweils eingestellten Arbeitslaserleistung ist. Das Messsignal nimmt stets zum Ende der Naht hin signifikant ab. Die im Verlauf n16_2500W in Abbildung 5.4-1 zu erkennende Anfangsüberhöhung verschiebt sich mit zunehmender Laserleistung weiter in Richtung Nahtende. Über einen quasi kontinuierlichen Abstieg, wie im Fall der dargestellten Naht n25_3400 W, kommt es zu einer teilweisen Nivellierung dieser Signaländerung für die höchsten untersuchten Laserleistungen von 3900 W und 4000 W.

Im Folgenden war durch EDX-Referenzanalysen zu überprüfen, ob das LIPS-Signal mit der vorliegenden Eisenkonzentration korreliert. Dabei war zu klären, ob der trotz konstanter Prozessparameter detektierte Abfall des LIPS-Signals entlang der vermessenen Strecke auf einer tatsächlichen Änderung der Elementverteilung in der Schicht beruht oder ob es sich um einen Messfehler bzw. reine Oberflächeneffekte handelt. Die LPA-Beschichtungen wurden dazu an definierten Wegpunkten (bezüglich der Gesamtlänge der Naht) aufgetrennt und für eine EDX-Analyse des Nahtquerschnitts präpariert. Die Oberflächen der in ein Trägermaterial eingebetteten Proben wurden hierzu geschliffen und poliert. Dadurch konnten die Einflüsse von Oberflächenunebenheiten minimiert werden, die das Messsignal verfälschen. Die EDX-Messstellen wurden so festgelegt, dass neben der Zunahme der Signalstärke mit der Arbeitslaserleistung an einheitlichen Streckenpunkten auch die auftretende LIPS-Signaländerung im mittleren und oberen Leistungsbereich überprüft werden konnte. Pro Naht wurden so bis zu 3 Querschliffe angefertigt. Es kann festgestellt werden, dass das LIPS-Signalverhältnis sehr gut mit der vorliegenden Eisenkonzentration korreliert. Der Signalabfall beruht dabei auf einer tatsächlichen Änderung der Elementverteilung in der Schicht, die mittels EDX nachgewiesen werden konnte. Abbildung 5.4-2 zeigt beispielhaft den Verlauf des LIPS-Signalverhältnisses entlang des Scheitels der Naht 27 (n27_3600W). Weiterhin eingetragen sind die an drei

Stützstellen (Nahtanfang, Nahtmitte, Nahtende bzgl. der Online-Vorschubrichtung des Bearbeitungskopfes) mittels EDX detektierten Eisenkonzentrationen.

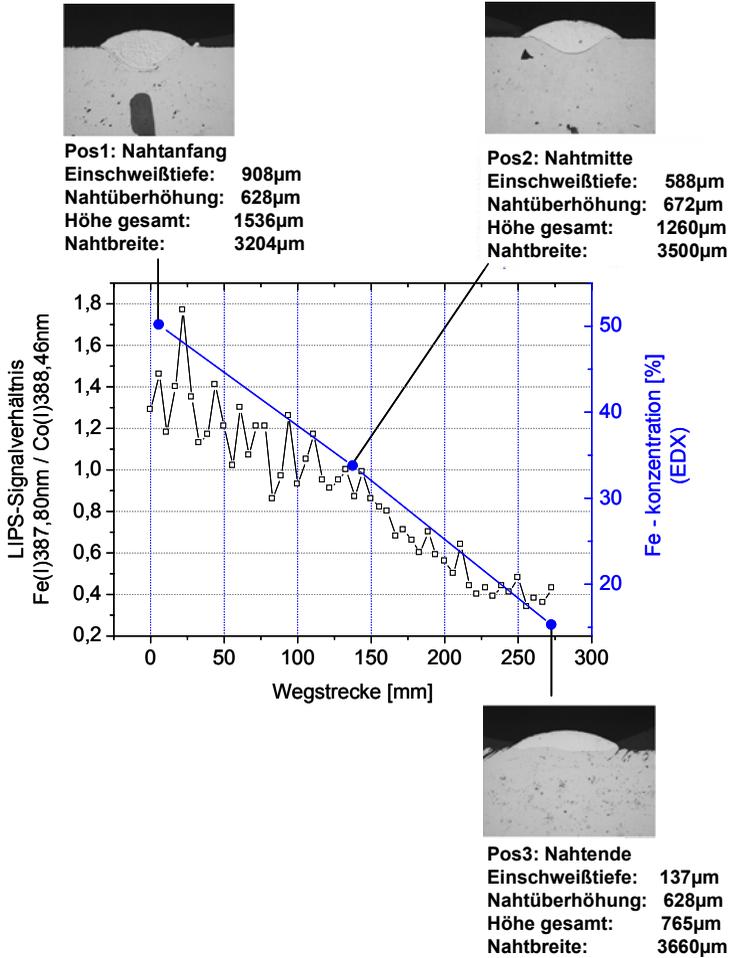


Abbildung 5.4-2: Gegenüberstellung LIPS-Signalverlauf (Online), EDX-Messwerte der Eisenkonzentration und lichtmikroskopische Untersuchung der Querschliffe der Naht n27_3600W.

Die EDX-Messungen wurden annähernd im Zentrum der Durchmischungszone auf dem Querschliff der Beschichtung durchgeführt, wobei die Homogenität der Aufmischung durch die Vermessung mehrerer Messfenster überprüft wurde. Aus Abbildung 5.4-2 wird ersichtlich, dass die Änderung der Eisenkonzentration in der Schicht durch das an der Beschichtungsoberfläche gewonnene LIPS-Signalverhältnis wiedergegeben wird, wobei eine homogene Elementverteilung in der Schicht vorausgesetzt wird. Der Zusammenhang zwischen Signalabfall und Aufmischungsgrad konnte auf diese Weise nachgewiesen werden. Abbildung 5.4-2 beinhaltet zudem drei lichtmikroskopische Aufnahmen der Nahtquerschnitte, die mit EDX vermessen wurden. Deutlich zu erkennen ist die mit dem Aufmischungsgrad verbundene Einschweißtiefe in das Substratmaterial, deren Änderung einen Messfehler ebenfalls ausschließt.

Als Ursache für den oben beschriebenen unerwünschten Effekt konnten Probleme mit der Optik des Bearbeitungslasers ermittelt werden. Eine im Nachgang der LIPS-Experimente an der LPA-Anlage durchgeführte Überprüfung der einzelnen Komponenten ergab, dass es in einem Faser-Faser-Koppler des Lichtweges zu signifikanten Leistungsverlusten kam. Durch Abbildungsfehler einer Faser auf eine Kollimatorlinse wurde die Fassung der optischen Komponenten erwärmt. In der Folge kam es zu einer Änderung der Abbildungseigenschaften des Gesamtsystems und zu einer reduzierten Leistungseinkopplung in die Ausgangsfaser. Weiterhin wurden auf einer Linse des Bearbeitungskopfes Einbrandspuren festgestellt, die zu stärkerer Absorption und in der Folge zu einer stärkeren Erwärmung der Linse führen. Eine Änderung der Abbildungscharakteristik innerhalb des Bearbeitungskopfes kann eine Verschiebung der Position des Laserfokus bezüglich der Bearbeitungsebene verursachen.

Im weiteren Verlauf des Strahlengangs kam es zu Beschädigungen der reflektierenden Schichten eines Spiegels der Bearbeitungsoptik (Abbildung A2-7). In ihrer Gesamtheit führen diese Fehlerquellen zu einer Reduktion der in das Material eingekoppelten Arbeitslaserleistung, stets in Abhängigkeit von der Versuchs- bzw. Bearbeitungsdauer (im vorliegenden Fall ca. 45 s) und von der voreingestellten Laserleistung. Dieser Effekt konnte in Leistungsmessungen nachgewiesen werden. Im unteren Leistungsbereich kam es zu einer weniger starken Erwärmung der Optik, sodass der Effekt nicht oder nur wenig in Erscheinung tritt. Mit zunehmender Laserleistung ändert sich in Folge der stärkeren Erwärmung die Form der Signalverläufe

(Abbildung 5.4-1). Bei mittleren Arbeitslaserleistungen fällt die über der Wegstrecke auf der Probe aufgetragene LIPS-Signalstärke zunächst stufenförmig ab. Im Bereich höherer Laserleistungen zeigt sich ein kontinuierlicher Abfall des Signals von einem höheren Anfangsniveau. Das Linsensystem des Faser-Faser-Kopplers ist wassergekühlt, weshalb erst ab einer bestimmten übertragenen Leistung bzw. nach einer gewissen Zeitdauer eine kritische Temperatur der Optik erreicht wird, die Abbildungsfehler und einen signifikanten Leistungsverlust verursacht. Überlagert wird dieser Effekt durch das Auftreten einer Grenzleistung, ab der Einschweißtiefe und Materialaufmischung deutlich stärker zunehmen.

Eine 10 s lange kalorimetrische Messung der Arbeitslaserleistung im Bereich des Strahlfokus ergab, dass bei einem an der Anlage voreingestellten Wert von 3000 W lediglich ca. 1500 W in die Prozesszone eingebracht werden konnten. Für voreingestellte 1000 W wurden nach einer Messzeit von 20 Sekunden im Fokus lediglich noch rund 500 W gemessen. Die verwendeten Messgeräte erlauben keinerlei Aussagen über die Zeitabhängigkeit der Leistungsverluste, bestätigen aber deren Auftreten. Eine Dejustage des Werkstücks oder thermischer Verzug konnten nach entsprechender Überprüfung als Ursache für die drastische Änderung der Aufmischungsverhältnisse ausgeschlossen werden. Ebenfalls auszuschließen ist ein Abfall der aus dem Resonator des Festkörperlaserer ausgekoppelten Leistung.

Somit kann man an dieser Stelle folgendes festhalten. So unerfreulich aus prozesstechnischer Sicht die Ursachen für die unerwarteten Signalverläufe sind, so überzeugend sind die Ergebnisse der LIPS-Messungen, die die unerwünschten Veränderungen im Beschichtungsprozess eindeutig aufzeigen.

Auf dem Querschliff ausgewählter Beschichtungen wurden mittels EDX die Elementverteilungen bestimmt. In Abbildung 5.4-3 sind die EDX-Signalverhältnisse (Eisen zu Kobalt) über der jeweiligen Arbeitslaserleistung aufgetragen. Die drei dargestellten Verläufe beinhalten die EDX-Stützstellen, die im Anfangsbereich der Naht, der Nahtmitte bzw. des Nahtendes untersucht wurden. In allen drei Fällen nimmt das Signalverhältnis bzw. der Eisengehalt in der Schicht mit größer werdender Arbeitslaserleistung zu. Dieser Anstieg ist aber im Anfangsbereich der Naht deutlich stärker als am Ende der aufgetragenen Beschichtungsspur, wobei alle Verläufe bis zu einer Leistung von 2000 W identische Werte aufweisen. Im Anfangsbereich der Naht wird für die Laserleistung von 4 kW ein Aufmischungsgrad von über 50% Eisen erreicht. Dies stimmt mit Erfahrungswerten der LPA-Anlagenbetreiber

überein. Am Nahtende beträgt der Eisengehalt in der 4 kW - Schicht hingegen nur ca. 18 %. Der Beschichtungsprozess zu Beginn der Messung entspricht demnach dem ungestörten und im Rahmen der Versuchsplanung vorgesehenen Fall. Diese Feststellung ist konsistent mit obiger Ursachenbeschreibung für den Signalabfall.

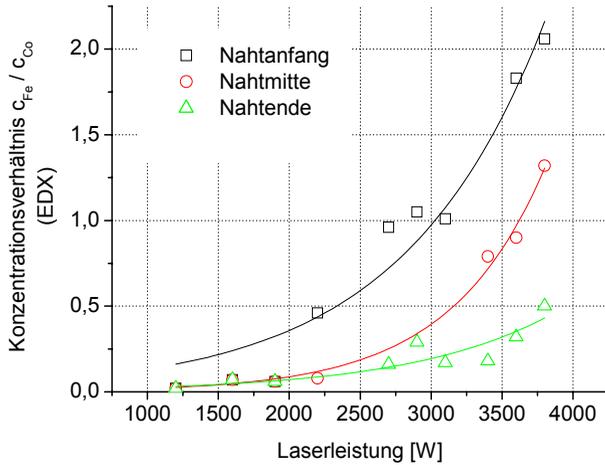


Abbildung 5.4-3: Zusammenhang Konzentrationsverhältnis (EDX) - Arbeitslaserleistung (zunehmende Einschweißtiefe, zunehmendes Volumen der Durchmischungszone), Vergleich von Nahtanfang, Nahtmitte und Nahtende

Ein weiterer technisch relevanter Effekt konnte im Zusammenhang mit den Nachmessungen im Anschluss an den Beschichtungsprozess festgestellt werden. Dazu wurde bei abgeschalteter Beschichtungseinheit (Arbeitslaser, Pulverfördereinrichtung und Schutzgasstrom waren deaktiviert) die Vorschubrichtung des Werkstücks unter dem Bearbeitungs- bzw. LIPS-Messkopf umgekehrt und die untersuchten Nahtabschnitte ein weiteres Mal mittels LIPS vermessen. Die Vorschubgeschwindigkeit konnte dann auf 60 mm/min reduziert werden, um eine ausreichende Anzahl von Spektren zu generieren.

Die Ergebnisse dieser LIPS-Nachmessungen der drei bereits in Abbildung 5.4-1 dargestellten Beschichtungsproben zeigt Abbildung 5.4-4. Dabei handelt es sich

wieder um das Verhältnis der im Online-Fall verwendeten Emissionslinien, aufgetragen über der auf dem Nahtscheidel zurückgelegten Messstrecke. Durch die verringerte Vorschubgeschwindigkeit konnten bei gleich bleibender Aufnahmezeitfrequenz ca. 400 Spektren aufgezeichnet werden. Die abgebildete Messstrecke beginnt am Nahtende (Pos 2, links) und endet am Nahtanfang (Pos 1, rechts). Die Verläufe der Signalstärken im unteren und mittleren Leistungsbereich stimmen im Rahmen der Messgenauigkeit sehr gut überein, d.h. Abbildung 5.4-1 und Abbildung 5.4-4 sind in diesem Leistungsbereich in guter Näherung spiegelsymmetrisch. Abweichungen von der Symmetrie sind bei sehr hohen Arbeitslaserleistungen, d.h. sehr hohen Aufmischungsgraden, festzustellen. Dieses Verhalten wird beispielsweise durch die Signalverläufe der Naht n25_3400W repräsentiert. Im Falle der Nachmessung bildet sich entlang der Wegstrecke zwischen 150 und 300 mm ein Plateau im zugehörigen LIPS-Signalverlauf aus. Die Höhe des Signalverhältnisses im Anfangsbereich der Naht bleibt unter der der Online-Messung (Online ca. 1,3 / Nachmessung ca.1,0).

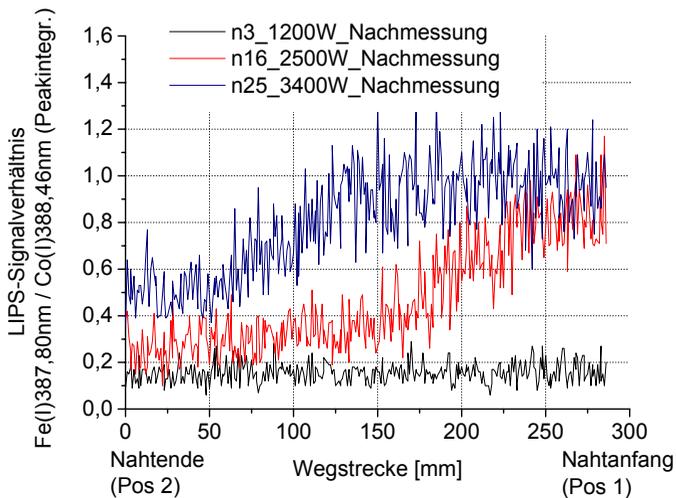


Abbildung 5.4-4: : Ausgewählte LIPS-Signalverläufe bei Nachmessungen dreier Auftragsnähte

Wie bereits nachgewiesen wurde, liegt im Anfangsbereich der Beschichtungsspur (Pos 1) ein deutlich höherer Aufmischungsgrad vor als am Ende (Pos 2). Die Unterschiede zwischen den Signalverläufen von Online- und Nachmessung werden erst bei höheren Aufmischungsgraden beobachtet. Daraus folgt, dass es sich um einen von der vorliegenden Elementverteilung und den während des Beschichtens auftretenden Temperaturen abhängigen Effekt handelt. In Abbildung 5.4-5 sind die Mittelwerte des LIPS-Signalverhältnisses im Anfangsbereich der Naht von Online- und Nachmessung gegenübergestellt. Aufgetragen ist der Signalmittelwert von ca. 10 Messpunkten (Spektren) über der jeweiligen an der LPA-Anlage eingestellten Arbeitslaserleistung. Während beide Messreihen bis zu einer Laserleistung von 2000 W annähernd identisch verlaufen, ist die Signalstärke im Online-Fall im mittleren Leistungsbereich von 2000 W bis 2900 W um einen Wert von 0,1 bis 0,2 kleiner als bei den Nachmessungen. Dieser Effekt konnte nicht abschließend geklärt werden, ist aber möglicherweise geänderten Absorptionsbedingungen für den LIPS-Messlaser zwischen Online- und Nachmessung zuzuschreiben.

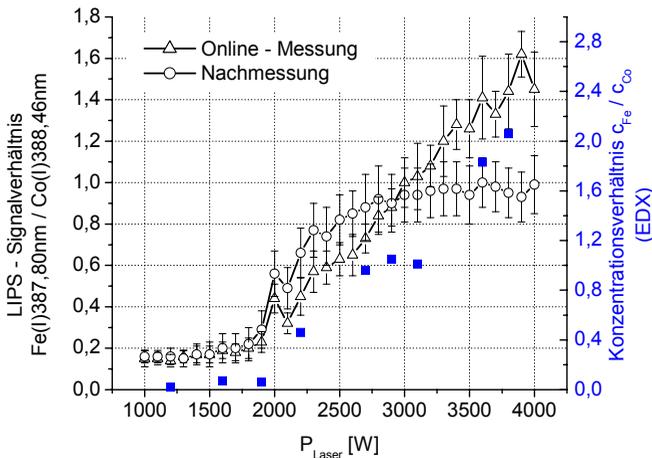


Abbildung 5.4-5: Zusammenhang LIPS-Signalverhältnis - Arbeitslaserleistung (zunehmende Einschweißtiefe, zunehmendes Volumen der Durchmischungszone), Vergleich von Online- und Nachmessung am Nahtanfang

Ab einer Arbeitslaserleistung von ca. 3000 W übersteigt das während des Beschichtungsprozesses online generierte mittlere LIPS-Signal den Wert der Nachmessung deutlich. Während das Online – Signal auch im oberen Leistungsbereich mit dem im Raupenvolumen mittels EDX festgestellten Aufmischungsgrad korreliert (weiter zunehmender Fe-Gehalt), bleibt das Signal der Nachmessung ab 3000 W annähernd konstant. Die Signalunterschiede zwischen Online- und Nachmessung nehmen mit steigendem Aufmischungsgrad zu.

Für den oberen Leistungsbereich wurden innerhalb ausgewählter Schichten im Anfangsbereich der Naht die in Tabelle 5.4-1 aufgeführten Elementverteilungen ermittelt:

Naht	c(Fe) in %	c(Co) in %	c(Cr) in %	c(Mo) in %
n22_3100W	36,80	35,89	16,40	6,65
n27_3600W	50,11	27,49	12,48	5,91
n29_3800W	53,24	26,13	11,50	5,43

Tabelle 5.4-1: Mittlere Elementkonzentrationen in Masse - % ausgewählter Schichten im Anfangsbereich der Naht (gemessen auf dem Raupenquerschnitt)

Im Folgende sollen einige Ansätze diskutiert werden, die mögliche Ursachen für die Divergenz der LIPS-Signalstärken zwischen Online- und Nachmessung (Abbildung 5.4-5) darstellen.

- Oberflächenoxidation

Grundsätzlich ist bei höheren Temperaturen eine Oberflächenoxidation von Eisenbasislegierungen zu erwarten (negative Bildungsenthalpie der entsprechenden Oxide). Infolge der Materialumverteilung in der Schmelze kommt es zu sehr hohen Eisengehalten von bis zu 55 % im Raupenvolumen. Durch die Ausbildung kompakter Oxidschichten und eine Limitierung der Sauerstoffdiffusion an das Basismaterial, bleiben die Reaktionen auf die Oberfläche begrenzt. Die Oxidation hängt in starkem Maße von der Elementverteilung und von den Temperaturverhältnissen an der Oberfläche während und unmittelbar nach der Beschichtung ab. Weitere Einflussfaktoren sind die umgebende Atmosphäre und die Zeit, die nach Ende des Beschichtungs Vorganges verstrichen ist. Mit zunehmender Arbeitslaserleistung steigt auch die Tempe-

ratur in der Schmelze bzw. die Oberflächentemperatur der Raupe beim Verlassen der Argon – Schutzgasatmosphäre (Abbildung A2-8).

An der Oberfläche der Beschichtung kann ein Mischoxid exakter stöchiometrischer Zusammensetzung entstehen, beispielsweise inverse Spinellstrukturen [61] der Form CoFe_2O_4 bzw. FeCr_2O_4 , für deren Ausbildung eine gewisse Grenztemperatur erforderlich ist. Letztere wird offenbar erst bei einer Arbeitslaserleistung von ca. 3 kW erreicht. Die Leistungsdichte des Messlasers (Online – Konfiguration) ist offenbar zu gering, um die sich durch fortschreitende Oxidation ausbildende Oberflächenschicht im Falle der Nachmessung zu durchdringen. Das LIPS-Messsignal wird dadurch unabhängig von der in der Beschichtung vorliegenden Elementverteilung und bleibt konstant. In Eisen-Chrom-Legierungen mit hohen Cr-Gehalten und moderaten Temperaturen kann es zudem durch die hohe Affinität von Chrom zu Sauerstoff zu einer Anreicherung von Cr an der Oberfläche und zur Ausbildung einer kompakten Cr_2O_3 -Schicht kommen, in der geringe Mengen Fe gelöst sein können. Die Ausbildung einer solchen Oberflächenschicht kann allerdings die detektierten LIPS-Signalunterschiede zwischen Online- und Nachmessung nicht erklären, da eine entsprechende Oberflächenpassivierung bereits bei geringeren Arbeitslaserleistungen, d.h. geringeren Aufmischungsgraden vorliegen sollte.

- Minimierung der Oberflächenenergie

Dünne Schichten sind stets bestrebt, im Zuge der Minimierung ihrer Gesamtenergie, eine möglichst geringe Oberflächenenergie einzustellen. Die Gesamtenergie kristalliner Materialien setzt sich im Wesentlichen aus innerer Energie, Grenzflächenenergie (Korngrenzen) und Oberflächenenergie zusammen. Die freie Oberflächenenergie dünner Schichten ist in der Regel ein bis mehrere Größenordnungen größer als innere Energie und Grenzflächenenergie. Vitos et al. [62] geben die freien Oberflächenenergien verschiedener Elemente in Abhängigkeit von der Kristallgitterebene an (Tabelle 5.4-2).

krz-Ebene	ϵ in eV/atom		hdp-Ebene	ϵ in eV/atom
	Cr	Fe		Co
(110)	1,258	0,978	(002)	0,961
(100)	2,020	1,265	(100)	1,982
(211)	2,420	1,804		
(310)	3,030	2,153		
(111)	3,626	2,690		

Tabelle 5.4-2: freie Oberflächenenergien nach Vitos et al. [62]

Krause et al. beschreibt in [63] die Abscheidung von Kobaltschichten, die aufgrund der Minimierung der freien Oberflächenenergie mit einer hdp-(002)- oder sogar mit einer thermodynamisch instabilen kfz-(111)-Textur aufwachsen (Tabelle 5.4-2). Eine Voraussetzung für die Ausbildung energetisch günstiger Oberflächen ist eine hinreichende Diffusion, die abhängig von den jeweiligen Temperaturverhältnissen und den Diffusionskoeffizienten ist. Diese Voraussetzung ist möglicherweise nur bei höheren Temperaturen (hohen Arbeitslaserleistungen) und im oberflächennahen Bereich (Zone der langsamsten Abkühlung) gegeben. Betrachtet man die Oberflächenbereiche der LPA-Beschichtungen als dünne Schichten, so wird aus Tabelle 5.4-2 ersichtlich, dass die hdp-Co(002)-Ebene beim vorliegenden Werkstoffsystem (FeCoCr-Legierung) die kleinste freie Oberflächenenergie besitzt. Unwesentlich größer ist der entsprechende Wert für die Fe(110)-Ebene. Im Falle von Mehrstoffsystemen sind es jedoch selten die Netzebenen der Einzelkomponenten, die die geringste freie Oberflächenenergie besitzen. Vielmehr weisen die $\epsilon(c)$ – Verläufe (c : Konzentration) häufig bei diskreten Zusammensetzungen (Überstrukturen) ein Minimum auf. Christensen et al. [64] beschreiben die Ausbildung geordneter Oberflächenlegierungen aufgrund der Minimierung der freien Oberflächenenergie. Eine Unterschreitung der freien Oberflächenenergie der hdp-Co(002)-Ebene ist für das System Co-Fe vorstellbar. Die sich so an der Oberfläche der betrachteten LPA – Beschichtungen ausbildende Überstruktur konstanter stöchiometrischer Zusammensetzung bestimmt im Falle der mit hoher Arbeitslaserleistung hergestellten Schichten dann möglicherweise den konstanten Wert des LIPS – Signalverhältnisses.

- Ausbildung einer σ -Phase

Mit der Bildung einer intermetallischen Phase wie der σ -Phase als möglicher Ursache für die im Falle der offline Messung ab 3000 W konstant bleibende Zusammensetzung ist unter den während des Beschichtungsprozesses gegebenen Bedingungen nicht zu rechnen. Die σ -Phase weist zwar eine strenge stöchiometrische Zusammensetzung auf, allerdings verhindert die relativ schnelle Abkühlung der Probenkörper die Ausbildung einer entsprechenden Ordnungsphase.

Zur Überprüfung obiger Thesen wurden zunächst Röntgenbeugungsanalysen (XRD) durchgeführt. Die Röntgenbeugung stellt heute ein Standardverfahren zur Strukturklärung kondensierter Materie, insbesondere von Kristallen dar [40]. Es sollte versucht werden, etwaige Oxidschichten zu identifizieren und gegebenenfalls über die Eindringtiefe der verwendeten Strahlung auf die Schichtdicke zu schließen. Die Anregung der Proben erfolgt mit monochromatischer Röntgenstrahlung. Das Beugungsbild der interferierenden Sekundärwellen ist charakteristisch für die vorliegenden Elemente bzw. Strukturen. Erste Untersuchungen wurden an der URD6-Anlage der TU Freiberg durchgeführt. Betrachtet wurden jeweils die Anfangsbereiche der Nähte n10_1900W, n18_2700W, n22_3100W und n29_3800W.

Abbildung 5.4-6 zeigt die Röntgenspektren der oben genannten LPA-Proben. Zur Analyse wurde Cu-K α -Strahlung verwendet. Die Ausbildung einer Sigmaphase im vorliegenden Dreistoffsystem konnte im Rahmen der Nachweisgrenze von 3 % nicht nachgewiesen werden. Ebenso wenig können Lage und Häufigkeit der Peaks durch mögliche Spinellstrukturen von Mischoxiden, Kobalt, Chrom oder deren Verbindungen erklärt werden. Vielmehr sind die detektierten Peaks mit hoher Wahrscheinlichkeit Kristallstrukturen einer ferritischen Phase (krz) und einer austenitischen Phase (kfz) zuzuordnen. Es handelt sich vermutlich um Mischkristalle, deren Struktur der des Austenits bzw. Ferrits des Reineisens entsprechen, in die aber die enthaltenen Legierungsbestandteile statistisch eingebaut sind. Die Gitterkonstanten der Mischkristalle ändern sich aufgrund der atomaren Größenverhältnisse der Elemente Fe, Co und Cr gegenüber dem Reineisen praktisch nicht. Die Abbildungen 5.4-8 und 5.4-9 zeigen die isothermen Schnitte durch das Dreistoffphasendiagramm (Gleichgewichtsphasen) des Systems Fe-Cr-Co. Zu erkennen ist ein Rückgang des austenitischen Bereichs (kfz) und eine Ausdehnung der ferritischen Phase (krz) mit abneh-

mender Temperatur. Es ist allerdings anzunehmen, dass bei vorliegenden LPA-Beschichtungen aufgrund der hohen Abkühlgeschwindigkeit kein thermodynamisches Phasengleichgewicht vorliegt.

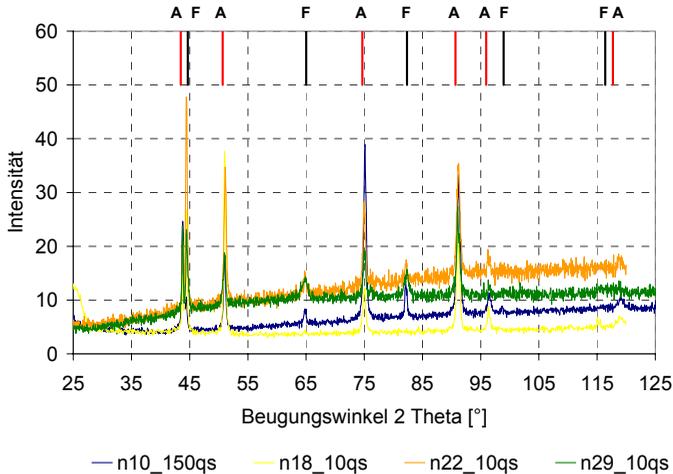


Abbildung 5.4-6: XRD-Spektren ausgewählter LPA-Proben, Anlage URD6, Cu-K α -Strahlung (Abkürzungen A: austenitische Phase, F: ferritische Phase)

In der Grafik sind die Peaklagen beider Erstarrungsformen (austenitisch, ferritisch) gesondert gekennzeichnet [66]. Tabelle A2-9 gibt hierzu einen Überblick. Die instabile austenitische Phase zerfällt bei langsamer Abkühlung in eine ferritische Phase, kann aber durch Legierungsbestandteile bei rascher Abkühlung stabilisiert werden. Hierzu gehören insbesondere Co und Mn, die in der Beschichtungsmatrix enthalten sind [67]. Gemäß der Abbildungen 5.4-8 und 5.4-9 stabilisiert sich die austenitische Phase im Bereich hoher Co-Konzentrationen.

Die Vermessung der Proben mittels XRD wurde an einer weiteren Anlage wiederholt, mit der eine stärkere Fokussierung des Röntgenstrahls auf der Probenoberfläche möglich ist. Hierdurch sollte eine Verfälschung des Messsignals durch die an die Beschichtungsspur angrenzenden Bereiche des Substrats minimiert werden. Die Versuche wurden an einem GAADS-Diffraktometer (ebenfalls TU Freiberg) durch-

geführt, welches mit Co-K α -Strahlung arbeitet. Die Diffraktogramme der vier untersuchten Proben sind in Abbildung 5.4-7 dargestellt.

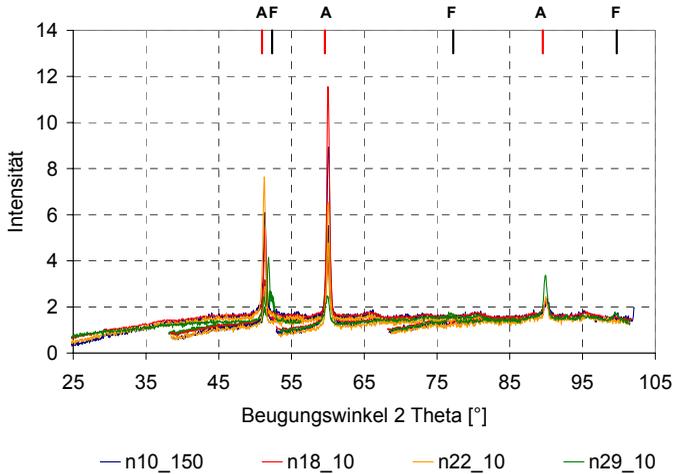


Abbildung 5.4-7: XRD-Spektren ausgewählter LPA-Proben, Anlage GADDS, Co-K α -Strahlung (Abkürzungen A: austenitische Phase, F: ferritische Phase)

Auch die mit dem GADDS-System detektierten Peaks können austenitischen und ferritischen Phasen zugeordnet werden, wobei offenbar das Signal des ferritischen Anteils schwächer wird. Eine Erklärung hierfür bietet die Tatsache, dass im Falle des kleineren Spotdurchmessers an der GADDS-Anlage eine bessere Positionierung des Primärröntgenstrahls auf den oxidierten Bereichen der Beschichtung gewährleistet wurde. Möglicherweise wurden während der Messungen am URD6 an die Beschichtung angrenzende Bereiche des Substratmaterials miterfasst, die zu einem erhöhten Ferrit-Signal (Reineisen) führen.

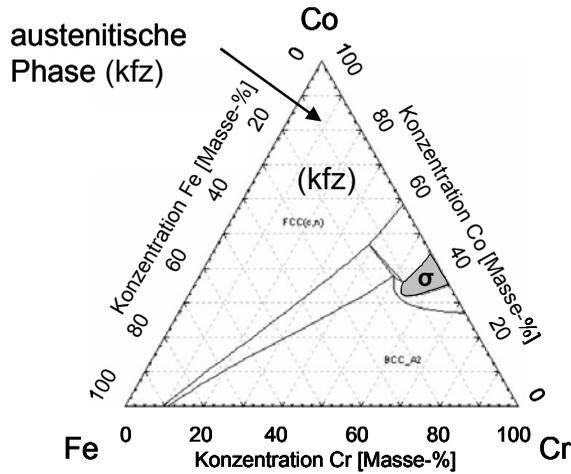


Abbildung 5.4-8: Dreistoffphasendiagramm des Systems Fe-Co-Cr bei 1473 K (Bereich der σ -Phase grau unterlegt) [65]

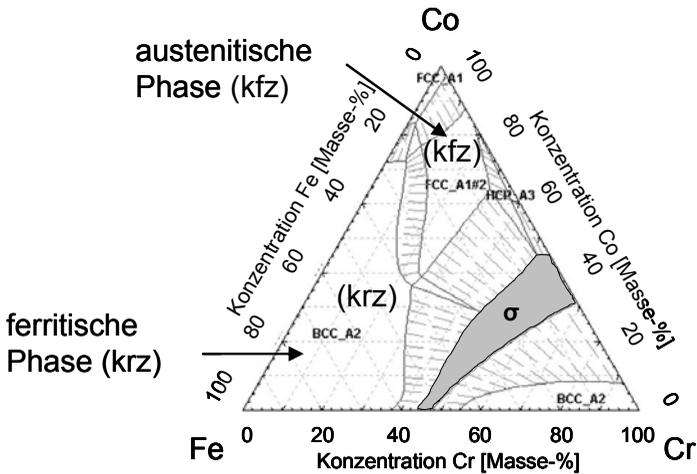


Abbildung 5.4-9: Dreistoffphasendiagramm des Systems Fe-Co-Cr bei 1073 K (Bereich der σ -Phase grau unterlegt) [65]

Die auf der Oberfläche der Beschichtungen vorhandenen Oxidschichten können unter den realisierten experimentellen Bedingungen mittels Röntgenbeugung nicht nachgewiesen werden. Ergänzend wurden unterschiedliche Positionen auf dem Nahtscheidel der untersuchten Proben miteinander verglichen. Dabei wurde der Messfleck einerseits auf der Ablationsspur des LIPS-Messlasers (teilweise entfernte Oxidschicht) positioniert, andererseits wurden Bereiche einer intakten Oxidschicht vermessen. An allen Messpositionen zeigten sich qualitativ identische Peakpositionen. Auftretende Unterschiede sind auf die zum Teil erheblichen Messunsicherheiten zurückzuführen.

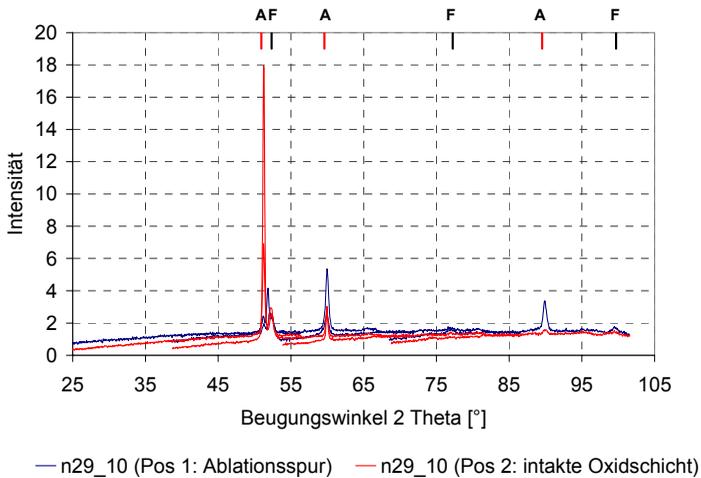


Abbildung 5.4-10: XRD-Spektren zweier unterschiedlicher Positionen auf dem Nahtscheidel der Probe n29_10, Anlage GADDS, Co-K α -Strahlung (Abkürzungen A: austenitische Phase, F: ferritische Phase)

Es liegt die Vermutung nahe, dass die Oxidschichten an der Oberfläche der Beschichtung zu dünn sind, um sie mittels XRD nachzuweisen. Die Ergebnisse der Röntgenbeugungsanalyse geben lediglich Aufschluss über die im Beschichtungsvolumen enthaltenen Phasen. Diese bestimmen maßgeblich die Eigenschaften der

Schichten, wie Verschleißbeständigkeit und Korrosion. Die Anlauffarben deuten auf Schichtdicken von wenigen hundert nm hin, die Detektionstiefe der Röntgenbeugungsanalyse hingegen beträgt für Cu-K α -Strahlung ca. 1-2 μm , für Co-K α -Strahlung sogar ca. 10 μm . Das Signal-Rausch-Verhältnis ist in einem solchen Fall möglicherweise zu gering, um entsprechende Strukturen nachzuweisen.

Eine gesonderte Untersuchung der oberflächennahen Bereiche der Beschichtungen wurde mittels Auger-Elektronenspektroskopie (AES) [40] durchgeführt. Dabei wird die Probe einem Primärelektronenstrahl ausgesetzt, wodurch Atome des Materials ionisiert und elektronisch angeregt werden. Neben der Emission von Röntgenfluoreszenzstrahlung kann die Relaxation des angeregten Ions über die Freisetzung von nach ihrem Entdecker benannten Auger-Elektronen erfolgen, deren kinetische Energie spezifisch für das emittierende Atom ist. Energiespektroskopisch aufgelöst liefert die Anzahl dieser Elektronen ein Maß für die Konzentration des jeweiligen Elements in der Probe.

Von der Oberfläche ausgehend wurden dabei Tiefenprofile der Elementverteilung bis in eine Tiefe von ca. 500 bzw. 1000 nm aufgenommen. Hierzu wurden die Messpositionen mit einem Argon-Ionenstrahl gesputtert.

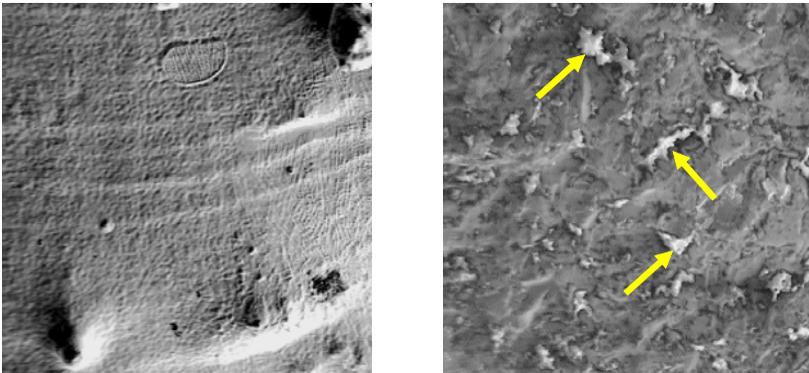


Abbildung 5.4-11: REM-Aufnahmen der gesputterten Probenoberfläche (200 μm x 200 μm), links: Naht 10, rechts Naht 29

Abbildung 5.4-11 zeigt REM-Aufnahmen der Nähte 10 und 29, die nach dem Sputterprozess eine unterschiedliche Oberflächenstruktur aufweisen. Bei den hell dargestellten Bereichen im Falle der Naht 29 handelt es sich vermutlich um Oxidcluster. Typisch für die im untersuchten Fall vorliegenden Mischoxide ist eine hohe Sekundärelektronenabtragsrate, welche die helle Farbgebung im REM-Bild erklärt. Auch kommt es an hoch stehenden isolierenden Strukturen zu Kanteneffekten. Diese Bereiche werden durch den Primärelektronenstrahl zunächst aufgeladen. Bei weiterer Bestrahlung kommt es zur bevorzugten Reflexion von Elektronen, was zu einer hellen Farbgebung in der REM-Aufnahme führt.

Im Rahmen einer ersten Auger-Messreihe wurden die Proben 10 und 29 mittels Spotmessungen (Messfleckdurchmesser $d > 1 \mu\text{m}$) analysiert. Ein vorab durchgeführter Vergleich der Signale einer Spot- und Flächenmessung der jeweiligen Probe lieferten übereinstimmende Resultate (Oberflächensignal). Durch die Spotmessung lassen sich die benötigten Messzeiten deutlich reduzieren.

Alle Auger-Messungen ergaben im oberflächennahen Bereich der untersuchten Proben Kohlenstoffgehalte von bis zu 75 % (A2-12, A2-13). Diese lassen sich nur mit Verunreinigungen der Oberfläche mit organischen Substanzen infolge ungenügender Reinigung während der Probenpräparation, mit einer Kontamination der Messapparatur oder der Bildung von Karbiden mit dem metallischen Untergrund erklären. Im Folgenden blieben die Elemente Kohlenstoff und Stickstoff unberücksichtigt. Die im Raupenvolumen enthaltenden Hauptbestandteile wurden zu einhundert Atomprozent normiert. Im Allgemeinen ließ sich so eine bessere Übereinstimmung der Ergebnisse in größeren Sputtertiefen mit der mittels EDX bestimmten Zusammensetzung der Beschichtung erzielen.

Die Abbildungen 5.4-12 und 5.4-13 zeigen die so ermittelten Konzentrationstiefenprofile (Atomprozent) verschiedener Elemente im oberflächennahen Bereich der Proben 10 und 29. Auffällig ist zunächst das überhöhte Eisensignal im Falle der Naht 10 von bis zu 75 % in Messtiefen von über 400 nm.

Mittels EDX wurden im Raupenvolumen der Naht 10 ca. 5 % (Masseprozent) Eisen nachgewiesen, bei annähernd homogener Elementverteilung in der Beschichtung. Ein Überblick zu den mit EDX bestimmten Elementverteilungen in den Proben 10 und 29 findet sich im Anhang (A2-10). Das hohe Auger-Eisensignal ist nicht auf Unterschiede in den Zusammensetzungen von Oberfläche und Matrix der untersuchten Schichten zurückzuführen. Mit hoher Wahrscheinlichkeit handelt es sich um die

Überlagerung von Messsignalen. Zu erwarten wäre ein sehr hoher Anteil an Kobalt, dessen Signalstärke gemäß Abbildung 5.4-12 aber kleiner 10 % ist.

In Abbildung 5.4-14 ist ein Auger-Elektronenspektrum der Naht 10 in einer Tiefe von ca. 50 nm dargestellt. Auf der Ordinate der Spektren wird stets die Ableitung der Zählrate als Funktion der kinetischen Energie der ausgelösten Auger-Elektronen dargestellt. Hierdurch wird der Effekt der Untergrundstrahlung gemindert und kleinere Peaks hervorgehoben. Das zur vorliegenden Auswertung herangezogene Fe1-Signal wird möglicherweise durch die Flanke des verbreiterten Co3-Peaks überlagert. In Tabelle A2-11 sind einige Peaks der Elemente Eisen und Kobalt aufgeführt. Die Hauptkomponente der Probe 10 (geringer Fe-Gehalt) ist Kobalt, sodass die Signalüberlappung zu überhöhten Eisensignalen und zu verminderten Kobaltsignalen führen kann. Letzteres liegt in größeren Sputtertiefen bei ca. 10 %. Laut EDX sind in der Beschichtungsmatrix aber über 57 % Co (Masseprozent) enthalten. Auch der Chromgehalt von über 27 % (EDX) wird durch das Auger-Signal nicht richtig wiedergegeben.

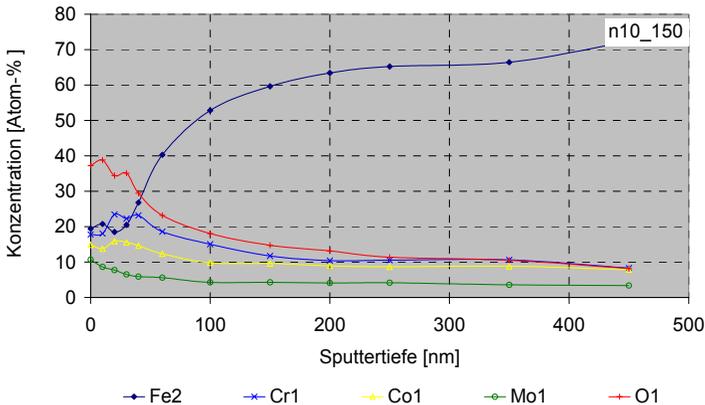


Abbildung 5.4-12: Tiefenprofil der Elementverteilung, Naht 10, Messung 1

Abbildung 5.4-13 zeigt das Konzentrationsprofil der Naht 29. Das AES-Eisensignal stimmt in oberflächenferneren Bereichen gut mit den aus der EDX-Untersuchung resultierenden Erwartungswerten überein. Demnach wurden in der Matrix über

50 % Eisen nachgewiesen. Auch die Gehalte der Elemente Co und Cr von rund 26 % bzw. 12 % werden durch die AES-Signale im Rahmen der Messgenauigkeit sehr gut wiedergegeben.

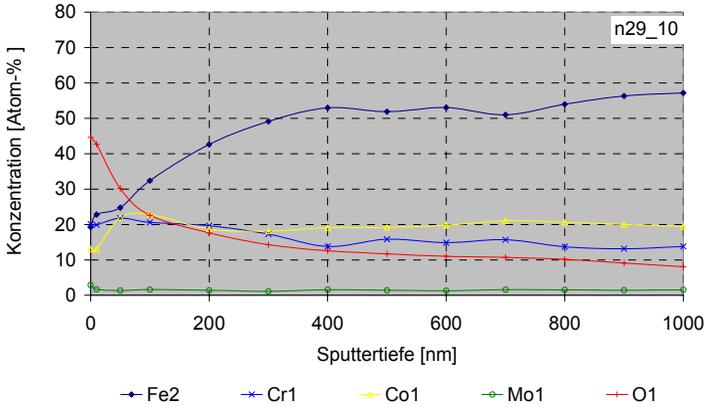


Abbildung 5.4-13: Tiefenprofil der Elementverteilung, Naht 29, Messung 1

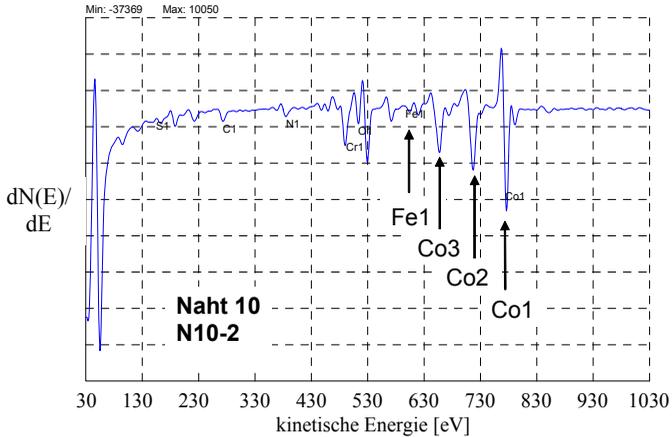


Abbildung 5.4-14: Auger-Elektronenspektrum mit Peakpositionen, Naht 10, Messung 2

Probleme bei der Ermittlung der Elementverteilung auf den untersuchten Oberflächen ergeben sich vor allem aus deren Struktur. Durch den schrägen Einfall des zum Sputtern der Probe eingesetzten Ionenstrahls kommt es durch Unterschiede in den Abtragsraten verschiedener Elemente bzw. Legierungen zu Abschattungseffekten und zu lokal verschiedenen Eindringtiefen. Oberflächenunebenheiten bleiben so zum Teil bestehen oder können vergrößert werden, es handelt sich um einen selektiven Sputterprozess. Jede Auger-Messung auf einer solchen inhomogen abgetragenen Oberfläche liefert lediglich ein integrales Signal der durch den Elektronenstrahl beleuchteten bzw. gerasterten Oberfläche, kann aber nicht oder nur sehr eingeschränkt als Quelle für Tiefeninformationen herangezogen werden. Mit fortschreitender Sputterzeit ändern sich so die Flächenanteile verschiedener Elemente und Legierungen. Beispielsweise können kohlenstoffhaltigen Verschmutzungen, die in abgeschatteten Bereichen einer unebenen Messfläche verbleiben, selbst in größeren Sputtertiefen zu überhöhten Kohlenstoffsignalen führen.

Bei der Bestimmung der Zusammensetzung und Dicke von Oxidschichten ist das ermittelte Sauerstoffsignal von besonderer Bedeutung. Den Abbildungen 5.4-12 und 5.4-13 ist zu entnehmen, dass die Absoluthöhe des Sauerstoffsignals der Naht 29 insbesondere im oberflächennahen Bereich größer ist als jenes der Naht 10. Aufgrund der unterschiedlichen Zusammensetzung beider Proben sind Unterschiede in der Elementverteilung und Struktur der Oxidschichten zu erwarten. Eine deutliche Verflachung des Abfalls des Sauerstoffsignals zeigt sich bei beiden Proben in unterschiedlichen Sputtertiefen (Naht 10: ca. 250 nm, Naht 29: ca. 450 nm). Möglicherweise ist dies ein Hinweis auf unterschiedliche Oxidschichtdicken.

Die AES-Vermessung der Proben 10 und 29 wurde im Folgenden nochmals mittels Flächenscan wiederholt. Dabei rastert der Elektronenstrahl einen Bereich von $200\ \mu\text{m} \times 200\ \mu\text{m}$ auf der zu untersuchenden Probe ab. Das jeweilige Messsignal wird über diesen Bereich integriert. Die Abbildungen 5.4-15 und 5.4-16 zeigen die so ermittelten Tiefenprofile der Elementverteilung. Hinsichtlich kürzerer Messzeiten wurde die Anzahl der Stützstellen in verschiedenen Tiefen reduziert.

Die ermittelten Konzentrationen in größeren Sputtertiefen weichen zum Teil stärker von den Erwartungswerten (A2-10) ab. Zudem ergeben sich Unterschiede zu den durchgeführten Spotmessungen, die ihrerseits eine etwas bessere Übereinstimmung mit den EDX-Ergebnissen zeigen. Die Ursachen liegen auch hier in der Oberflä-

chenstruktur der Proben, dem ungleichmäßigen Materialabtrag und der Überlagerung von Messsignalen begründet.

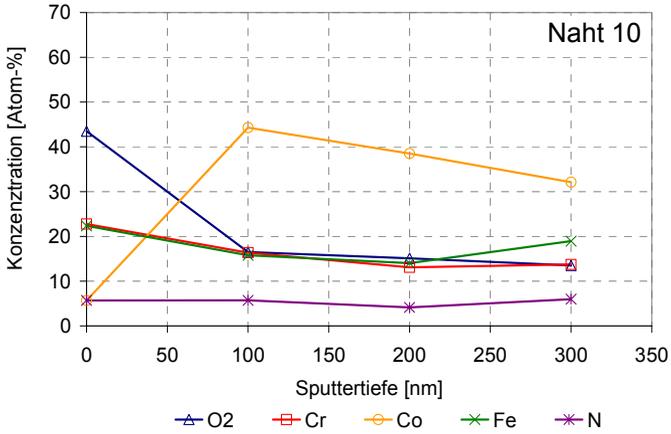


Abbildung 5.4-15: Tiefenprofil der Elementverteilung, Naht 10, Messung 2

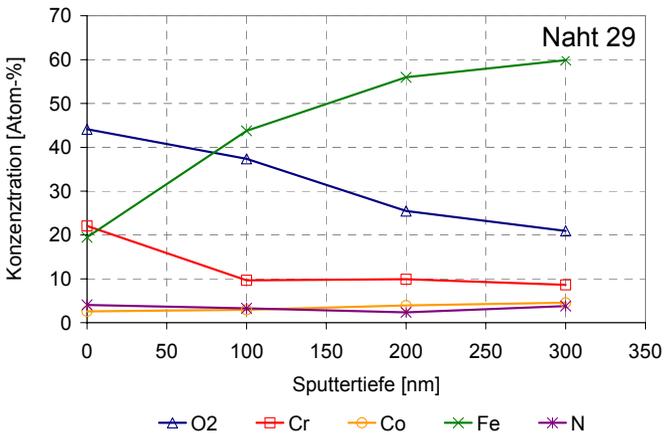


Abbildung 5.4-16: Tiefenprofil der Elementverteilung, Naht 29, Messung 2

Das Sauerstoffsignal der Probe 29 ist wiederum höher als das der Probe 10. Eine signifikante Verflachung des Signalabstieges ist erst in der doppelten Sputtertiefe von ca. 200 nm zu beobachten. Die Verflachung wurde im Falle der Flächenmessungen beider Proben in geringeren Sputtertiefen festgestellt als bei den Spotmessungen. Hier gilt es zu beachten, dass im Rahmen der unterschiedlichen Messreihen verschiedene Positionen auf den jeweiligen Proben analysiert wurden. Der Vergleich beider Proben liefert allerdings auch im Falle der Flächenmessungen einen Hinweis auf größere Oxidschichtdicken auf der Oberfläche der Naht 29.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass eine exakte Ermittlung der Elementverteilung an der Oberfläche der untersuchten LPA-Beschichtungen und eine Bestimmung der Dicke etwaiger Oxidschichten mittels Auger-Elektronenspektroskopie (in Verbindung mit Ionenstrahlputtern) nur eingeschränkt möglich ist. Die Gründe hierfür liegen insbesondere bei der inhomogenen Oberflächenstruktur. Möglicherweise stellt die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) ein adäquates Mittel zur Untersuchung der beschriebenen dünnen Oxidschichten dar. Dabei wird mittels eines fokussierten Galliumionenstrahls (FIB) eine dünne Lamelle orthogonal zur Oberfläche aus der Probe geschnitten. Diese wird solange gedünnt, bis sie elektronentransparent ist. Anschließend wird die Lamelle seitlich mit beschleunigten Elektronen durchstrahlt. Die Änderung der Bewegungsenergie der Elektronen beim Objektdurchgang wird detektiert und liefert Aussagen über die chemische Zusammensetzung der Probe.

Zur weiteren Auswertung und zur Erstellung von Kalibrierkurven werden im Folgenden lediglich die LIPS-Messwerte berücksichtigt, die online unmittelbar hinter der Prozesszone detektiert wurden. Oberflächeneffekte, wie eine fortschreitende Oxidation, können durch eine Optimierung des Messsystems miniert werden (Abschnitt 7.2 und 7.3).

Abbildung 5.4-17 zeigt eine auf der Basis von Online-LIPS-Messungen erstellte Kalibrierkurve. Wie oben beschrieben, wurde die chemische Zusammensetzung einer Auswahl von Beschichtungsproben an definierten Nahtpositionen durch EDX ermittelt. Innerhalb der Online-Signalverläufe wurde der Mittelwert des LIPS-Signalverhältnisses im Bereich der mittels EDX untersuchten Nahtposition bestimmt. Je nach Position und Ausprägung des vorliegenden Signalabfalls konnten zur Mittelung jeweils 10 bis 45 Messwerte herangezogen werden. Die Zuordnung von Nahtpositionen zu Messwertbereichen der LIPS-Untersuchung ist mit Hilfe

bekannter Systemparameter und charakteristischer Signalverläufe mit ausreichender Genauigkeit möglich. Zwischen der Eisenkonzentration in der Beschichtung und dem online detektierten LIPS-Signalverhältnis besteht in guter Näherung ein linearer Zusammenhang.

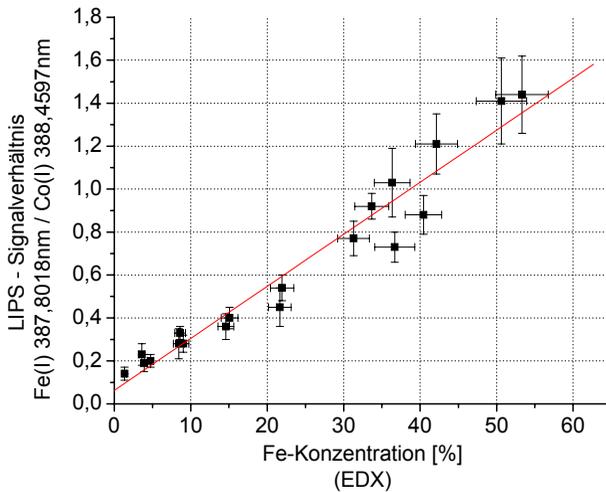


Abbildung 5.4-17: Kalibrierkurve auf Basis der durchgeführten Online-LIPS-Messungen

Mit dem verwendeten Messsystem können im technisch relevanten Bereich der Aufmischung von bis zu 15 % Eisen in der Schicht Fe-Konzentrationsunterschiede von $\Delta c_{\text{Fe}} \approx 2\%$ aufgelöst werden. Für zahlreiche LPA-Anwendungen ist dies hinsichtlich einer LIPS-basierten Prozesskontrolle zur Beurteilung der Nahtqualität ausreichend. Mit steigendem Eisengehalt nimmt die Streubreite sowohl der LIPS- als auch der EDX-Messwerte zu.

Messreihe	c(Fe) in % (EDX)	mittleres LIPS - Signalverh.	σ (LIPS)
n3_1200W_online	1,4	0,14	0,05
n7_1600W_online	3,9	0,19	0,05

Tabelle 5.4-3: LIPS-Signalmittelwerte zweier Beschichtungsproben im unteren Leistungsbereich

In Tabelle 5.4-3 wurden die Online-Messwerte der Beschichtungsproben n3_1200W und n7_1600W gegenübergestellt. Laut EDX weisen beide Beschichtungen im Mittel eine Differenz im Eisengehalt von 2,5 % auf. Der mittlere LIPS-Signalunterschied beträgt 0,05. Die Standardabweichung des LIPS-Signalverhältnisses liegt ebenfalls bei 0,05. Nach Beziehung A3-6 sind demnach 60 Einzelversuche notwendig, um den Eisenkonzentrationsunterschied von 2,5 % mit der verwendeten LIPS-Konfiguration statistisch abgesichert unterscheiden zu können. Beide exemplarischen Stichproben wurden positiv auf die Normalverteilung der Grundgesamtheit und Gleichheit der Standardabweichungen der Messwerte getestet (Anhang A3). Der Vergleich der Mittelwerte (jeweils ca. 40 Messwerte) zeigt, dass es im 99 % - Vertrauensintervall, d.h. mit einprozentiger Irrtumswahrscheinlichkeit, einen signifikanten Unterschied zwischen beiden Messwertgruppen gibt. Mit hoher Sicherheit kann also der vorliegende Unterschied in der Eisenkonzentration beider Beschichtungen anhand der LIPS-Messwerte erkannt werden. Als Form der Darstellung dieses Resultats ist in Anhang 2 ein so genannter Box-and Whisker-Plot (Abbildung A2-6) dargestellt.

Die während der Online-Messungen detektierte Anzahl von Spektren ist teilweise deutlich geringer als im Rahmen der Versuchsplanung vorgesehen. Aufgrund der sich ändernden Elementverteilung in den Schichten der mittleren und oberen Leistungsgruppe und der sich daraus ergebenden Änderung des Messsignals konnten die LIPS-Messwerte für Aufmischungsgrade von ca. 10 bis 15 % (obere Grenze des technisch relevanten Bereichs) nur in einem kleinen Teil des Nahtverlaufs gemittelt und der an der zugehörigen Stützstelle bestimmten Eisenkonzentration zugeordnet werden.

Beispielsweise wurden im Bereich des Nahtendes der Probe n22_2900W mit 15 % Eisen nur 9 Werte der Online-Messung als Stichprobe zusammengefasst. Der Vergleich dieser Stichprobe mit dem Nahtende der Probe n22_3100W mit 10 Messwer-

ten und einer nachgewiesenen Eisenkonzentration von 9 % liefert zwar einen signifikanten Signalunterschied, jedoch ist in einem solchen Fall die Vergrößerung des Stichprobenumfanges aus statistischer Sicht geboten.

Für die statistisch abgesicherte Detektion von Konzentrationsunterschieden im Prozentbereich unter Online-Messbedingungen ist also eine Optimierung des LIPS-Systems erforderlich. Hierzu muss insbesondere die Aufnahmetaktfrequenz der Spektren erhöht werden. Zudem führt eine Erhöhung der Leistungsdichte des Messlasers in Verbindung mit einer Zunahme der Ablationstiefe zu einer Verringerung der Streubreite des LIPS-Signals, da dieses dann durch Oberflächeninhomogenitäten weniger beeinflusst wird. Solche Inhomogenitäten auf den Beschichtungsflächen können beispielsweise durch nicht aufgeschmolzene Partikel des Zusatzwerkstoffes, Oxidschichten und Verunreinigungen hervorgerufen werden. Eine kleiner werdende Streubreite des Messsignals hat eine Reduktion der notwendigen Anzahl von Einzelmessungen zur Folge. Möglichkeiten zur Modifikation und Optimierung des LIPS-Messsystems werden in Abschnitt 7.3 beschrieben.

Das im Rahmen der Online-Versuche eingesetzte LIPS-System wurde anhand von drei weiteren Referenzproben auf seine Leistungsfähigkeit hin überprüft. Es handelte sich dabei um zwei Eichstandards mit 1,4 bzw. 3 % Eisen und ein Probewerkstück mit 16 % Eisen. Die sonstige Zusammensetzung der drei Proben entsprach annähernd der Elementverteilung in den untersuchten LPA-Beschichtungen. Gegenüber den Eichstandards weist der 16 % - Probekörper bezüglich der Elementverteilung größere örtliche Schwankungen auf.

Die Oberflächen der drei Referenzproben wurden geschliffen und auf einer Länge von einigen Zentimetern mit LIPS vermessen. Dabei wurde die Vorschubgeschwindigkeit des Werkstück so gewählt, dass sich die Ablationszonen überlappen. In Abbildung 5.4-18 sind die Verläufe des LIPS-Emissionslinienverhältnisses über der auf der Probe zurückgelegten Messstrecke aufgetragen.

Ein Vergleich der Mittelwerte des LIPS-Signals zeigt signifikante Unterschiede zwischen den Messwertgruppen, wobei die Signifikanz des Unterschieds zwischen den Eichstandards von besonderem Interesse ist. Abbildung 5.4-19 zeigt den Box-and-Whisker-Plot, der vom verwendeten Softwarepaket Statgraphics Plus als Form der Ergebnisdarstellung angeboten wird. Unter den Messbedingungen der Referenzproben, wie sie auch im Rahmen einer nachgeschalteten Qualitätskontrolle realisier-

bar wären, kann ein Eisen-Konzentrationsunterschied von 1,6 % mit dem verwendeten LIPS-Messsystem aufgelöst werden. In Abbildung 5.4-20 sind die Ergebnisse zusammengefasst. Der Mittelwert des Verhältnisses der Online-Emissionslinien (Peakmaxima) ist über der bekannten Eisenkonzentration der Referenzproben aufgetragen. Wieder handelt es sich in guter Näherung um einen linearen Zusammenhang.

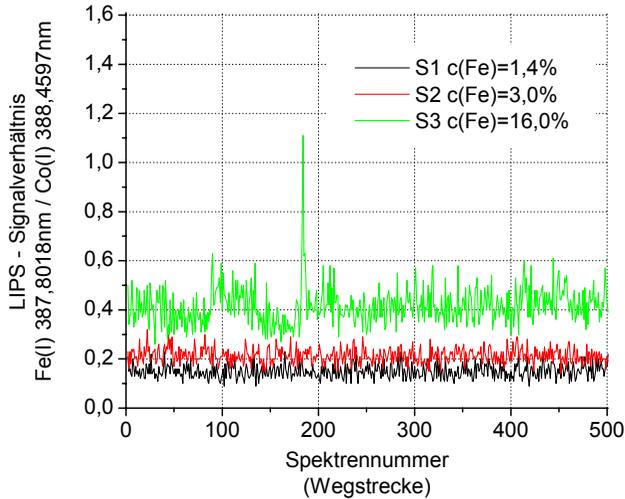


Abbildung 5.4-18: LIPS-Untersuchung von Referenzproben unterschiedlicher Eisenkonzentration

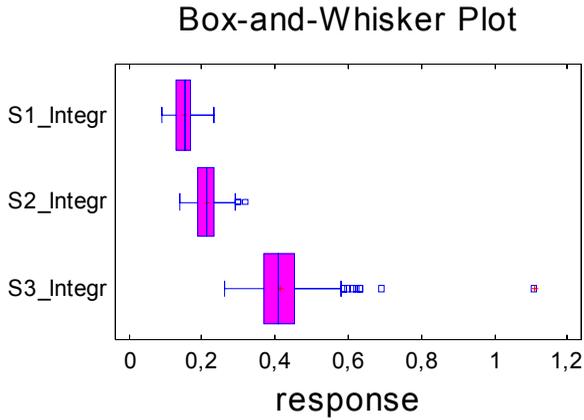


Abbildung 5.4-19: Vergleich der Mittelwerte dreier Referenzproben - Box and Whisker Plot

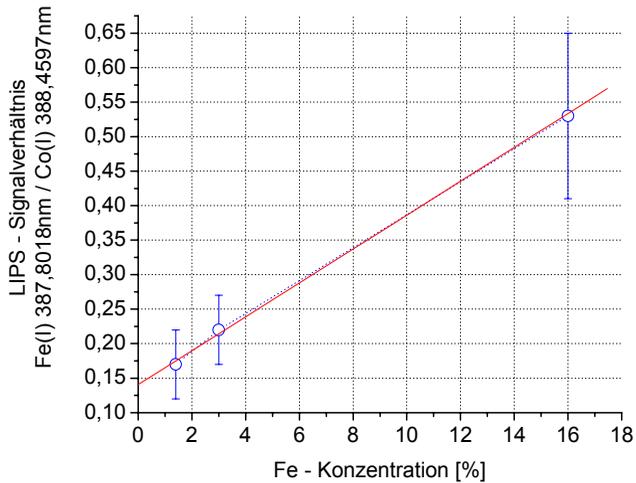


Abbildung 5.4-20: Mittelwerte des LIPS-Signalverhältnisses (Peakmaxima) von Referenzproben unterschiedlicher Eisenkonzentration

6 Dynamik der Materialaufmischung beim LPA-Prozess

6.1 Mechanismus der Aufmischung

Im Folgenden sollen die wichtigsten Aspekte der Materialaufmischung aufgrund der Schmelzbadkonvektion skizziert werden, die Grundvoraussetzung für die Anwendbarkeit der hier untersuchten LIPS-basierten Methode zur Prozesskontrolle beim LPA-Prozess sind.

Temperaturgradienten, Impulsübertrag aus dem zugeführten Pulverpartikelstrom und Oberflächenspannungseffekte bedingen beim Prozess des Laser-Pulver-Auftragschweißens eine Materialumverteilung in der Schmelze. Der Wärmetransport in das Werkstückinnere führt zur Ausbildung eines dreidimensionalen Schmelzbades, dessen Form und Größe von der Laserintensität bzw. der Temperatur, den Materialparametern und der Prozessführung (Relativbewegung des Werkstücks zum Strahlfokus) abhängt. Auch die Profile von Arbeitslaser- und Pulverpartikelstrahl (Düsenkonfiguration) stellen wichtige Einflussgrößen dar.

Temperaturgradienten in der Schmelze bedingen Dichteunterschiede, die unter der Gravitationswirkung zu Ausgleichsströmungen führen. Der während des Laserauftragschweißens dominierende Anteil an der Konvektion ist jedoch der so genannte Marangoni-Effekt. Die infolge des Marangoni-Effektes auftretenden Beschleunigungen liegen um viele Größenordnungen über denen, die durch Dichteunterschiede verursacht werden.

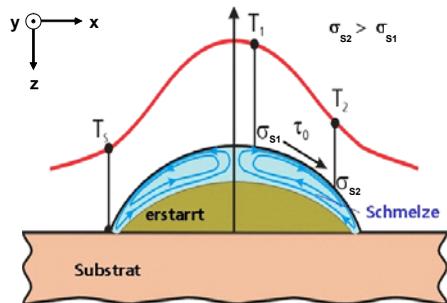


Abbildung 6.1-1: Konvektive Schmelzbadbewegung bei negativem Oberflächenspannungsgradienten im Falle des LPA [7]

Aufgrund der Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung σ_s (im dargestellten Fall gilt $\partial\sigma_s/\partial T < 0$) kommt es entsprechend der vorliegenden Temperaturverteilung an der Oberfläche des Schmelzbades zu Scherspannungen. Diese treiben einen Stoff- und Wärmetransport in der Schmelze an. In Abbildung 6.1-1 sind die Temperaturverteilung über einem symmetrischen Schmelzbad der LPA-Prozesszone und die sich infolge eines negativen Oberflächenspannungsgradienten ($\sigma_{s1} < \sigma_{s2}$) ausbildende Schmelzbadbewegung schematisch dargestellt. Die Schmelze strömt aus Bereichen höherer Temperatur in Bereiche niedriger Temperatur. Dadurch wird verstärkt Wärme zu den Seiten des aufgeschmolzenen Bereiches transportiert. Das Schmelzbad wird breiter und flacher. Dabei können Strömungsgeschwindigkeiten bis etwa 1 m/s auftreten.

Beyer [46] gibt im Zuge der Betrachtung des Umschmelzens einige grundlegende Beziehungen zur Marangoni-Konvektion an, die aber für jede Flüssigkeitsoberfläche mit ortsabhängiger Oberflächenspannung gelten, so auch im Falle der LPA-Schmelze. Der Einfluss der Oberflächenkrümmung des Schmelzbades auf die Marangoni-Strömung kann vernachlässigt werden, solange der Krümmungsradius groß gegenüber der Eindringtiefe Δz der Marangoni-Strömung ist. Für Reineisen beträgt Δz weniger als 0,1 mm. Der Krümmungsradius der Oberfläche ist hingegen einige Millimeter groß. Die Oberfläche kann also als eben betrachtet werden.

Für die tangentielle Komponente der Scherspannung an der ebenen Oberfläche der Schmelze in x-Richtung gilt nach [46] (Abbildung 6.1-1):

$$\tau_{xz} = \frac{\partial\sigma_s}{\partial x} = \frac{d\sigma_s}{dT} \frac{\partial T}{\partial x} = \mu_s \frac{\partial u}{\partial z} \quad (6.1-1)$$

Die Komponente τ_{xz} des Spannungstensors gibt die Kraft pro Flächeneinheit an, die an einer kleinen in der x-y-Ebene liegenden Fläche in x-Richtung wirkt. Es tritt eine Schubspannung auf. Es gilt $\tau_{xz} = \rho\chi\partial u/\partial z$.

u ist die x-Komponente der Strömungsgeschwindigkeit $\vec{v} = (u, v, w)$ im Schmelzbad, χ bezeichnet die kinematische Viskosität der Schmelze, μ_s die dynamische Viskosität und ρ die Dichte.

Lepski [53] gibt nachfolgende Näherungsbeziehung für die maximale Strömungsgeschwindigkeit (6.1-2) an:

$$v_{\max} = \sqrt[3]{\frac{6\Delta\sigma_s^2}{r_s\rho^2\chi}} \quad (6.1-2)$$

Für die maximale Eindringtiefe der nach außen gerichteten Oberflächenströmung in das Volumen (Abbildung 6.1-1) gilt demnach:

$$\Delta z = \sqrt[3]{\frac{6\rho\chi^2 r_s^2}{|\Delta\sigma_s|}} \quad (6.1-3)$$

$\Delta\sigma_s = (d\sigma_s/dT) \cdot \Delta T$ ist die Differenz der Oberflächenspannungen zwischen dem Ort des Temperaturmaximums und dem Schmelzbadrand, ρ die Dichte und r_s der Radius des als axialsymmetrisch angenommenen Schmelzbades. Die Eindringtiefe bezeichnet hierbei natürlich nicht die Rückströmung durch das Schmelzbadvolumen.

Für Reineisen mit $d\sigma_s/dT = -0,5 \text{ g/(Ks}^2)$, $\Delta T \approx 500 \text{ K}$, $\rho \approx 0,0065 \text{ g/mm}^3$, $\chi \approx 0,5 \text{ mm}^2/\text{s}$, $R = 1 \text{ mm}$ ergeben obige Näherungsbeziehungen folgende Werte für die maximale Strömungsgeschwindigkeit bzw. maximale Eindringtiefe der Oberflächenströmung: $v_{\max} \approx 2,6 \text{ m/s}$, $\Delta z \approx 0,034 \text{ mm}$.

Für die meisten technisch relevanten Eisenwerkstoffe ist $|d\sigma_s/dT|$ etwas kleiner als für Reineisen, sodass sich für die Strömungsgeschwindigkeit etwas kleinere, für die Eindringtiefe hingegen etwas größere Werte ergeben.

Eine Relativbewegung zwischen Laserfokus und Werkstück hat eine Änderung des Temperaturprofils und damit veränderte Strömungsverhältnisse in der Prozesszone zur Folge. Zudem beeinflusst auch die chemische Zusammensetzung der Schmelze die Oberflächenspannung und damit die auftretenden Marangoni-Strömungen bzw. deren Richtung. So tritt bei Stahl, der geringe Mengen Schwefel oder Sauerstoff enthält, ein positiver Wert von $d\sigma_s/dT > 0$ auf, so dass die Marangoni-Strömung von Bereichen niedriger Temperatur hin zu Bereichen höherer Temperatur gerichtet ist [46]. Das Schmelzbad wird dadurch schmaler und tiefer.

In LPA-Beschichtungen kommt es durch die auftretenden Konvektionsströmungen zu einer homogenen Durchmischung der Schmelze, d.h. zu einer Aufmischung von

Substratmaterial in den aufgetragenen Zusatzwerkstoff. Dieser Effekt ist, wie bereits dargelegt, eine Grundvoraussetzung für die Anwendbarkeit der hier behandelten LIPS-Methode.

Abbildung 6.1-2 zeigt schematisch die Materialumverteilung innerhalb der Schmelze während des LPA-Beschichtens. Angedeutet ist die resultierende Schmelzbaddynamik in der Symmetrieebene der Beschichtungsraupe (Längsschnitt in der Mitte der Raupe) bei gaußartigem Strahlprofil des Arbeitslasers und negativem Oberflächenspannungsgradienten.

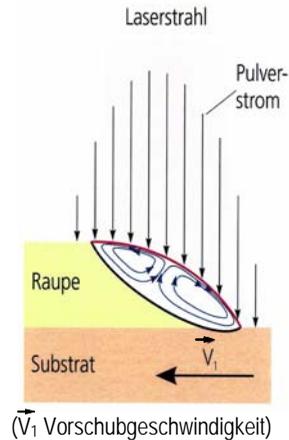


Abbildung 6.1-2: Konvektionsströmungen in der Schmelze beim LPA-Prozess

Es gilt [68]:

$$Pe = \frac{v d_c \rho c_p}{\kappa} \quad (6.1-4)$$

wobei v die Strömungsgeschwindigkeit, d_c eine charakteristischen Länge (durchströmte Wegstrecke), ρ die Dichte des Materials, c_p die spezifischen Wärmekapazität und κ die Temperaturleitfähigkeit sind.

Für Eisen ergibt sich für die Péclet-Zahl bei den hier betrachteten Schmelzbaddimensionen ein Wert deutlich größer als eins. Es wird also mehr Wärme durch die auftretenden Konvektionsströmungen als durch Wärmeleitung transportiert. Dieser Wärmetransport beeinflusst maßgeblich die Form und Tiefe des sich im Grundwerkstoff ausbildenden Schmelzbades und damit den Aufmischungsgrad [69]. Die Dominanz des konvektiven Wärme- und Massetransports lässt eine homogene Durch-

mischung der Beschichtungen erwarten, die experimentell nachgewiesen werden konnte.

In der Literatur finden sich eine Reihe von Abhandlungen zur Modellierung der Marangoni-Strömungen, z.B. [50], [52] und [53]. Die Modellbildung erfolgt dabei auf der Basis der Wärmeleitungsgleichung (Energiebilanz), der Navier-Stokes-Gleichung (Impulsbilanz) und der Kontinuitätsgleichung (Massenbilanz).

6.2 Vergleich von Experiment und Simulation

Zur Simulation des Laser-Pulver-Auftragschweißens wurde von Lepski et al. die Software LAVA entwickelt. Ausgehend von einer Modellierung der Wechselwirkung des Arbeitslasers mit den in die Prozesszone eingebrachten Partikeln werden durch LAVA das quasistationäre Temperaturfeld und die Schweißraupengeometrie in selbstkonsistenter Weise berechnet. Daraus wiederum werden Empfehlungen für die Konfiguration der Prozessparameter abgeleitet, um die Zielvorhaben bezüglich Bearbeitungsqualität und Prozesseffizienz zu erreichen. Auf diese Weise ist es möglich, auf der Basis der Simulationsergebnisse den LPA-Prozess schrittweise und ohne die sonst notwendigen umfangreichen Versuchsserien zu optimieren.

Die im Abschnitt 3.2 vorgestellten Offline-Versuche wurden mittels LAVA simuliert. Entsprechend der experimentellen Bedingungen wurde die Laserleistung als Eingangsgröße für die Rechnung entsprechend den in Abschnitt 3.2 angegebenen Abstufungen variiert. Die sonstigen Parameter wurden, sofern diese definiert werden konnten, in die Rechnung übernommen. Das LAVA zugrunde liegende Modell beruht auf analytischen Lösungen der Wärmeleitungsgleichung [70], [71], [72]. Eine Wärme- und Stoffumverteilung durch die Schmelzbadkonvektion wird im Hinblick auf kurze Rechenzeiten im Modell bisher nicht berücksichtigt.

Die Simulationsergebnisse für die die Beschichtung charakterisierenden geometrischen Kenngrößen sind in Abbildung 6.2-1 bis Abbildung 6.2-4 dargestellt. Betrachtet wurden die Raupenhöhe, die Raupenbreite, die Anschmelztiefe (Eindringtiefe der Durchmischungszone in das Substrat) und die Eisenkonzentration innerhalb der Schicht. Die Simulationsrechnungen wurden mit folgenden Parametern durchgeführt: Arbeitslaserleistung 2 - 5 kW, Off-Axis-Düsenkonfiguration, Pulvermassenstrom 7 g/min, Vorschubgeschwindigkeit 250 mm/min, Pulverteilchengröße 45 - 90 μm , CO₂-Laserstrahl mit Gaußprofil, Pulverstrahldurchmesser auf dem Substrat 4 mm, Laserspotdurchmesser 3,5 mm, Neigungswinkel der Pulverdüse zur Substratebene 60° (experimenteller Parametersatz in Abschnitt 3.2). Laserspotdurchmesser und Pulvermassenstrom unterscheiden sich bei der Simulationsrechnung geringfügig von den experimentell realisierten Werten. Dabei geht es weniger um den Vergleich der absoluten Zahlenwerte, die ohnehin durch Fehler bei den verwendeten Materialdaten verfälscht werden, als vielmehr um eine Gegenüberstellung der berechneten

und beobachteten Abhängigkeiten der untersuchten Größen von der eingesetzten Arbeitslaserleistung. Hieraus lassen sich Schlussfolgerungen bezüglich der Bedeutung der Marangoni-Strömung ableiten.

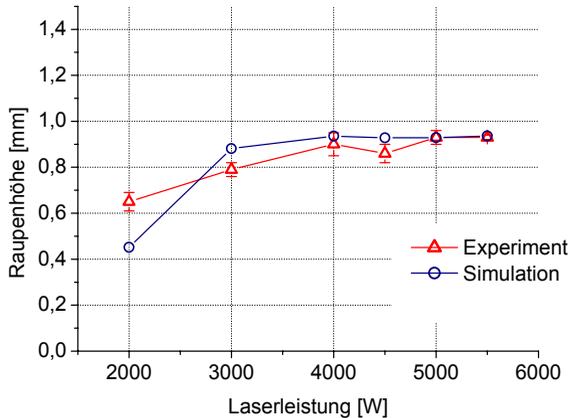


Abbildung 6.2-1: Vergleich von Modellrechnungen (LAVA) mit experimentellen Ergebnissen: Raupenhöhe

Abbildung 6.2-1 zeigt die Simulationsergebnisse bezüglich der zu erwartenden Raupenhöhe, für 6 unterschiedliche Stufen der Arbeitslaserleistung. Dem gegenübergestellt werden die während der Offline-Versuche experimentell bestimmten Mittelwerte der jeweiligen Probengruppe (Leistungsstufe). Bei 2 kW Laserleistung liegt die mit LAVA rechnerisch bestimmte Höhe unter dem experimentellen Wert. Der Rechnung liegen dabei ein Pulverspotdurchmesser von 4 mm und ein Pulvermassenstrom von 7 g/min zu Grunde. An der Anlage wurden hingegen 3 mm Spotdurchmesser und 10 g/min Massenstrom realisiert. Im Falle der niedrigsten Laserleistung von 2 kW berechnet LAVA folglich einen zu geringen Pulvernutzungsgrad von ca. 14 %. Die Pulververluste nehmen mit steigender Laserleistung ab, so dass die Ergebnisse von Rechnung und Simulation ab einer Leistung von 3 kW sehr gut übereinstimmen. Der Pulvernutzungsgrad in diesem Leistungsbereich wird durch LAVA mit rund 66 % angegeben.

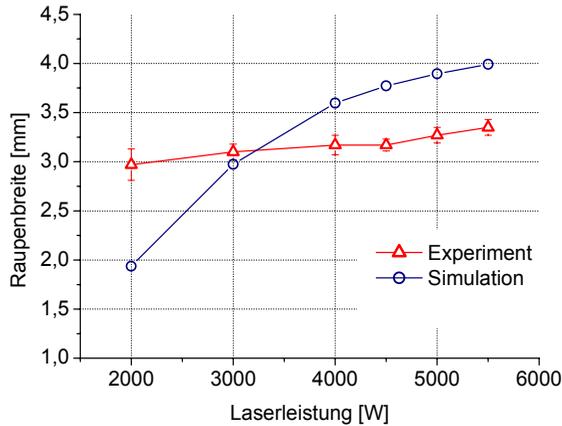


Abbildung 6.2-2: Vergleich von Modellrechnungen (LAVA) mit experimentellen Ergebnissen: Raupenbreite

In Abbildung 6.2-2 sind die entsprechenden Verläufe für die Breite der aufgetragenen Schicht dargestellt. Wieder werden die experimentell bestimmten Gruppenmittelwerte mit den Ergebnissen der Simulationsrechnungen verglichen. Während die an den Beschichtungsspuren gemessene Nahtbreite über den gesamten untersuchten Laserleistungsbereich annähernd konstant bleibt, zeigen die Rechnungen einen signifikanten Anstieg der Nahtbreite mit größer werdender Arbeitslaserleistung. Das experimentell ermittelte Verhalten ist auf der Grundlage eines ausschließlich auf Wärmeleitung basierenden Modells nicht zu erklären. Eine Zunahme der in die Prozesszone eingebrachten Leistung führt offenbar nicht zu der vom Modell vorhergesagten deutlichen Verbreiterung des Schmelzbades bzw. der sich aufbauenden Schicht. Stattdessen liegt im Falle niedriger Laserleistungen (hier 2 kW) der Messwert für die Spurbreite deutlich über dem Vorhersagewert des Modells. Im Bereich hoher Laserleistungen (hier 4 kW - 5,5 kW) kehren sich die Verhältnisse dagegen um. Diese Ergebnisse sind Hinweise auf eine auftretende und im Modell nicht zu vernachlässigende Konvektionsströmung innerhalb des Schmelzbades. Mit Strömungsgeschwindigkeiten von bis zu 1 m/s kommt es zum Stoff- und damit Wärme-

transport vom Zentrum der Prozesszone zu den Randbereichen der Schmelze. Aus Kontinuitätsgründen ist die Rückströmung durch das Schmelzbadvolumen deutlich langsamer. Dies bewirkt eine Herabsetzung der auftretenden Temperaturgradienten in der Prozesszone und eine Homogenisierung der Spurbreite, wodurch diese trotz der deutlichen Erhöhung der eingebrachten Laserleistung nur noch leicht ansteigt.

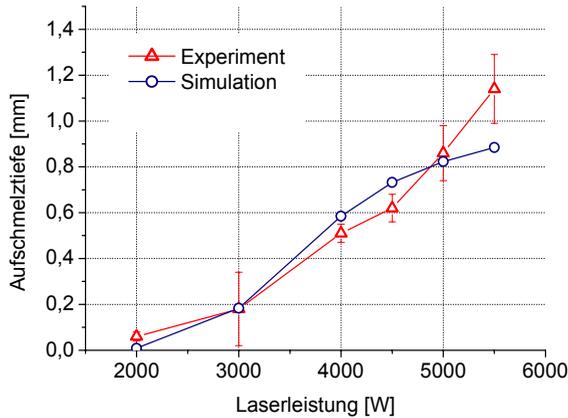


Abbildung 6.2-3: Vergleich von Modellrechnungen (LAVA) mit experimentellen Ergebnissen: Aufschmelztiefe

Der Vergleich der Ergebnisse hinsichtlich der Anschmelztiefe des Substratwerkstoffes in Abbildung 6.2-3 ergibt eine gute Übereinstimmung im Leistungsbereich von 2 kW bis 5 kW. Der stärkere Anstieg beider Verläufe für höhere Laserleistungen ab 3 kW ist durch eine bessere Entfaltung der konvektiven Ringströmung im größer werdenden Schmelzbadvolumen zu erklären. Reibungseffekte und Temperaturgradienten nehmen in diesem Bereich ab. Auch die Divergenz der dargestellten Kurven ab einer Leistung von >5 kW ist konsistent mit der These einer signifikanten Beeinflussung des Schichtaufbaus durch den Marangoni-Effekt. In der Simulation geht bei diesen Leistungen ein erheblicher Teil der eingebrachten Energie durch Verdampfung verloren. Durch die Marangoni-Strömung wird aber einerseits die Oberflächentemperatur abgesenkt und damit die Verdampfung verhindert, andererseits der Ener-

giettransport durch das Schmelzbad und damit der Wärmefluss zur fest-flüssig Phasengrenze verstärkt. Daher ist die gemessene Anschmelztiefe im Falle einer Laserleistung von 5,5 kW deutlich größer als der mittels LAVA errechnete Wert.

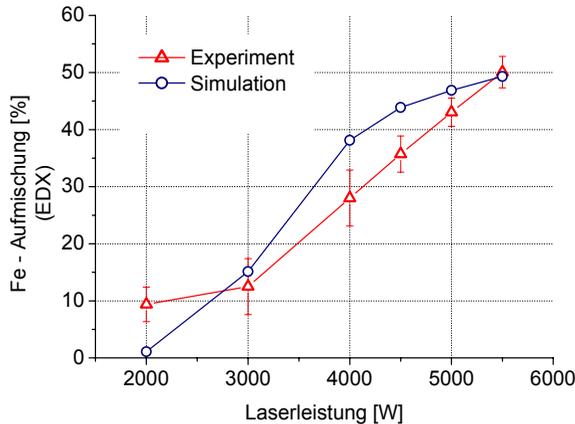


Abbildung 6.2-4: Vergleich von Modellrechnungen (LAVA) mit experimentellen Ergebnissen: Aufmischungsgrad

Abbildung 6.2-4 gibt die Verhältnisse bezüglich der Eisenaufmischung in der kobaltbasierten Schicht wieder. Verglichen wurden hier die mittels EDX bestimmten Gruppenmittelwerte der Eisenkonzentration mit den durch LAVA ausgegebenen Werten. Letztere ergeben sich aus dem Verhältnis der berechneten Einschweißtiefe im Substrat zur Ausdehnung der gesamten Durchmischungszone. Die berechneten Werte der Aufmischung liegen im untersuchten Fall ab einer Laserleistung von 3 kW geringfügig über denen der Referenzanalytik. Die experimentellen Daten unterliegen zudem großen Messunsicherheiten, was die Interpretation dieses Effektes erschwert. Beide Verläufe zeigen die Zunahme des Eisengehaltes mit größer werdender Arbeitslaserleistung. Die im Rahmen der Experimente festgestellte Abflachung des Verlaufes im Bereich geringer Laserleistungen (2 kW - 3 kW), die analog zur

Abbildung 6.2-3 mit einer noch erschwerten Konvektionströmung im Schmelzbad erklärt werden kann, wird, wie erwartet, durch die Vorhersage des Wärmeleitungsmodells nicht wiedergegeben [73].

Die hydrodynamische Mehrphasensimulation der Marangoni-Strömung wird unter anderem in [52] beschrieben. Modelle dieser Art sind kompliziert und erfordern auch heute noch enorme Rechenzeiten. Ein Ziel von LAVA ist aber, die Zeit für Simulationsläufe so gering wie möglich zu halten, um die Anwendbarkeit des Simulationswerkzeuges auch im laufenden Produktionsprozess zu gewährleisten. Im Rahmen der Weiterentwicklung des Programms LAVA könnte versucht werden, die Wärmeumverteilung innerhalb der Schmelze durch eine Umverteilung der incidenten Leistungsdichteverteilung und eine temperaturabhängige Wärmeleitfähigkeit des schmelzflüssigen Materials zu berücksichtigen, die mit zunehmender Temperatur ansteigt [74]. Hierbei wäre die Abhängigkeit des Oberflächenspannungsgradienten und damit die Richtung des konvektiven Schmelzbadstromes von der chemischen Zusammensetzung der Schmelze zu beachten (Abschnitt 6.1). Des Weiteren könnte die Wärmeumverteilung in der Schmelze durch ein empirisches Strömungsfeld berücksichtigt werden, wobei die Wärmeleitungsgleichung durch einen Konvektionsterm ergänzt werden müsste [75]. Eine Implementierung eines entsprechenden Ansatzes in die Simulationssoftware würde möglicherweise zu einer besseren Übereinstimmung zwischen den Ergebnissen der Modellrechnungen und der Experimente führen.

7 Technische Realisierung einer LIPS-basierten Prozesskontrolle am LPA-Prozess

7.1 Bewertung der Ergebnisse und Schlussfolgerungen für Verfahrenseinsatz

Sowohl im Offline- als auch im Online-Regime konnten im Rahmen der durchgeführten Experimente Korrelationen zwischen dem vorliegenden Aufmischungsgrad und den generierten LIPS-Signalen festgestellt werden. Prinzipiell ist der Einsatz einer LIPS-basierten Prozesskontrolle am LPA-Prozess in beiden Verfahrensvarianten möglich.

Die Offline-Versuche hatten im vorliegenden Fall zunächst die Überprüfung der Prinzipiauglichkeit zum Ziel. Wie in Abschnitt 5.3 dargestellt, wurde dabei ein sehr großer Bereich möglicher Elementverteilungen innerhalb der aufgetragenen Schichten anhand weniger Stützstellen untersucht. Als nachteilig erweist sich dabei vor allem die mangelhafte Probenpräparation (Schleifen ohne anschließendes Polieren) in Vorbereitung der EDX-Referenzanalysen. Die Folge ist eine starke Streuung der EDX-Messwerte, die teilweise die exakte Bestimmung der Konzentrationsverhältnisse und eine Bewertung der LIPS-Signalstärken erschwert.

Für eine Anwendung der LIPS-Methode zur Bestimmung des Aufmischungsgrades in der industriellen Fertigung ist es deshalb notwendig, die Kalibrierung des Verfahrens mit größtmöglicher Exaktheit durchzuführen. Hierzu gehört unter anderem die sorgfältige Präparation der mittels einer Referenzanalytik zu untersuchenden Oberflächen. Die Elementverteilungen in den zur Kalibrierung eingesetzten Proben sollten den später zu analysierenden Konzentrationsbereich abdecken. Ein weiteres Gütekriterium der LIPS-Analytik ist das Auflösungsvermögen des verwendeten Spektrometers, sofern nicht auf einfachere Monochromatoren zurückgegriffen wird. Ist das Auflösungsvermögen zu gering oder ist der Durchlassbereich eines Bandpassfilters zu groß, besteht die Gefahr, dass bei der Bestimmung der Linienintensität Überlagerungen durch weitere Emissionslinien unentdeckt bleiben und so das Messergebnis verfälschen. Die Auswahl geeigneter Emissionslinien und Monochromatoren wirkt diesen Effekten entgegen.

Das analytische Auflösungsvermögen der LIPS-Messtechnik, die zur Durchführung der Online-Versuche verwendet wurde, entspricht für das untersuchte Werkstoffsystem bereits weitestgehend den Anforderungen der LPA-Anwender. So können im technisch relevanten Bereich des Eisengehalts von weniger als 10 % in der Schicht Konzentrationsunterschiede von ca. 2,5 % mit wenigen Messwerten, d.h. hier in Zeitintervallen von wenigen Sekunden, mit hoher Wahrscheinlichkeit nachgewiesen werden. Probleme im Online-Regime ergeben sich teilweise durch die geringe Aufnahmetaktfrequenz der LIPS-Messwerte. Letztere ist im Rahmen der Realisierung einer LIPS-basierten Online-Prozesskontrolle für die beim LPA üblichen Vorschubgeschwindigkeiten von 400 mm/min auf Werte größer 10 Hz zu steigern. Mit hohen Taktfrequenzen lassen sich schnelle Änderungen des Aufmischungsgrades erfassen, auf die dann durch eine Prozessregelung in geeigneter Weise reagiert werden kann. So ist es während der Online-Versuche mit der verwendeten Messtechnik nicht gelungen, beim Überstreichen des Substratrandes eines Probewerkstücks Änderungen des Aufmischungsgrades online zu detektieren. Einerseits kommt es am Rand des Werkstücks durch verminderten Wärmeabfluss in das Werkstückinnere zum Wärmestau. Andererseits ändern sich die Bedingungen für die Schmelzbadkonvektion. Dies lässt Unterschiede in der Substrataufmischung erwarten. Mit der systembedingten LIPS-Aufnahmetaktfrequenz konnte bei den voreingestellten Vorschubgeschwindigkeiten keine ausreichende Anzahl von Spektren generiert werden.

Wie in Abschnitt 5.4 erläutert, ist für die statistisch abgesicherte Unterscheidung kleiner Signalunterschiede (hier: kleiner Konzentrationsunterschiede) eine Mindestanzahl von Messwerten notwendig.

Die Realisierung einer LIPS-basierten Online-Prozesskontrolle erfordert also die Optimierung und Anpassung des Messsystems an die durch die jeweilige analytische Aufgabenstellung vorgegebenen Anforderungen (Abschnitt 7.3).

Der für die Online-Messungen eingesetzte experimentelle Aufbau eignet sich in Verbindung mit einer zu ergänzenden Online Datenverarbeitung für die Überwachung des Aufmischungsgrades bei Beschichtungsprozessen, in denen keine schnellen oder kurzzeitigen Änderungen des Aufmischungsgrades zu erwarten sind. Eine während der Versuche aufgetretene Prozessstörung in der Bearbeitungsoptik konnte durch die online aufgezeichneten LIPS-Messwerte nachgewiesen werden. In Abschnitt 7.3 werden Möglichkeiten zur Steigerung der analytischen Leistungsfähigkeit der LIPS-Methode erläutert.

Ein Kriterium bei der Beurteilung der Einsatzmöglichkeiten der LIPS-Methode zur Analyse des Aufmischungsgrades in LPA-Beschichtungen sind die anfallenden Systemkosten. In Abhängigkeit von der jeweiligen Anwendung des LPA-Verfahrens sind zunächst die Anforderungen an die Qualität der Beschichtung hinsichtlich der vorliegenden Aufmischung abzuklären und beispielsweise das Einsparpotential durch die Vermeidung von Ausschuss zu ermitteln. Die Investitionskosten richten sich unter anderem nach der Anzahl der simultan zu detektierenden Emissionslinien und der Flexibilität des Systems bei der Linienauswahl.

Durch den Einsatz eines intensivierten Kamerasystems in Verbindung mit einem Echelle-Spektrometer ermöglicht die im Rahmen der vorliegenden Arbeit verwendete Konfiguration eines LIPS-Messsystems größte Freiheit bei der Wahl der betrachteten Emissionslinien. Als nachteilig kann sich unter Umständen eine für die Anwendung zu geringe Dynamik des Systems, d.h. zu geringe Taktfrequenz bei der Messwertgenerierung erweisen. Die Systemkosten setzen sich wie folgt zusammen (Angaben Fa. LTB Berlin):

• Puls laser mit Faserkopplung	ca.	18000,-€
• Lichtleitfaser	ca.	500 - 1000,-€
• Online-Messkopf	ca.	4000,-€
• Spektrometer incl. ICCD	ca.	55000,-€
• Rechner u. Software	ca.	2500,-€

Der Einsatz eines entsprechenden Systems ist aufgrund der hohen Kosten für das Spektrometer und die ICCD-Kameraeinheit vornehmlich in den Bereichen angebracht, in denen eine Vielzahl von Messbedingungen und Werkstoffsystemen zu untersuchen sind. Dies ist beispielsweise in der industriellen Forschung und Entwicklung der Fall. So können mit Hilfe eines spektrometerbasierten Systems günstigere Verfahrensvarianten für ihren Einsatz in speziellen Anwendungen qualifiziert werden.

Für eine Anwendung der LIPS-Methode in der industriellen Fertigung empfiehlt sich hingegen oftmals der Einsatz von Bandpassfiltern bzw. Monochromatoren in Verbindung mit Photomultipliern. Diese Systemkonfiguration stellt eine kostengünstige Alternative zur Verwendung intensivierter Kamerasysteme dar. Die Kosten für das Detektorsystem belaufen sich dabei auf:

• Filter (je Linie)	ca.	1000,-€
• Alternativ zu Filter Monochromator	ca.	1500,-€
• Photomultiplier	ca.	1500,-€
• A/D-Karte Acquiris	ca.	8000,-€

Durch Verwendung eines Monochromators anstatt der Filter bleibt das System bezüglich der Linienwahl flexibel. In Summe betragen die Systemkosten für eine Online-LIPS-Prozesskontrolle nach heutigem Stand ca. 36000,-€. Im Vergleich zu den LPA-Anlagenkosten von rund 700000,-€ inklusive Arbeitslaser erscheint eine entsprechende Investition gerechtfertigt, besonders im Hinblick auf die Möglichkeit, eine gleich bleibend hohe Qualität der Auftragsschichten sicherzustellen. In den nächsten Jahren ist von weiter sinkenden Preisen für Pulslasersysteme und Photomultiplier auszugehen.

Dem Anwender liegen in der Regel keine Kenntnisse über zu erwartende Intensitäten diskreter Übergänge und die optische Dichte des durch den Pulslaser generierten Plasmas vor, so dass die spektroskopischen Parameter im Vorfeld experimentell ermittelt werden müssen. Trotz der Möglichkeit bei Verwendung von Monochromatoren die Emissionslinien frei zu wählen, scheint für die Qualifikation des Messsystems bzw. für die Suche nach geeigneten Emissionslinien mit vertretbarem Aufwand lediglich ein spektrometerbasiertes Detektorsystem geeignet zu sein. Vorteilhaft ist hierbei die simultane Erfassung eines relativ großen Spektralbereiches. Innerhalb dieses Bereiches können mehrere Linienpaarungen auf ihre Eignung hin überprüft werden, ohne dass hierfür weitere Messungen erforderlich sind.

7.2 Einsatz von LIPS zur Qualitätskontrolle LPA-beschichteter Bauteile

Neben einer Online-Prozesskontrolle während des LPA-Prozesses lassen sich Verfahrensvarianten zur Inline- bzw. Offline-Qualitätskontrolle LPA-beschichteter Bauteile mittels LIPS ableiten. Dabei ist der Zusammenhang zwischen vorliegender Aufmischung und generiertem Messsignal stets im Vorfeld der Vermessung unbekannter Proben in Form von Kalibrierkurven zu ermitteln. Die prinzipielle Vorgehensweise unter Verwendung von Referenzproben wurde in Abschnitt 2.1.3 beschrieben. Die Flexibilität der Methode hinsichtlich der verwendeten Materialien und der Prozessbedingungen richtet sich vor allem nach dem jeweils eingesetzten Detektorsystem (Abschnitt 7.1).

- Offline

Für hochgenaue Messungen von Spurenelementen oder kleinsten Konzentrationsunterschieden empfiehlt sich die vorherige Präparation der zu untersuchenden Oberfläche. Je nach Bearbeitungszustand des Werkstücks bleibt der Aufwand hierfür aber unter Umständen gering. Der Aufbau der LIPS-Messeinrichtung richtet sich im Falle von Offline-Messungen u. a. nach der Größe der zu untersuchenden Bauteile, den sich aus der analytischen Aufgabenstellung ergebenden Anforderungen (z.B. Schutzgasatmosphäre) und der Möglichkeit zur Probennahme am Werkstück. Im Falle der Untersuchung präparierter Proben kann auf eine LIPS-Konfiguration ähnlich der in Abschnitt 4.1 beschriebenen zurückgegriffen werden. Hierbei sind auch Messungen unter Schutzgasatmosphäre oder im Vakuum möglich, wobei die Strahlführung des PulsLasers sowohl frei als auch über eine Lichtleitfaser erfolgen kann. Ist hingegen der Aufwand für eine Probennahme am Werkstück zu groß, empfiehlt sich die Konstruktion eines Messkopfes ähnlich der Anordnung der Online-Versuche (Abschnitt 4.2). Der Messkopf ist dann im Offline-Betrieb auf die zu analysierende Oberfläche aufzusetzen bzw. mit definierter Vorschubgeschwindigkeit über diese zu bewegen. Der Abstand zwischen Strahlfokus des MessLasers und der Oberfläche muss dabei konstant gehalten werden. Eine Einsatzmöglichkeit der Offline-Prozesskontrolle mittels LIPS an LPA-beschichteten Oberflächen ergibt sich beispielsweise bei der Innenbeschichtung von Castorbehältern. Dabei sind bereits

kleinste Änderungen des Aufmischungsgrades relevant für die Einhaltung der Sicherheitsbestimmungen bezüglich des Korrosionsschutzes dieser Behältnisse.

- Inline

Unter Inline-Prozesskontrolle ist im Weiteren die Elementanalyse noch innerhalb der Prozesskette zur Herstellung des Bauteils, jedoch nach Beendigung des Beschichtungsprozesses zu verstehen. Beschichtete Bauteile werden im Rahmen der Nachbearbeitung in der Regel überfräst, um definierte Eigenschaften hinsichtlich Oberflächenbeschaffenheit und Bauteilgeometrie einzustellen. Mittels LIPS können Bauteile mit zu hohen oder zu niedrigen Aufmischungsgraden schnell und noch vor den nachfolgenden Bearbeitungsschritten identifiziert werden, ohne dass dazu eine Probenpräparation notwendig ist. So kann beim Aufbau dreidimensionaler Strukturen durch eine LIPS-Analyse der ersten Lage festgestellt werden, ob eine ausreichende schmelzmetallurgische Anbindung zwischen aufgetragener Schicht und Substratwerkstoff vorliegt. Liegt der ermittelte Aufmischungsgrad nicht innerhalb eines tolerablen Bereichs, wird das Bauteil noch vor der Weiterverarbeitung ausgesondert und ggf. einem Recyclingprozess zugeführt. Die LIPS-Analyse kann kontinuierlich durchgeführt werden, so dass eine gleichbleibend hohe Qualität der Beschichtung hinsichtlich der vorliegenden Aufmischung sichergestellt und Ausschuss vermieden werden kann. Die Vorteile einer LIPS-basierten (Inline-) Qualitätskontrolle gegenüber konventionellen Verfahren zur Ermittlung des Aufmischungsgrades sind:

- Schnelle In-situ-Analyse
- Entfallende Probenpräparation
- Keine Unterbrechung der Prozesskette
- Möglichkeit zur kontinuierlichen Überwachung
- Mögliche Prozessregelung

Mit dem Einsatz der LIPS-Methode zur Inline-Qualitätskontrolle ist durch obige Eigenschaften des Verfahrens ein erhebliches Einsparpotential gegeben.

- Online

In Abschnitt 4.2 wurde ein Messkopf vorgestellt, der LIPS-Messungen noch während des LPA-Prozesses ermöglicht. Die optischen Elemente werden dabei an eine Koaxialdüse angeflanscht. Die Online-Fähigkeit der Methode wird lediglich durch einen Mindestabstand des Messpunktes von der Prozesszone und die Zeiten, die zur elektronischen Datenverarbeitung benötigt werden, beschränkt. Letztere dürften bei den verfahrensrelevanten Vorschubgeschwindigkeiten des LPA kaum ins Gewicht fallen, und lassen sich bei Realisierung einer Online-Prozesskontrolle auf ein Minimum reduzieren. Von besonderer Bedeutung für Messungen im Online-Regime ist neben der Integration der Messtechnik in die Anlage der Strahlungstransport, d.h. die Zuführung des Pulslasers zum Ort der Messung und die Übertragung der Plasmaemissionen zum dispersiven Element bzw. Detektor. Hier eignen sich Lichtleitfasern, die einen problemlosen Zugang zur LPA-Anlage ermöglichen. Voraussetzung ist die Verwendung einer mittels Lichtleitfasern übertragbaren Laserwellenlänge bzw. eines übertragbaren Spektralbereiches des Emissionsspektrums. Während des LPA-Prozesses besteht die Gefahr, dass optische Komponenten, z.B. durch Ablagerungen des pulverförmigen Zusatzwerkstoffes, verschmutzt werden. Auf Seiten der Strahlführung des Pulslasers können diese Verunreinigungen zudem zu Einbränden und zur Beschädigung der optischen Elemente führen. Für eine Übertragung der Strahlung ist also eine konstruktiv aufwendige Kapselung der Strahlengänge oder die Übertragung mittels Lichtleiter notwendig. Mit einer Kapselung der Strahlengänge wäre zudem die Zugänglichkeit am Bearbeitungskopf stärker beschränkt. Die Ein- und Austrittsöffnungen für die Strahlung am Messkopf können im einfachsten Falle durch Gasströme vor eintretendem Pulveraerosol geschützt werden (Abschnitt 4.2). Unter Verwendung spezieller und für die zu übertragende Strahlung transparenter Materialien, ist eine Kapselung des Messkopfes besonders empfehlenswert. Im Online-Einsatz sollte das LIPS-Messsystem eine möglichst hohe Aufnahmetaktfrequenz ermöglichen. Neben der Repetitionsrate des Pulslasers ist die Taktfrequenz insbesondere von der Dynamik des Detektors abhängig. Für Anwendungen in der industriellen Massenproduktion empfiehlt sich deshalb die Verwendung von einfachen Monochromatoren in Verbindung mit Photomultipliern zur Separierung und Detektion des betrachteten Strahlungsanteils im Emissionsspektrum. Hierdurch können hohe Taktfrequenzen während der LIPS-Messung realisiert werden, bei

gleichzeitiger wenn auch eingeschränkter Flexibilität bezüglich der Linienauswahl (Abschnitt 7.3).

7.3 Steigerung der analytischen Leistungsfähigkeit der LIPS-Methode

Für die Realisierung einer Online-Prozesskontrolle des Aufmischungsgrades von LPA-Beschichtungen mittels LIPS ist die Aufnahmetaktfrequenz der Messwerte, im Vergleich zu der im Rahmen der vorliegenden Arbeit verwirklichten Konfiguration, deutlich zu steigern. Bei den prozesstypischen Vorschubgeschwindigkeiten sind dann beispielsweise lokal begrenzte oder schnelle Änderungen des Aufmischungsgrades erfassbar. Des Weiteren können mehr Messwerte einer statistischen Datenanalyse zugeführt werden.

Köhler et al. [76] beschreiben ein Ausführungsbeispiel einer Vorrichtung zur Überwachung von Laser-Schweißvorgängen, die in der dargestellten Konfiguration auch für die Beobachtung pulslaserinduzierter Plasmen geeignet ist. Der Vorteil einer solchen Anordnung ist, neben den im Vergleich zu intensivierten Kamerasystemen geringen Investitionskosten, die quasikontinuierliche Messwerterfassung. Es handelt sich um einen Aufbau zur simultanen Detektion zweier Emissionslinien, wie er im einfachsten Fall auch zur Überwachung des Aufmischungsgrades in LPA-Beschichtungen zu realisieren wäre. Die Plasmaemissionen werden durch einen Doppel-Lichtwellenleiter auf zwei Bandpassfilter mit unterschiedlichen Schwerpunktwellenlängen geführt. Die Filtermaterialien sind hinsichtlich ihrer charakteristischen Transmissionsbereiche so zu wählen, dass lediglich die mit den zwei zu beobachtenden elektronischen Übergängen korrespondierenden Spektrallinien zum Detektor übertragen werden. Die Strahlung beider Übergänge wird jeweils durch einen Photomultiplier verstärkt, in ein elektrisches Signal umgesetzt und digitalisiert. Ein Tiefpassfilter sorgt im beschriebenen Aufbau [76] für eine zeitliche Mittelung des Signals, um die durch Plasmafluktuationen entstehenden hochfrequenten Strahlungsanteile unterdrücken und Stellmaßnahmen ableiten zu können. Die zeitlich gemittelten Messsignale der beiden Emissionslinien bilden wiederum die Eingangsgrößen eines Vergleichers, der dann das Signalverhältnis von Analyt zu Hauptkomponente bildet (Abschnitt 5.1). Der Ausgangsanschluss des Vergleichers kann mit einem Schwellwertgeber verbunden werden. Verlassen das Messsignal und somit der Aufmischungsgrad einen im Vorfeld ermittelten Toleranzbereich, kann über eine implementierte Steuerung auf die Prozessparameter in geeigneter Weise Einfluss genommen werden.

Mit einer solchen Systemkonfiguration in Verbindung mit einem Puls laser entsprechend hoher Repetitionsrate können Taktfrequenzen erreicht werden, die den Anforderungen des LPA-Prozesses an eine Online-Prozesskontrolle genügen. Zur Zeit sind kommerzielle Lasersysteme mit Repetitionsraten von 50 bis 100 Hz bei Pulsenergien von ca. 30 - 50 mJ verfügbar. Bei der Verwendung von Filtern ist für jedes betrachtete Werkstoffsystem ein entsprechender Filtersatz bereitzustellen. Ersetzt man die Filter durch einfache und kostengünstige Monochromatoren, so können die untersuchten Wellenlängen frei gewählt und an der Apparatur eingestellt werden.

Das Verhältnis von Linienstrahlung zu Untergrundstrahlung ist für Anwendungen der laserinduzierten Plasmaemissionsspektroskopie von entscheidender Bedeutung. Eine Erhöhung des Signal-Rausch-Verhältnisses führt zu einer Steigerung der analytischen Leistungsfähigkeit der Methode, da zum einen die Anzahl der verwendbaren Spektrallinien zunimmt, zum anderen Einflüsse der Messwertstreuung minimiert werden. So beschreibt Sattmann [10] den Einfluss der Formung des Messlaserpulses. Dabei werden Einfachpulse mit Doppelpulsen der gleichen Gesamtenergie verglichen. Gegenüber Einfachpulsen können mit Mehrfachpulsen, insbesondere Doppelpulsen (Pulsabstand 2 - 6 μs), höhere Materialabtragsraten und höhere Linienintensitäten erreicht werden. Durch die in Folge des ersten Laserpulses geänderten Bedingungen in der Umgebungsatmosphäre der Messposition, vor allem durch die Reduktion der Teilchendichte, wird die Plasmaexpansion bzw. der Materialabtrag während des zweiten Pulses begünstigt. Durch eine verringerte Spitzenintensität der Einzelpulse werden Abschirmungseffekte durch eine Plasmazündung im Umgebungsgas reduziert. In dem für LIPS-Analysen typischerweise verwendeten Zeitbereich von 1 - 3 μs nach Ende des letzten Pulses zeigen sich im Falle von Doppelpulsen höher Linienintensitäten [23]. Dies stimmt mit den durch Sattmann ermittelten Plasmametern und deren zeitlichen Verläufen überein. Der zeitliche Abstand von Doppelpulsen im Bereich weniger Mikrosekunden hat bei den während des LPA-Prozesses realisierten Vorschubgeschwindigkeiten einen vernachlässigbaren Einfluss auf die Position des LIPS-Messpunktes auf der Probe. Wie in Abschnitt 5.4 dargelegt wurde, kann es durch die Oxidation an der Oberfläche beschichteter Bauteile zu einer Beeinflussung des Messergebnisses kommen. Des Weiteren kommt es in Abhängigkeit von den Prozessparametern teilweise zur Bildung von Clustern des pulverförmigen Zusatzwerkstoffes, die sich infolge einer schnellen Erstarrung des

Schmelzbades an der Oberfläche der Beschichtung ablagern können. Durch eine Vergrößerung der Ablationstiefe kann solchen Einflüssen entgegengewirkt werden. Eine stärkere Fokussierung des Laserpulses auf der Probenoberfläche hat eine Erhöhung der aufgebracht Leistungsdichte und der ablatierten Materialmenge zur Folge. Das aus dem sich ausbildenden Krater verdampfte Material unterliegt weniger stark den beschriebenen Oberflächeneffekten und ist in seiner chemischen Zusammensetzung charakteristisch für den inneren Aufbau der Schicht. Die geringeren LIPS-Signalschwankungen im Falle der hier durchgeführten Offline-Versuche lassen sich auf die im Vergleich zum Online-Regime größere Eindringtiefe von ca. 10 μm zurückführen. Mit einer stärkeren Fokussierung des Messlasers ist in der Regel eine Abnahme der Tiefenschärfe der verwendeten Optik verbunden. Oberflächenunebenheiten oder eine Dejustage des Werkstückes bewirken daher eine stärkere Defokussierung des PulsLasers. Der Einfluss der Fokuslage bezüglich der Probenoberfläche wird beispielsweise in [10], [77] beschrieben. Sattmann [10] gibt hierzu für Einzelpulse einen optimalen Wert an, bei dem der Fokus des Messlasers innerhalb der Probe liegt.

Bei gleichbleibendem Fokusedurchmesser und konstanter Fokuslage führt eine Erhöhung der Pulsenergie ebenfalls zu größeren Leistungsdichten auf dem Target. Dem sind aber durch das verwendete Lasersystem und durch die Übertragung des Pulses über eine Lichtleitfaser technische Grenzen gesetzt. Eine Steigerung der Laserleistungsdichte über einen kritischen Wert hinaus kann zudem zur Ausbildung einer LSD-Welle (Abschnitt 2.1.1) führen. Die Folgen sind eine explosionsartige Entfernung der absorbierenden Schicht in Richtung der einfallenden Laserstrahlung in das Umgebungsgas hinein, eine weitgehende Abschirmung des Materialdampfes und eine geringere Energieeinkopplung in das Target. In der Praxis ist ein optimaler Parametersatz für die jeweilige Anwendung meist im Vorfeld experimentell zu ermitteln.

Im Rahmen einer Offline-Qualitätskontrolle LPA-beschichteter Werkstücke kann die LIPS-Analyse auch unter Vakuum oder Schutzgasatmosphäre durchgeführt werden. Dies bietet sich besonders im Falle höchster Genauigkeitsanforderungen und einer möglichen Probennahme an. Durch eine Evakuierung der Probenumgebung oder die Verwendung einer Schutzgasatmosphäre können LIPS-Analysen auch im ultravioletten Spektralbereich durchgeführt werden. Auf diese Weise können Elemente analysiert werden, deren Emissionslinien in diesem Wellenlängenbereich

zu finden sind und unter Normalatmosphäre durch Molekülabsorption reabsorbiert würden. Messungen unter Vakuumbedingungen oder unter Schutzgasatmosphäre stellen erhöhte Anforderungen an die Gerätetechnik, insbesondere an die verwendeten optischen Komponenten [23].

Durch eine Optimierung der Umgebungsbedingungen können teilweise erhebliche Verbesserungen hinsichtlich der gemessenen Linienintensitäten und Nachweisgrenzen erreicht werden [23], [78].

Durch die Verwendung ultrakurzer Laserpulse im ps- bzw. fs-Bereich lassen sich in Abhängigkeit von den experimentellen Randbedingungen und Anforderungen an eine LIPS-Analyse Verbesserungen hinsichtlich der Präzision und Reproduzierbarkeit erreichen. Durch eine extrem kurze Pulsdauer wechselwirkt die Laserstrahlung praktisch nicht mit der sich ausbildenden Dampfphase bzw. dem Plasma. Das Plasmavolumen wird nicht durch inverse Bremsstrahlung beheizt. Plasmatemperatur und Linienemissionen klingen im Vergleich zu ns-Pulsplasmen schneller ab. Unter Umständen muss die Integration des Messsignals hierdurch nicht auf ein definiertes Zeitfenster nach Pulsende beschränkt bleiben. Damit sind einfachere Detektorsysteme einsetzbar. Durch hohe Spitzenintensitäten im fs-Regime kommt es zu einer instantanen Überführung des Probenmaterials in den Dampf- bzw. Plasmazustand, wodurch Fraktionierungseffekte in der Regel vermieden werden können [79]. Die Ablation des Probenmaterials erfolgt präziser. Eine thermische Beeinflussung der angrenzenden Bereiche kann minimiert werden.

Untersuchungen zum Einsatz von fs-Lasern im Rahmen von LIPS-Analysen werden unter anderem in [80], [81], [82], [83] beschrieben.

Ein weiterer Einflussfaktor auf die Effizienz der Materialablation ist die Wellenlänge des verwendeten Pulslasers. Bei der Verwendung von IR- bzw. NIR-Wellenlängen mit ns-Pulsbreiten zur Plasmaanregung kommt es zur Absorption des Laserpulses vor allem durch inverse Bremsstrahlung. Durch die thermische Einkopplung der Laserenergie können unterhalb einer gewissen Schwellenergie Fraktionierungseffekte auftreten [17], [58], [80]. Dagegen erfolgt im UV/VIS-Bereich eine Absorption bevorzugt durch Photoionisation angeregter Zustände. In der Regel sind der Masseabtrag und die Elektronendichten der angeregten Plasmen bei der Ablation durch UV-Laser höher [84], [85]. Die Anpassung der Laserwellenlänge an

eine Absorptionswellenlänge des Analyten kann zu bevorzugter Absorption, einer Senkung des Schwellwertes zur Plasmazündung und zu erhöhtem Masseabtrag führen [16]. Die optische Eindringtiefe nimmt mit größer werdender Wellenlänge zu. Im Falle eintretender Volumenabsorption kommt es unter Umständen zu einer Abnahme des Masseabtrags je Puls.

8 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde das Verfahren der Laserinduzierten Plasmaspektroskopie (LIPS) hinsichtlich seiner Eignung zur Bestimmung des Aufmischungsgrades in LPA-Beschichtungen untersucht. Hierzu wurden in umfangreichen Versuchsreihen LPA-Schichten unterschiedlichen Aufmischungsgrades analysiert und Zusammenhänge zwischen Aufmischungsgrad und LIPS-Messsignal anhand eines Beispielwerkstoffsystems herausgearbeitet.

Es wurde ein unlegierter Baustahl (S235JR) als Substratmaterial verwendet. Als Zusatzwerkstoff diente Stellite 21, der als fest haftende Schicht auf das Grundmaterial aufgetragen wurde. Während des Beschichtungsprozesses kommt es zur Aufmischung des eisenbasierten Grundmaterials in die kobaltbasierte Schicht. Zur LIPS-Analyse wurde jeweils das Verhältnis zweier geeigneter Emissionslinien gebildet, wobei die Intensität einer Eisenlinie auf die einer Kobalt-Linie bezogen wurde.

Innerhalb der Offline-Versuchsreihe wurde der Aufmischungsgrad in weiten Grenzen variiert und mittels EDX-Referenzanalytik bestimmt. Es konnte nachgewiesen werden, dass es unter den realisierten experimentellen Bedingungen zu einer homogenen Durchmischung der aufgetragenen Schicht mit Substratmaterial kommt. Der innerhalb der Schicht vorliegende Aufmischungsgrad korreliert mit dem detektierten Emissionslinienverhältnis und wird durch dieses wiedergegeben. Dabei zeigt sich in guter Näherung ein linearer Zusammenhang zwischen der Eisenkonzentration in der Schicht und dem gemessenen LIPS-Signal. Die Abhängigkeit wurde in Form von Kalibrierkurven grafisch dargestellt, die bei einer späteren Anwendung der LIPS-Methode die Grundlage für die Vermessung von Proben mit unbekanntem Aufmischungsgrad darstellen. Die für die Referenzanalyse im Offline-Regime nur mittels Schliff präparierten Beschichtungsproben führten zu starken EDX-Signalschwankungen. Hierdurch waren lediglich größere Konzentrationsunterschiede mittels EDX sicher nachzuweisen. Eine Beurteilung des Auflösungsvermögens der LIPS-Messvorrichtung auf der Basis der Offline-Messwerte ist somit nur eingeschränkt möglich. Für eine Kalibrierung der LIPS-Methode besteht an dieser Stelle Optimierungsbedarf. Trotzdem wurde die Prinzipialtauglichkeit einer LIPS-basierten

Detektion des Aufmischungsgrades in LPA-Beschichtungen für das betrachtete Werkstoffsystem im Offline-Regime nachgewiesen.

Mit der Online-Versuchsreihe konnte eine Möglichkeit aufgezeigt werden, mittels LIPS den vorliegenden Aufmischungsgrad in LPA-Beschichtungen noch während des Bearbeitungsprozesses bestimmen zu können. Konzentrationsänderungen des Analyten (hier Eisen) von wenigen Prozent konnten auf der Basis des LIPS-Messsignals detektiert werden. Im Verlauf der Online-Experimente kam es zu einer nicht beabsichtigten Prozessstörung, die eine Änderung der Aufmischungsverhältnisse während des Beschichtens verursachte. Die Störung konnte weder durch nachträgliche augenscheinliche Begutachtung der Schichten, noch durch die an der LPA-Anlage integrierte Messtechnik registriert werden. Die dadurch hervorgerufene Änderung der Konzentrationsverhältnisse innerhalb der Schichten wurde jedoch durch das LIPS-Signal online nachgewiesen. Die Versuche stellen somit einen Präzedenzfall für die Eignung der Methode zur Qualitätssicherung von LPA-Beschichtungen dar.

Wird eine während des Beschichtens gewährleistete Schutzgasatmosphäre nicht bis zur deutlichen Abkühlung des Werkstückes aufrechterhalten, so sind bei der Untersuchung nichtpräparierter Oberflächen Effekte durch die sich ausbildenden Oxidschichten zu berücksichtigen. Diesen Einflüssen kann entgegengewirkt werden, indem die LIPS-Messung online unmittelbar hinter der Prozesszone durchgeführt wird. Der örtliche und zeitliche Abstand zum Beschichtungsvorgang bleibt somit gering. Die Ablationstiefe sollte zudem größer als die Dicke möglicher Oxidschichten von einigen hundert Nanometern sein.

Die experimentellen Daten beider Versuchsreihen bestätigen die Vermutung, dass innerhalb der Beschichtungen aufgrund der auftretenden Konvektionsströmungen (Marangoni-Effekt) eine näherungsweise homogene Elementverteilung vorliegt. Die Schmelzbadkonvektion hat einen nicht zu vernachlässigenden Einfluss auf die Beschaffenheit der aufgetragenen Schichten. Ausgewählte Parametersätze, mit denen die Proben der Offline-Versuchsreihe hergestellt wurden, bildeten die Eingangsgrößen für Simulationsrechnungen. Hierfür wurde die Software LAVA verwendet. Durch einen Abgleich der experimentellen Befunde mit den Ergebnissen der Simulation konnten Maßnahmen zur Verbesserung des zugrundeliegenden Modells hinsichtlich einer Berücksichtigung des durch die Konvektionsströmung verursachten Wärmetransports zu den Randbereichen der Beschichtung vorgeschlagen werden.

Das prinzipielle Vorgehen der LIPS-Untersuchungen lässt sich auf andere Werkstoffsysteme übertragen, sofern sich die Elementverteilungen in Grund- und Zusatzwerkstoff in mindestens einer ihrer Komponenten unterscheiden.

Die Online-LIPS-Analyse in Verbindung mit einer entsprechenden Datenverarbeitung macht den Aufmischungsgrad einer Regelung zugänglich. Aus einer in einem Prozessrechner hinterlegten und unter identischen Messbedingungen aufgenommenen Kalibrierkurve lassen sich Rückschlüsse auf den zu erwartenden Analytgehalt in der Beschichtung ziehen.

Neben der Prozessüberwachung kann durch eine Prozessregelung eine gleich bleibend hohe Qualität der Beschichtung hinsichtlich der Materialaufmischung sichergestellt werden. In Abhängigkeit von der LPA-Anwendung kann dies mit erheblichen Einsparungen verbunden sein. Der Nachbearbeitungsaufwand kann gesenkt und Ausschuss vermieden werden. Bei Schwankungen der Elementverteilung in den aufgetragenen Schichten, beispielsweise infolge von Prozessfehlern, können auf der Basis einer Online-Prozesskontrolle geeignete Stellmaßnahmen abgeleitet werden. Hierzu sind im Vorfeld die Zusammenhänge zwischen Prozessparametern und Schichtqualität für den konkreten Anwendungsfall zu ermitteln.

9 Abkürzungsverzeichnis

A		Absorptionsgrad
AES		Auger-Elektronenspektroskopie
A_{ij}	$[s^{-1}]$	Übergangskoeffizient von Energieniveau i nach j
c	$[ms^{-1}]$	Lichtgeschwindigkeit
c_p	$[Jkg^{-1}K^{-1}]$	spezifische Wärmekapazität
c_i	$[J(Km)^{-1}]$	Konzentration Element i
cw		continous wave
d	$[μm]$	Abstand reflektierender Flächen
d_c	$[m]$	charakteristische Länge
d_L	$[mm]$	Durchmesser Laserstrahl
D		lineare Dispersion
e	$[As]$	Elementarladung
E_0	$[eV]$	Energie des Grundzustandes
E_z	$[eV]$	Ionisierungsenergie
E_p	$[J]$	Pulsenergie
EDX		Energiedispersive Röntgenanalyse
f	$[m]$	Brennweite
F	$[m^2]$	bestrahlte Fläche
F_{Optik}		Parameter für optische Einflussgrößen
$GADDs$		General Area Diffraction Detection System
g_i		statistisches Gewicht Energieniveau i
$GEDOS$		Glow Discharge Optical Emission Spectrometry
h	$[Js]$	Planck'sches Wirkungsquantum
H_L		radialer Wärmeverlustfaktor
I	$[Wcm^{-2}]$	Leistungsdichte

i		Einfallswinkel
ICP		Inductively Coupled Plasma
$ICCD$		Intensified Charged Coupled Device
IR		Infrarot
j		Reflexionswinkel
k_B	[JK ⁻¹]	Boltzmann-Konstante
kfz		Kubische Flächenzentriert
krz		Kubisch Raumzentriert
l	[mm]	Plasmatiefe
$LIPS$		Laserinduzierte Plasmaspektroskopie
LPA		Laser-Pulver-Auftragschweißen
LSC		Laser Supported Combustion (-Wave)
LSD		Laser Supported Detonation (-Wave)
m		Anzahl m
m_e	[kg]	Elektronenmasse
n		Beugungsordnung
n_e	[m ⁻³]	Elektronendichte
n_e^{krit}	[m ⁻³]	kritische Elektronendichte
$n_{i,z}$	[m ⁻³]	Besetzungszahldichte Spezies z im Energieniveau i
n_k	[m ⁻³]	Anzahldichte Element k
n_z	[m ⁻³]	Gesamtpopulation Spezies z
N_D		Teilchenzahl innerhalb der Debye-Sphäre
N^*		Anzahl notwendiger Versuche
NIR		Nahes Infrarot
P	[W]	Leistung
Pe		Peclet-Zahl
r_D	[m]	Debye-Radius
r_L	[mm]	Laserstrahlradius
r_F	[mm]	Laserstrahlradius im Strahlfokus
r_s	[mm]	Radius des Schmelzbades

R		spektrales Auflösungsvermögen
REM		Rasterelektronenmikroskopie
t	[s]	Zeit
t_V	[s]	Zeit, nach der Verdampfung einsetzt
T	[K]	Temperatur
T_e	[K]	Elektronentemperatur
TEM		Transmissionselektronenmikroskopie
T_V	[K]	Verdampfungstemperatur
U		spezifische Verdampfungswärme
v	[ms ⁻¹]	Strömungsgeschwindigkeit
V	[m ³]	Volumen
XRD		X-Ray Diffraction
Z		Zustandssumme
$\Delta\mu$		Effekt
δ_{opt}	[m]	optische Eindringtiefe
δ_W	[m]	Wärmeeindringtiefe
ε	[eV]	Oberflächenenergie
ε_0	[As(Vm) ⁻¹]	Dielektrizitätskonstante
η		Aufmischungsgrad
κ	[W(Km) ⁻¹]	Wärmeleitfähigkeit
λ	[nm]	Wellenlänge
μ_s	[Nsm ⁻²]	dynamische Viskosität
ν	[s ⁻¹]	Frequenz
ρ	[kgm ⁻³]	Dichte
σ		Standardabweichung
σ_s	[Nm ⁻¹]	Oberflächenspannung
τ_p	[ns]	Laserpulslänge
τ_{xz}	[Nm ⁻²]	Scherspannung an der Oberfläche der Schmelze
χ_i	[eV]	Ionisationspotential
χ	[m ² s ⁻¹]	kinematische Viskosität

10 Anhang

A1 Elemente der Plasmadiagnostik

Im Folgenden sei von einem optisch dünnen Plasma im LTG-Zustand ausgegangen (2.1.3). Von besonderem Interesse bei der Analyse laserinduzierter Plasmen sind die Plasmatemperatur und die vorliegende Elektronendichte. Zur Bestimmung der Elektronentemperatur wird häufig ein Boltzmann – Plot angewendet.

Das Einsetzen von Gleichung (2.1-10) in (2.1-9) und Logarithmieren führt zur Beziehung:

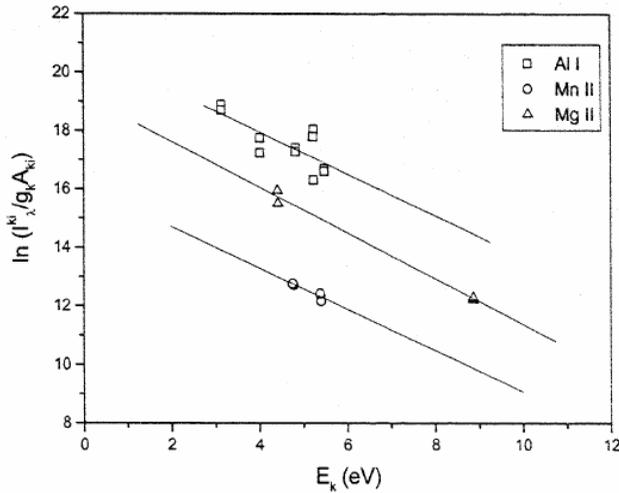
$$\ln\left(\frac{I_{ij}\lambda_{ij}}{A_{ij}g_i}\right) = \left(-\frac{1}{k_B T_e}\right) \cdot E_i + \ln\left(\frac{hcn_z l}{4\pi Z(T_e)}\right) \quad (\text{A1. 1}).$$

Der Term auf der linken Seite von Gleichung (A1.1) hängt für alle im Plasma vorkommenden Spezies linear von E_i des betrachteten Übergangs ab. Jede vermessene Linienintensität eines identifizierten Übergangs kann mit den aus Datenbanken zu entnehmenden Atomdaten als Punkt in einen Boltzmann-Plot eingetragen werden [86], [87]. Die Messpunkte unterschiedlicher Übergänge einer Spezies ergeben in dieser Darstellung eine Gerade.

Die Geraden unterschiedlicher Spezies im Boltzmann-Plot verlaufen aufgrund der LTG-Annahme zueinander parallel. Aus dem Anstieg m der Geraden lässt sich nach (A1.1) die im Plasma herrschende Elektronentemperatur wie folgt ermitteln. Es gilt:

$$T_e = -\frac{1}{k_B m} \quad (\text{A1. 2}).$$

Abbildung A1-1 zeigt beispielhaft eine Darstellung experimenteller Ergebnisse in einem Boltzmann-Plot [35]. Dabei handelt es sich um drei Spezies einer Aluminiumlegierung. Im Plasma lagen hier LTG-Bedingungen vor.



A1-1: Beispiel für Boltzmann-Plot dreier Spezies in einer Aluminiumlegierung mit linearem Fit [35], im Rahmen der experimentellen Unsicherheiten weisen alle drei Geraden die gleichen Anstiege auf (LTG-Bedingungen)

Ist die LTG-Bedingung für ein Plasma erfüllt und stehen die Ionisierungs- und Rekombinationsraten zueinander im Gleichgewicht, so wird das Verhältnis von $(z+1)$ -fach ionisierten Atomen zu z -fach ionisierten Atomen in Abhängigkeit von der Plasmatemperatur und den Ionisierungsenergien der Gasatome durch die Saha-Gleichung (A1.3) bestimmt [13], [24], [29]:

$$\frac{n_e n_{z+1}}{n_z} = \frac{2Z_{z+1}}{Z_z} \cdot \left(\frac{2\pi m_e k_B T_e}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot e^{-\left(\frac{E_z - \Delta E_z}{k_B T_e} \right)} \quad (\text{A1.3}),$$

wobei n_e , n_z die Elektronendichte bzw. die Teilchendichte der z -fach ionisierten Atome, m_e die Elektronenmasse, Z_z die Zustandsfunktion der z -fach ionisierten

Atome, E_z die Ionisierungsenergie des z -fach ionisierten Atoms und ΔE_z die Absenkung der Ionisierungsenergie im Ionisierungsgrad z sind.

Dabei gilt die Bedingung der Quasineutralität des Plasmas

$$n_e = \sum_z z n_z \quad (\text{A1. 4})$$

und die Bedingung der Massenerhaltung

$$n = \sum_z n_z \quad (\text{A1. 5}).$$

Aus der Debye-Theorie folgt eine Beziehung für die Absenkung der Ionisierungsenergie. Die Herabsetzung der Ionisierungsenergie in Plasmen gegenüber neutralen Dampfatosphären ist darauf zurückzuführen, dass der Ionisationsprozess bereits als vollzogen angesehen werden kann, bevor sich das Elektron vollständig vom Restatom getrennt hat. Dabei muss es sich soweit vom Kern entfernt haben, dass es sich von den freien Plasmaelektronen nicht mehr unterscheidet [6], [29], [33]. Es gilt demnach:

$$\Delta E_z = \frac{ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_D} \quad (\text{A1. 6}).$$

Der Debye-Radius r_D ergibt sich zu:

$$r_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 k_B T_e}{e^2 \left(n_e + \sum_z z^2 n_z \right)}} \quad (\text{A1. 7}),$$

mit der Elementarladung e und der absoluten Dielektrizitätskonstante ϵ_0 .

Eine Analyse der Verbreiterung von Spektrallinien und die Bestimmung charakteristischer Größen der Linienbreite und -gestalt ermöglicht die Bestimmung der Elektronendichte n_e direkt aus den gemessenen Signalverläufen. Die Verbreiterung von Emissionslinien setzt sich aus folgenden Anteilen zusammen: der natürlichen Li-

nienbreite, Dopplerverbreiterung, Druckverbreiterung, Resonanzverbreiterung und Apparateverbreiterung [88].

In atmosphärischen Laserinduzierten Plasmen, wie sie für LIPS-Anwendungen typisch sind, überwiegt die Stark-Verbreiterung [10], [16], [30], [89]. Diese Verbreiterung wird bei Emissionslinien von Atomen oder einfach ionisierten nicht wasserstoffähnlichen Ionen im Wesentlichen durch die Elektronen verursacht, so dass über die Bestimmung der Linienbreite die Elektronendichte abgeschätzt werden kann. Die spektrale Breite (in Angström) einer solchen Emissionslinie ist über die Beziehung (A1.8) mit der Elektronendichte n_e verknüpft. Es gilt:

$$\Delta\lambda_{1/2} = 2W \cdot \left(\frac{n_e}{10^{16}}\right) + 3,5A \cdot \left(\frac{n_e}{10^{16}}\right)^{\frac{1}{4}} \left(1 - 0,75N_D^{-1/3}\right) \cdot W \left(\frac{n_e}{10^{16}}\right) \quad (\text{A1. 8}).$$

Die Stark-Verschiebung (in Angström) des Emissionsmaximums der Linie ergibt sich nach Gleichung (A1.9):

$$\Delta\lambda_{\text{Shift}} = 2D \cdot \left(\frac{n_e}{10^{16}}\right) \pm 2A \cdot \left(\frac{n_e}{10^{16}}\right)^{\frac{1}{4}} \left(1 - 0,75N_D^{-1/3}\right) \cdot W \left(\frac{n_e}{10^{16}}\right) \quad (\text{A1. 9}).$$

mit W , D und A als Starkkoeffizienten, N_D der Teilchenzahl innerhalb der Debyeosphäre, und der Elektronendichte n_e in cm^{-3} .

Die Starkkoeffizienten hängen nur leicht von der Elektronentemperatur ab. Für einfach ionisierte Linien muss in den Beziehungen A1.8 und A1.9 der Faktor 0,75 durch 1,2 ersetzt werden. Der erste Summand in beiden Formeln beschreibt den Einfluss der Elektronen, der zweite kann meist vernachlässigt werden und erfasst den ionischen Anteil. Das Minuszeichen in Gleichung (A1.9) gilt für wenige Linien mit negativem D/W -Verhältnis.

Das Profil der Spektrallinie ergibt sich durch Faltung des emittierten Profils (hier lediglich Stark-verbreitert) und des Apparateprofils. Beide Profile entsprechen in guter Näherung einer Lorentzfunktion [90], [91]. Ist das Apparateprofil bekannt, so kann aus dem gemessenen Linienprofil durch Dekonvolution die Stark-verbreiterte Emissionslinie bestimmt werden. Aus deren Halbwertbreite und bekannten A und W

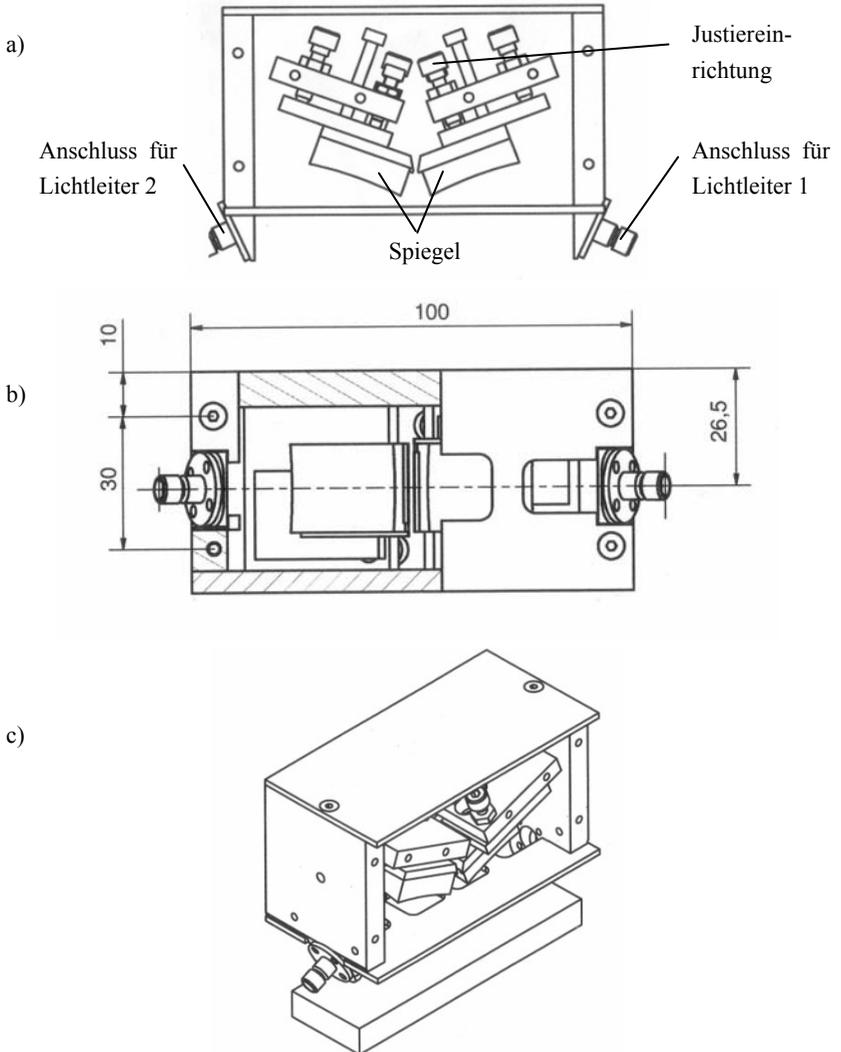
ergibt sich dann die Elektronendichte n_e . Detaillierte Beschreibungen und quantitative Zusammenhänge finden sich unter anderem in [29] und [33].

Die zur Bestimmung der Plasmaparameter und zur quantitativen Elementanalyse verwendeten Emissionslinien müssen frei von Selbstabsorption sein. Hierzu kann es durch Reabsorption von Plasmastrahlung, insbesondere von Resonanzlinien, in den kälteren äußeren Bereichen des Plasmavolumens kommen. Aufgrund des schmalen Linienprofils der Plasmaspezies in kälteren Bereichen kann es zur Selbstumkehr (Dip) im Bereich des Peakmaximums kommen. Im Rahmen der vorliegenden Untersuchungen wurde festgestellt, dass oben beschriebenes Phänomen bei den zur Auswertung herangezogenen Emissionslinien nicht vorliegt. Drogoff [81] beschreibt eine Beziehung zur Abschätzung der wellenlängenabhängigen Reabsorption in laserinduzierten Plasmen.

Zur Überprüfung von Spektrallinien einer Plasmaspezies auf Selbstabsorption kann die Beziehung (A1.10) herangezogen werden. Diese ergibt sich unter LTG-Bedingungen aus (2.1-9) und (2.1-10). Die ins Verhältnis gesetzten elektronischen Übergänge finden vom oberen Energieniveau k auf die tiefer gelegenen verschiedenen Niveaus i und j statt, wobei die Übergangswahrscheinlichkeiten A_{ki} und A_{kj} verschieden sind. Liegt keine Selbstabsorption der emittierten Strahlung vor, so muss bei näherungsweise ortsunabhängigen Elektronenbesetzungszahldichten $n_{i,z}$ gelten:

$$\frac{I_{ki}}{I_{kj}} = \frac{h\nu_{ki}A_{ki}}{h\nu_{kj}A_{kj}} \quad (\text{A1. 10}).$$

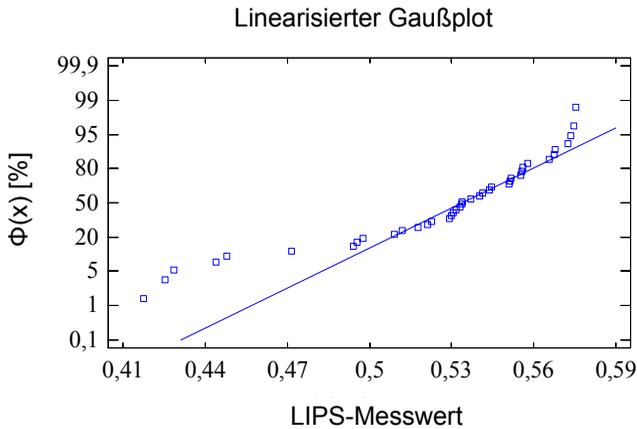
Im Falle von Selbstabsorption weicht das Verhältnis der gemessenen Intensitäten vom theoretischen Wert ab und nähert sich bei zunehmender Selbstabsorption dem Wert eins [13], [92].

A2 Abbildungen

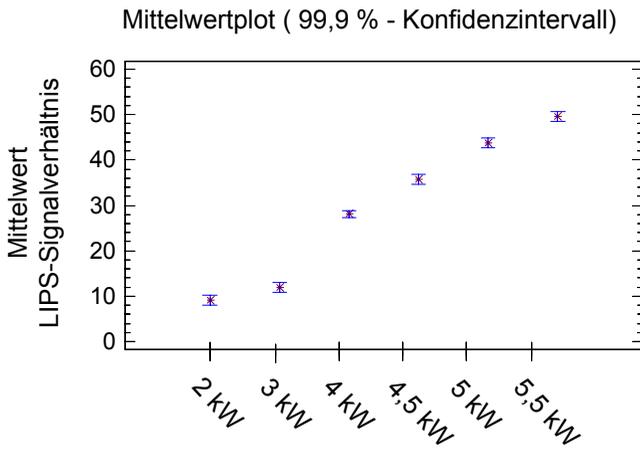
A2-1: Innerer Aufbau LIPS-Messkopf: a) Ansicht in Vorschubrichtung, b) Ansicht von unten, c) perspektivische Ansicht

2 kW	3 kW	4 kW	4,5 kW	5 kW	5,5 kW
p11_1_n1qs/ns	p11_1_n2qs/ns	p11_1_n3qs/ns	p12_1_n4qs/ns	p12_1_n5qs/ns	p12_1_n6qs/ns
p11_2_n1qs/ns	p11_2_n2qs/ns	p11_2_n3qs/ns	p12_2_n4qs/ns	p12_2_n5qs/ns	p12_2_n6qs/ns
p21_1_n1qs/ns	p21_1_n2qs/ns	p21_1_n3qs/ns	p22_1_n4qs/ns	p22_1_n5qs/ns	p22_1_n6qs/ns
p21_2_n1qs/ns	p21_2_n2qs/ns	p21_2_n3qs/ns	p22_2_n4qs/ns	p22_2_n5qs/ns	p22_2_n6qs/ns
p31_1_n1qs/ns	p31_1_n2qs/ns	p31_1_n3qs/ns	p32_1_n4qs/ns	p32_1_n5qs/ns	p32_1_n6qs/ns
p31_2_n1qs/ns	p31_2_n2qs/ns	p31_2_n3qs/ns	p32_2_n4qs/ns	p32_2_n5qs/ns	p32_2_n6qs/ns
		p40_1_n1qs/ns			
		p40_2_n1qs/ns			
		p40_1_n2qs/ns			
		p40_2_n2qs/ns			
		p40_1_n3qs/ns			
		p40_2_n3qs/ns			

A2-2: Bezeichnung der Offline-Proben und verwendete Arbeitslaserleistung



A2-3: Linearisierter Gaußplot für das LIPS-Messsignal aller Messpunkte auf dem Nahtscheitel der Probe p12_2_n5 - Keine Normalverteilung der Grundgesamtheit



A2-4: Means Plot der EDX-Signale verschiedener Probengruppen, Voraussetzungen für Vergleich der Mittelwerte nicht gegeben, Signifikanzaussagen nicht möglich

PLaser	Probe	LIPS				EDX		
		I(Fe)/I(Co)		Sigma	NV?	c(Fe)/c(Co)	Sigma	NV?
NS	QS							
2kW	p11_1_n1	0,327	0,342	0,022	ja	0,217	0,074	ja
	p11_2_n1	0,352	0,316					
	p31_1_n1	0,332	0,317					
3kW	p11_2_n2	0,337	0,334			0,238		
	p21_2_n2	0,313	0,324			0,360		
	p31_2_n2	0,361	0,388			0,270		
4kW	p11_1_n3	0,431	0,455	-	-	0,611	-	-
	p31_2_n3	0,480	0,511			0,769		

PLaser	Probe	GEDOS			ICP		
		c(Fe)/c(Co)	Sigma	NV?	I(Fe)/I(Co)	Sigma	NV?
2kW	p11_1_n1	0,198	0,050	ja	0,151	0,067	ja
	p11_2_n1	0,177			0,120		
	p31_1_n1	0,239			0,130		
3kW	p11_2_n2	0,259			0,134		
	p21_2_n2	0,292			0,197		
	p31_2_n2	0,302			0,296		
4kW	p11_1_n3	-	-	-	0,590	-	-
	p31_2_n3	0,878			0,726		

Gruppe I (keine signifikanten Signalunterschiede innerhalb einer Probengruppe!)

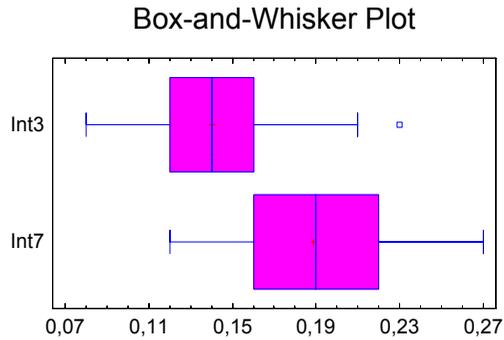
Gruppe II

NV...Normalverteilung

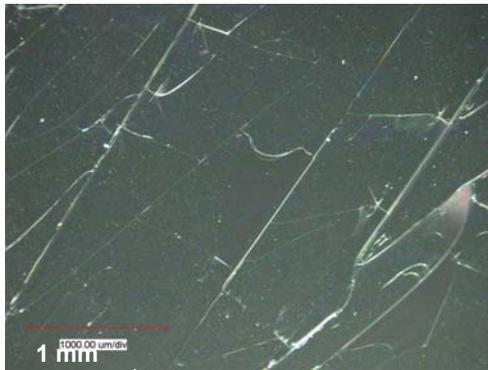
NS...Nahtscheitel

QS...Nahtquerschnitt

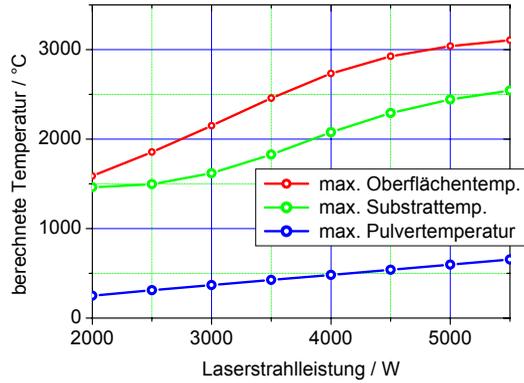
A2-5: Zusammenfassung der Messwerte und Schwankungsbreiten von LIPS- und Referenzanalysen ausgewählter Proben



A2-6: Box-and-Whisker Plot als Ergebnis des Vergleichs der Mittelwerte der LIPS-Messwertgruppen n3_1200W und n7_1600W (Online-Versuche)



A2-7: Beschädigungen der reflektierenden Schichten eines Spiegels der Bearbeitungsoptik während der Online-Versuche



A2-8: mittels LAVA für verschiedene Arbeitslaserleistungen berechnete Temperaturverhältnisse in der Prozesszone

Cu-K α -Strahlung		Co-K α -Strahlung	
Beugungswinkel 2Teta [°]		Beugungswinkel 2Teta [°]	
Ferrit (Martensit)	Austenit	Ferrit (Martensit)	Austenit
44.674	43.473	52.337	50.94
65.023	50.674	77.235	59.595
82.335	74.679	99.705	89.549
98.949	90.676	123.929	111.366
116.39	95.944	161.399	119.213
137.144	117.716		167.308

A2-9: Überblick über XRD-Peakpositionen der Phasen Austenit und Ferrit des Reineisens bei Verwendung von Cu-K α - bzw. Co-K α -Strahlung [66]

A: Elementverteilung Naht 10 (n10_150qs)

```

=====
R=NTEC      DataStation      10-150-2    20.10.2005 (09:03)
=====
                                           Eo:20.0 keV (AW:45.0 KW:30.0)

*** PUzaf Ergebnisse ***
Elem/Linie  P/U      R      F      c      c(100%)  Vertr.  _h_
Mo L-ser    34.7    1.02433 1.02385  8.16    9.15    +- 0.72
Cr K-alpha  185.3   1.04573 1.14814  24.25   27.17   +- 1.67
Fe K-alpha  22.5    1.04991 1.06454  3.33    3.73    +- 0.40
Co K-alpha  316.8   1.05188 1.03388  51.22   57.38   +- 3.61
Si K-ser    13.4    1.01744 1.00927  2.30    2.58    +- 0.21
-----
standardfrei                                89.26    100.00    [1s]

```

B: Elementverteilung Naht 29 (n29_20qs)

```

=====
R=NTEC      DataStation      29-20-2    20.10.2005 (12:38)
=====
                                           Eo:20.0 keV (AW:35.0 KW:30.0)

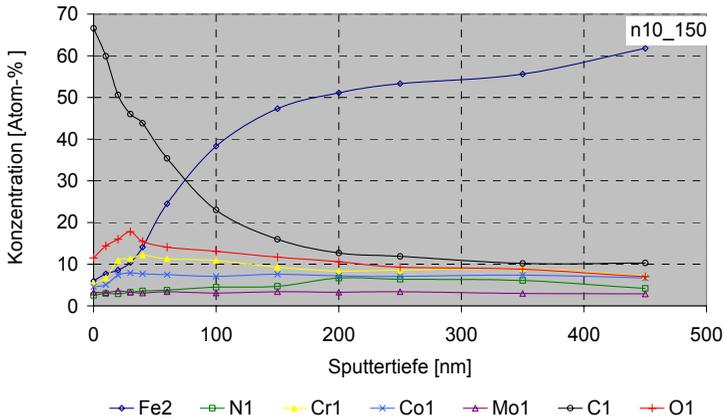
*** PUzaf Ergebnisse ***
Elem/Linie  P/U      R      F      c      c(100%)  Vertr.  _h_
Mo L-ser    24.0    1.02377 1.02715  5.55    5.46    +- 0.67
N K-ser     @      1.00000 1.00000  1.50    1.47    +- 0.18  n
Cr K-alpha  100.8   1.04469 1.30409  11.45   11.25   +- 0.76
O K-ser     @      1.00000 1.00000  0.78    0.77    +- 0.09  n
Fe K-alpha  364.2   1.04878 1.03504  54.64   53.68   +- 3.49
Co K-alpha  164.9   1.05070 1.03289  26.32   25.86   +- 1.91
Si K-ser    9.1     1.01705 1.00886  1.55    1.52    +- 0.19
-----
standardfrei                                101.79   100.00    [1s]

```

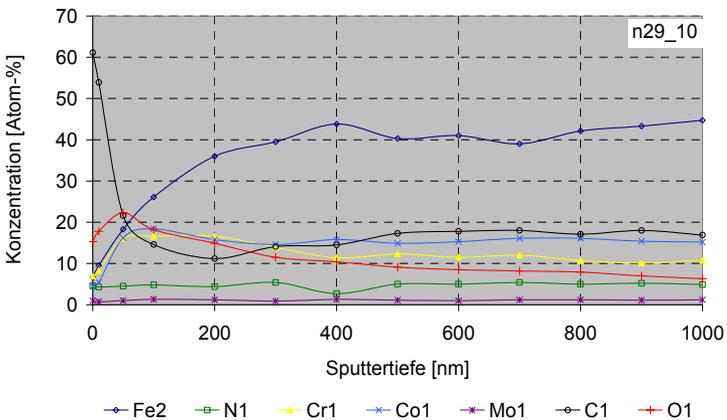
A2-10: mittels EDX bestimmte Elementverteilung auf dem Raupenquerschnitt der Nähte 10 (A) und 29 (B)

Peakbezeichnung	Peakpos. [eV]
Fe1	600
Fe2	654
Fe3	705
Co1	777
Co2	718
Co3	658

A2-11: Auger-Elektronenspektroskopie, ausgewählte Peakpositionen



A2-12: Tiefenprofil der Elementverteilung (AES), Naht 10, Messung 1, Berücksichtigung der Elemente C und N



A2-13: Tiefenprofil der Elementverteilung (AES), Naht 29, Messung 1, Berücksichtigung der Elemente C und N

A3 Methode des Vergleichs von Mittelwerten

In vorliegender Arbeit bestand die Aufgabe, LIPS-Messwertgruppen, die auf der Oberfläche verschiedener Beschichtungsproben detektiert wurden, auf signifikante Unterschiede der Signalstärken hin zu überprüfen. Im Folgenden sollen einige Aspekte des Verfahrens des Vergleichs von Mittelwerten angeführt werden, die für das Verständnis der Versuchsauswertung von Bedeutung sind. Details dieser Methode werden in weiterführender Literatur beschrieben [93] [94] [95]. Der Vergleich von Mittelwerten ist in der verwendeten Statistiksoftware Statgraphics Plus 5.0 als Standardverfahren enthalten. Die nachfolgenden Beziehungen gelten für den Vergleich von Stichproben (Messwertgruppen) gleichen Umfangs. Die Erweiterung der Vorgehensweise auf ungleiche Stichprobenumfänge führt zu etwas komplizierteren Ausdrücken wie sie beispielsweise in [94] beschrieben werden. Die Software SGP 5.0 berücksichtigt Letzteres automatisch.

Vorgegeben seien zwei Stichproben mit jeweils n Messwerten (Stichprobenumfang), sowie die zugehörigen Mittelwerte \bar{y}_i und Varianzen s_i^2 ($i = 1, 2$). Die Zahl der Messwerte beträgt insgesamt also $N = 2n$ und wird als Versuchsumfang bezeichnet. Des Weiteren müssen für die Stichproben folgende Randbedingungen erfüllt sein:

- die einzelnen Messwerte sind repräsentativ für ihre Messwertgruppe
- die Messwerte sind innerhalb der Gruppe normalverteilt
- die Standardabweichungen beider Gruppen sind annähernd gleich groß

Zunächst berechnet man den so genannten Effekt, d.h. die Differenz der beiden Stichprobenmittelwerte:

$$\bar{d} = \bar{y}_2 - \bar{y}_1 \quad (\text{A3-1}).$$

\bar{d} ist ein Schätzwert für die Differenz δ der Mittelwerte der Grundgesamtheiten, aus denen die beiden Stichproben entnommen wurden, d.h. für den tatsächlich vorlie-

genden Unterschied. Der beidseitige Vertrauensbereich, in dem sich δ mit vorgegebener Wahrscheinlichkeit (Vertrauensniveau) befindet, ergibt sich dann zu

$$\bar{d} - t \cdot s_{\bar{d}} \leq \delta \leq \bar{d} + t \cdot s_{\bar{d}} \quad (\text{A3-2}).$$

t ist das so genannte Quantil der t-Verteilung ($t_{f, 1-\alpha/2}$) und kann Tabellenwerken entnommen werden [93], [94], [96]. α steht für die Irrtumswahrscheinlichkeit.

Der Freiheitsgrad f ergibt sich als Differenz der Gesamtanzahl der Einzelmesswerte und der beiden berechneten Gruppenmittelwerte (Gleichung A3-3):

$$f = N - 2 = 2 \cdot (n - 1) \quad (\text{A3-3}).$$

Die Standardabweichung des Effektes $s_{\bar{d}}$ ergibt sich aus Gleichung A3-4,

$$s_{\bar{d}} = \sqrt{\frac{2}{n}} \cdot s = \sqrt{\frac{4}{N}} \cdot s^2 \quad (\text{A3-4})$$

wobei s die Varianz der Einzelmittelwerte ist. Es gilt:

$$s^2 = \frac{s_1^2 + s_2^2}{2} \quad (\text{A3-5}).$$

Ist der Wert 0 in dem nach Beziehung A3-2 bestimmten Vertrauensbereich enthalten, so kann die wahre Differenz beider Mittelwerte ebenfalls null sein. In diesem Fall sind die Daten konsistent mit der Nichtunterscheidbarkeit beider Gruppen. Eine beobachtete Differenz \bar{d} kann dann zufälliger Natur sein und der Effekt ist nicht signifikant. Enthält der Vertrauensbereich hingegen den Wert Null nicht, so geht man von einem signifikanten Effekt, d.h. von einem wirklichen Unterschied zwischen den Mittelwerten beider Gruppen aus. Üblicherweise berechnet man die 95 %- , 99 %- und 99,9 %- Vertrauensbereiche. Beinhaltet bereits der 95 %- Vertrauensbereich den Wert Null, so gibt es keinen Hinweis auf einen Unterschied zwischen beiden Gruppen, sofern der Versuchumfang groß genug ist. Ist der Wert Null im 95 %- Bereich nicht enthalten, im 99 %- Vertrauensbereich aber enthalten,

spricht man von indifferenten Gruppen. In einem solchen Falle sind möglichst mehr Daten zu generieren. Enthält erst der 99,9 % - Vertrauensbereich die Null, besteht ein signifikanter Unterschied. Ist der Wert Null auch im 99,9 % - Vertrauensbereich nicht enthalten, ist der Unterschied im Mittelwert beider Messwertgruppen hochsignifikant. Bei der Formulierung des Mittelwertvergleichs als statistisches Testproblem würde man im letzten Fall die Nullhypothese für einen Gruppenunterschied verwerfen. Ist ein Effekt nicht signifikant, so heißt dies, dass der beobachtete Unterschied mit einer Wahrscheinlichkeit von $>5\%$ auch zufällig auftritt. Durch die Untersuchung eines größeren Stichprobenumfangs können sich andere Ergebnisse hinsichtlich der Signifikanz von Effekten ergeben. In die verwendete Software SGP 5.0 ist das Verfahren zum Vergleich von Mittelwerten implementiert. Als Entscheidungshilfe wird ein p-Wert errechnet ('Probability'), der ein Maß dafür darstellt, dass der beobachtete oder ein noch größerer Effekt zufällig auftritt, während der wahre Effekt null ist. Je kleiner der p-Wert ist, desto eher besteht ein tatsächlicher Unterschied zwischen den Messwertgruppen.

Mit größer werdendem Stichprobenumfang wird der Vertrauensbereich, der den wahren Effekt mit vorgegebener Wahrscheinlichkeit enthält, schmaler (Beziehung A3-2, A3-4). Für die Planung von Experimenten stellt sich häufig die Frage, wie groß die Anzahl der Versuche bzw. Messpunkte sein muss, um einen existierenden Effekt (z.B. Messwertdifferenz) mit hoher Wahrscheinlichkeit (meist 90 %) zu finden.

Der notwendige Versuchsumfang kann mit folgender Beziehung ermittelt werden:

$$N^* = 2 \cdot n^* = 60 \cdot \left(\frac{\sigma}{\Delta\mu} \right)^2 \quad (\text{A3-6}).$$

$\Delta\mu$ ist der aufzulösende Unterschied zwischen den Messwertgruppen, σ die Standardabweichung der Einzelmesswerte. N^* ergibt die Anzahl der notwendigen Versuche, wenn 90 % der 99 % - Vertrauensbereiche den Effekt Null (kein Unterschied) nicht enthalten.

11 Literaturverzeichnis

[1]	A. Ohnesorge, J. Höschele, J. Steinwandel, „Verfahren und Vorrichtung zur Qualitätsbestimmung einer Schweißnaht oder einer thermischen Spritzschicht und Verwendung“, Patentschrift (DE, US) (2004)
[2]	E. Beyer, A. Ohnesorge, J. Höschele, S. Nowotny, J. Steinwandel, „Integrierte Prozesskontrolle beim Laser-Pulver-Auftragschweißen mittels Koaxialdüse“, Patentschrift (DE, US) (2005)
[3]	H.P. Longerich, D. Günther, S. E. Jackson, „Elemental fractionation in laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry“, Fresenius J. Anal. Chem. 355 (1996) 538 - 542
[4]	A. Donges, R. Noll, „Lasermesstechnik - Grundlagen und Anwendungen“ Hüthig Buch Verlag Heidelberg (1993)
[5]	D. Bimberg, W. Amende, E. W. Kreutz, „Materialbearbeitung mit Lasern – Grundlagen und Anwendungen“, Expert-Verlag GmbH (1991)
[6]	E. Beyer, „Einfluss des laserinduzierten Plasmas beim Schweißen mit CO ₂ -Lasern“, Dissertation Technische Hochschule Darmstadt (1985)
[7]	E. Beyer, „Schweißen mit Laser - Grundlagen“, Springer Verlag - Berlin-Heidelberg (1995)
[8]	F. Dausinger, „Strahlwerkzeug Laser: Energieeinkopplung und Prozesseffektivität“, Forschungsberichte IFSW Univ. Stuttgart (1995)
[9]	M. Beck, „Modellierung des Lasertiefschweißens“, Dissertation Univ. Stuttgart (1996)
[10]	R. Sattmann, „Spektrochemische Analyse von Stahl durch optische Emissionsspektroskopie laserinduzierter Plasmen“, Dissertation RWTH Aachen (1997)
[11]	H. Carslaw, J. Jaeger, „Conduction of Heat in Solids“, Clarendon Press 2 nd ed., Oxford (1959)
[12]	Poprawe, R. „Materialabtragung und Plasmaformation im Strahlungsfeld von UV-Lasern“, Dissertation Technische Hochschule Darmstadt (1984)
[13]	R.S. Adrain, J. Watson, „Laser microspectral analysis: a review of princi-

	ples and applications“, Appl. Phys. 17 (1984) 1915 - 1940
[14]	O. N. Krokhin, „Generation of High-Temperature Vapors and Plasmas by Laser Radiation“, Laser Handbook Vol.2, North-Holland Publishing Company Amsterdam (1972)
[15]	H.G. Treusch, „Geometrie und Reproduzierbarkeit einer plasmaunterstützten Materialabtragung durch Laserstrahlung“, Dissertation Technische Hochschule Darmstadt (1985)
[16]	U. Panne, „Entwicklung von spektrochemischen Verfahren für die Umwelt- und Prozessanalytik“, Habilitationsschrift TU München (2002)
[17]	M. Motelica-Heino, P. L. Coustumer, O. F. X. Donard, „Micro- and macro-scale investigation of fractionation and matrix effects in LA-ICP-MS at 1064nm and 266nm on glassy materials“, J. Anal. At. Spectrom.16 (2001) 542 - 550
[18]	Y.V. Afanasyef, O. N. Krokhin, G. V. Sklizov, „Evaporation and Heating of a Substance Due to Laser Radiation“ IEEE Journal of Quantum Electronics Vol. QE-2, No. 9, (1966) 483 - 486
[19]	M. Aden, „Plasmadynamik beim laserinduzierten Verdampfungsprozess einer ebenen Metalloberfläche“, Dissertation RWTH Aachen 1994
[20]	M. Aden, E. W. Kreutz, A. Voss, „Laser-induced plasma formation during pulsed laser deposition“ Appl. Phys. 26 (1993) 1545-1553
[21]	W. Rieder, „Plasma und Lichtbogen“, Vieweg Verlag Braunschweig (1967)
[22]	L. J. Radziemski, D. A. Cremers, „Laser-Induced Plasmas and Applications“, MARCEL DEKKER Inc. New York (1989)
[23]	I. Radivojevic, „Spectrochemical Analysis of Solid Samples by Laser Induced Plasma Spectroscopy“, Dissertation TU München (2004)
[24]	J. Groß, „Laserinduzierte Emissions-Spektroskopie“, Arbeitsbericht DaimlerChrysler AG (2003)
[25]	M. O. Kraushaar, „Laser-Emissionsspektrometrie für die quantitative Analyse von Schlacke bei der Stahlerzeugung“, Dissertation RWTH Aachen (2001)
[26]	F. Leis, W. Sdorra, J. B. Ko, K. Niemax, „Basic Investigations for Laser Microanalysis: I. Optical Emission Spectrometry of Laser-Produced Sample Plumes“, Mikrochimica. Acta 11 (1989) 185 - 199

[27]	V. Thomsen, „Walther Gerlach and the Foundations of Modern Spectrochemical Analysis” <i>Spectroscopy</i> 17/12 (2002) 117 - 120
[28]	J. B. Ko, W. Sdorra, K. Niemax, „On the internal standardization in optical spectrometry of microplasmas produced by laser ablation of solid samples“, <i>Fesenius Anal. Chem.</i> 335 (1989) 648 - 651
[29]	H. R. Griem, „Plasma Spectroscopy”, Mc Graw-Hill Book Company - New York - San Francisco - Toronto - London (1964)
[30]	M. Nate, „Spektroskopische Plasmadiagnostik zur Verfahrensoptimierung beim Laserstrahlhochgeschwindigkeitsschneiden“ Dissertation RWTH Aachen (2000)
[31]	R.W.P. Mc Whirter, „Plasma Diagnostics Techniques”, eds. R.H. Hudson, S. L. Leonard, Library of Congress Catalog Card Number 65-22763, Academic Press, New York (1965)
[32]	Ya.B. Zel'dovic, Yu.P. Raizer, „Physics of Shockwaves and High Temperature Hydrodynamics Phenomena”, ed. by W.D. Hayes, R. P. Probstein, Courier Dover Publications (2002)
[33]	Bergmann-Schaefer, Lehrbuch der Experimentalphysik, Bd. 5 „Vielteilchensysteme“, Walter de Gruyter Berlin New York (1992)
[34]	H.W. Drawin, P. Felenbok, „Data for Plasmas in Local Thermodynamic Equilibrium“, Gauthier-Villars Paris (1965)
[35]	A. Ciucci, M. Corsi, V. Palleshi, S. Rastelli, A. Salvetti, E. Tognoni, „New Procedure for Quantitative Elemental Analysis by Laser-Induced Plasma Spectroscopy”, <i>Applied Spectroscopy</i> , Vol. 53, Number 8, (1999) 960 - 964
[36]	L. Moenke-Blankenburg, „Present Status and Future Trends of Laser Micro Emission and Absorption Spectrum Analysis”, Plenary Session, Spectroscopic Society, CSSR, <i>Nouv. Rev. Opt. Appliquée</i> 3, 243-8 (1979)
[37]	A. S. Eppler, D. A. Cremers, D. D. Hickmott, M. J. Ferris, A. C. Koskelo, „Matrix effects in the detection of Pb and Ba in soils using laser-induced breakdown spectroscopy” <i>Applied Spectroscopy</i> Vol. 50, Number 9 (1996) 1175 - 1181
[38]	R. Noll, R. Sattmann, V. Sturm, S. Lungen, H. J. von Wachtendonk, „Schnelle Multielementanalyse in der Stahlschmelze mit laserinduzierter Emissionsspektrometrie“, <i>Stahl und Eisen</i> 117 Nr. 1 (1997) 57 - 62

[39]	U. Köhler, W. Sokolowski, E. Beyer, „Verfahren und Vorrichtung zur Überwachung der Einschweißtiefe bei Überlapp - Schweißverbindungen“, Patentschrift (DE) (1996)
[40]	D. A. Skoog, J. J. Leary, „Instrumentelle Analytik - Grundlagen Geräte Anwendungen“, Springer Verlag - Berlin-Heidelberg-New York (1992)
[41]	S. Florek, C. Haisch, M. Okruss, H. Becker-Ross, „A new versatile echelle spectrometer relevant to laser induced plasma applications“ Spectrochimica Acta Part B 56 (2001) 1027 - 1034
[42]	K. J. Matthes, E. Richter (Hrsg.), „Schweißtechnik“, Fachbuchverlag Leipzig (2002)
[43]	M. Schneider, „Laser Cladding with Powder - effect of some machining parameters on clad properties“, Habilitation, University of Twente, Enschede (1998)
[44]	S. Nowotny, „Laserstrahl-Auftragschweißen - Präzision für Oberflächenschutz und Instandsetzung“, Schweißtechnisches Fachwissen, Kap. 2.6.1. (2001) 126 - 135
[45]	S. Nowotny, „Beschichten, Reparieren und Generieren durch Präzisionsauftragschweißen mit Laserstrahlen“, Vakuum in Forschung u. Praxis, Nr. 1 (2002) 33 - 37
[46]	E. Beyer, K. Wissenbach, „Oberflächenbehandlung mit Laserstrahlung“, Springer Verlag – Berlin-Heidelberg (1998)
[47]	M. F. Modest, „Radiative Heat Transfer“, McCraw-Hill, New York (1993)
[48]	W. B. Li, H. Engström, J. Powell, Z. Tan, C. Magnusson, „Modelling of Laser Cladding Process“, Lasers in Engineering, Vol. 4 (1995) 329 - 341
[49]	O. O. D. Neto, R. Vilar, „Physical computational model to describe the interaction between a laser beam and a powder jet in laser surface processing“, Journal of Laser Applications, Vol. 14, Number 1 (2001) 46 - 51
[50]	N.Pirch, W. E. Kreutz, B. Ollier, X. He, „The Modelling of heat, mass and solute transport in surface processing with laser radiation“, Kluwer Academic Publishers (1996)
[51]	A. Kar, J. Mazumder, „One-dimensional diffusion model for extended solid solution in laser cladding“, J. Appl. Phys. 61 (1986) 2645 - 2655
[52]	J. Mazumder, „An Overview of Melt Dynamics in Laser Processing“

	Proc. High Power Lasers, SPIE, The Hague, Bd./Jg. 87 (1987)
[53]	D. Lepski, „Analytische Beschreibung der thermokapillaren Konvektion (Marangoni-Strömung) im zylindersymmetrischen Laserschmelzbad“, Arbeitsbericht (2003)
[54]	B. Ollier, N. Pirch, W. E. Kreutz, „Cladding with Laser Radiation: Properties and Analysis“, aus B. L. Mordike (Ed.) – „Laser Treatment of Materials“ EC-LAT’92, DGM-Informationsgesellschaft Verlag Oberursel (1992) 687 - 692
[55]	W. Kurz, D. J. Fisher, „Fundamentals of Solidification“, Trans Tech Publications LTD Zürich (1998)
[56]	A.W. Miziolek, V. Palleschi, I. Schechter, „Laser-induced breakdown spectroscopy (LIPS) – Fundamentals and Applications“, E. Tognoni, M. Palleschi, M. Corsi, G. Cristoforetti, „From Sample to Signal in Laser Induced Breakdown Spectroscopy: A Complex Route to Quantitative Analysis“, Cambridge University Press, New York (2006) 122 - 167
[57]	D. R. Bates, „Atomic and Molecular Processes“, Ed. D. R. Bates, Academic Press, New York (1962)
[58]	J. H. Yoo, O. V. Borsisov, X. Mao, R. E. Russo, „Existence of Phase Explosion during Laser Ablation and its Effects on Inductively Coupled Plasma-Mass Spectroscopy“, Analytical Chemistry 73 (2001) 2288 - 2293
[59]	J. Hermann, C. Boulmer-Leborgne, D. Hong, „Diagnostics of the early phase of an ultraviolet laser induced plasma by spectral line analysis considering self absorption“ J. Appl. Phys. 83 (2) (1998) 691 - 696
[60]	DIN EN ISO 6507-1 Härteprüfung nach Vickers (1997)
[61]	A. Rahmel, W. Schwenk, „Korrosion und Korrosionsschutz von Stählen“, Chemie Verlag, Weinheim, New York (1977)
[62]	L. Vitos, A. V. Ruban, H.L. Skriver, J. Kollar, „The surface energy of metals“, Surface Science 411 (1998) 186 - 202
[63]	A. Krause, M. Uhlemann, A. Gebert, L. Schultz, „A study of nucleation, growth, texture and phase formation of electrodeposited cobalt layers and the influence of magnetic fields“, Thin Solid Films 515 (2006) 1694 - 1700
[64]	A. Christensen, A. V. Ruban, P. Stoltze, „Phase diagrams for surface alloys“, Phys. Rev. B 56 (1997) 5822 - 5834

[65]	http://www.crct.polymtl.ca/fact/documentation/FSstel/FSstel_Figs.htm
[66]	Datenbanken der Diffraktometer URD6 bzw. GADDS der TU Freiberg
[67]	P. Haasen, „Physikalische Metallkunde“, Springer Verlag - Berlin-Heidelberg-New York (1994)
[68]	J. Müllers, „Modellierung und Simulation des Laserauftragschweißens“, Bericht DaimlerChrysler Research, RBP/MS (2003)
[69]	D. Hofmann, „Laser-Veredelung von Plasma-Spritzschichten“, Dissertation RWTH Aachen (1991)
[70]	D. Lepski, „Modellrechnungen mit LAVA zur Simulation des Laser-Pulver-Auftragschweißens“; 1. Zwischenbericht Juli (2003)
[71]	D. Lepski, „Modellierung des Laser-Pulver-Auftragschweißens bei seitlicher Pulverzuführung“; 2. Zwischenbericht November (2003)
[72]	D. Lepski, „Modellierung der Schichtbildung beim Laser-Pulver-Auftragschweißens“; Abschlussbericht Juni (2004)
[73]	J. Shen, „Optimierung von Verfahren der Laseroberflächenbehandlung bei gleichzeitiger Pulverzufuhr“; Dissertation Univ. Stuttgart (1994)
[74]	Persönliche Mitteilung Dr. Lepski am Fraunhofer IWS Dresden (2006)
[75]	Persönliche Mitteilung Dr. Müllers, Bosch AG, Stuttgart (2007)
[76]	U. Köhler, W. Sokolowski, E. Beyer, „Verfahren und Vorrichtung zur Überwachung der Einschweißtiefe bei Überlappschweißverbindungen“, Patentschrift (1996)
[77]	A. Ciucci, V. Palleschi, S. Rastelli, A. Salvetti, D. P. Singh, E. Tognoni, „Effect of imperfect focusing in Laser-Induced Plasma Spectroscopy Measurements“, <i>Il Nuovo Cimento</i> , Vol. 20, N. 10 (1998) 1469 - 1478
[78]	M. A. Kather, J. T. Costello, T. Kennedy, „Optimization of the Emission Characteristics of Laser-Produced Steel Plasmas in the Vacuum Ultraviolet: Significant Improvements in Carbon Detection Limits“, <i>Applied Spectroscopy</i> , Vol. 56, Issue 8 (2002) 970 - 983
[79]	D. von der Linde, K. Sokolowski-Tinten, „The physical mechanisms of short-pulse laser ablation“, <i>Appl. Surface Science</i> 154 - 155 (2000) 1 - 10
[80]	R. E. Russo, X. Mao, S. S. Mao, „The physics of laser ablation in microchemical analysis“ <i>Analytical Chemistry</i> (2002) 71A - 77A
[81]	B.L. Drogoff, J. Margot, M. Chaker, M. Sabsabi, O. Barthélemy, T. W. Johnston, S. Laville, F. Vidal, Y. von Kaenel, „Temporal characterization

	of femtosecond laser pulses for spectrochemical analysis of aluminium alloys“, Spectrochimica Acta Part B 56 (2001) 987 - 1002
[82]	V. Margetic, M. Bolshov, A. Stockhaus, K. Niemax, R. Hergenröder, „Depth profiling of multi-layer samples using femtosecond laser ablation“, J. Anal. At. Spectrom. 16 (2001) 616 - 621
[83]	K. L. Eland, D. N. Stratis, D. M. Gold, S. R. Goode, S. M. Angel, „Energy Dependence of Emission Intensity and Temperature in a LIBS Plasma Using Femtosecond Excitation“, Appl. Spectr. Vol. 55, Number 3, (2001) 286 - 291
[84]	R.E. Russo, X.L. Mao, O.V. Borisov, H. Liu, „Influence of wavelength on fractionation in laser ablation ICP-MS“ J. Anal. At. Spectrom. 15 (2000) 1115 - 1120
[85]	U. Panne, R. E. Neuhauser, C. Haisch, H. Fink, R. Niessner, „Remote Analysis of a Mineral Melt by Laser-Induced Plasma Spectroscopy“, Applied Spectroscopy Vol.56, Number 3 (2002) 375 - 380
[86]	Kurucz Atomic spectral line-Database, Harvard http://cfa-www.harvard.edu/amdata/ampdata/kurucz23/sekur.html
[87]	NIST Atomic Spectra Database http://physics.nist.gov/cgi-bin/AtData/main_asd
[88]	I. B. Gornushkin, L. A. King, B. W. Smith, N. Omenetto, J. D. Winefordner, „Line Broadening Mechanisms in the Low Pressure Laser-Induced Plasma“, Spectrochimica Acta Part B 54 (1999) 1207 - 1217
[89]	Sokolowski, W. „Diagnostik des laserindizierten Plasmas beim Schweißen mit CO ₂ -Lasern“, Dissertation, RWTH Aachen (1991)
[90]	I. H. Hutchinson, „Principles of plasma diagnostics“ Cambridge University Press, New York (1987)
[91]	Peter, L. „Spektroskopie laserinduzierter Plasmen von Metallen bei Bestrahlung mit gütegeschalteten Nd:YAG-Mehrfachpulsen“, Diplomarbeit, RWTH Aachen (1996)
[92]	R. Miller, T. Debroy, „Energy absorption by vapor-dominated plasma during carbon dioxide laser welding of steels“, J. Appl. Phys. 68 (5), 2045 - 2050 (1990)
[93]	W. Kleppmann, „Taschenbuch Versuchsplanung - Produkte und Prozesse optimieren“, Carl Hanser Verlag München Wien (2003)

[94]	U. Graf, H. J. Henning, K. Stange, P.-T. Wilrich, „Formeln und Tabellen der angewandten mathematischen Statistik“, Springer Verlag Berlin (1987)
[95]	O. Beyer, H. Hackel, V. Pieper, J. Tiedge, „Wahrscheinlichkeitsrechnung und mathematische Statistik“ BSG B.G. Teubner Verlagsgesellschaft Leipzig (1976)
[96]	Vorlesungsscript „Prozessanalyse und Versuchsplanung“ TU Dresden, Institut für Verfahrenstechnik und Umwelttechnik (1998)
[97]	M. Nate, „Spektroskopische Plasmadiagnostik zur Verfahrensoptimierung beim Laserstrahl-Hochgeschwindigkeitsschneiden“ Dissertation RWTH Aachen (2000)
[98]	H. C. van de Hulst, „Light Scattering by Small Particles“, Dover Publications New York (1981)
[99]	J. F. Ready, „Effects of High-Power Laser Radiation“ Academic Press New York - London (1971)
[100]	W. B. Li, H. Engström, „A Model of Laser Cladding by Powder Injection“ aus Tagungsband „The international conference on modelling and simulation in metallurgical engineering and material science“, June 11 – 13, Beijing, China (1996)
[101]	J. H. Weaver, E. Colavita, D. W. Lynch, R. Rosei, „Low-energy interband absorption in bcc Fe and hcp Co“ Phys. Rev. B Vol. 19 (1979) 3850 - 3856
[102]	J.W. Hager, „Relative elemental response for laser ablation - inductively coupled plasma mass spectrometry“ Anal. Chem. 61 (1989) 1243 - 1248
[103]	B. C. Castle, K. Talabardon, B. W. Smith, D. J. Winefordner, „Variables Influencing the Precision of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy Measurements“, Applied Spectroscopy Vol. 52, Number 5 (1998) 649 - 657
[104]	A. Fernandez, X. L. Mao, W. T. Chan, M. A. Shannon, R. E. Russo, „Correlation of Spectral Emission Intensity in the Inductively Coupled Plasma and Laser-Induced Plasma during Laser Ablation of Solid Samples“, Anal. Chem. Vol. 67, No. 14 (1995) 2444 - 2450
[105]	C. Haisch, U. Panne, R. Niessner, „Combination of an intensified CCD with an echelle spectrograph for analysis of colloidal material by laser-

	induced spectroscopy“, Spectrochimica Acta Part B 53 (1998) 1657 - 1667
[106]	R. Krasniker, V. Bulatov, I. Schechter, „Study of matrix effects in laser plasma spectroscopy by shock wave propagation“, Spectrochimica Acta Part B 56, (2001) 609 - 618
[107]	V. Lazic, R. Barbini, F. Colao, R. Fantoni, A. Palucci, „Self-absorption model in quantitative laser induced breakdown spectroscopy measurements on soils and sediments“, Spectrochimica Acta Part B 56 (2001) 807 - 820
[108]	I. Miyamoto, S. Fujimori, K. Itakura, „Mechanism of Dilution in Laser Cladding with Powder Feeding“, Section F-ICALCO (1997)
[109]	M. Hillebrecht, „Beitrag zur Optimierung des Auftragschweißens von Korrosionsschutzschichten durch online Elementspektralanalyse“, Dissertation TU Clausthal (1999)
[110]	H. Hügel, „Strahlwerkzeug Laser“, B.G. Teubner Verlag Stuttgart (1992)
[111]	F. Richter, „Physikalische Eigenschaften von Stählen und ihre Temperaturabhängigkeit“, StahlEisen-Sonderberichte, Heft 10 (1983)
[112]	C. J. Smithells, E. A. Brandes, „Metals Reference Book“, 5. Edition, Butterworth & Co. (1976)
[113]	I. B. Gornushkin, J. M. Anzano, L. A. King, B. W. Smith, N. Omenetto, J.D. Winefordner, „Curve of growth methodology applied to laser-induced plasma emission spectroscopy“, Spectrochimica Acta Part B 54 (1999) 491 - 503
[114]	S. Amoruso, R. Bruzzese, N. Spinelli, R. Velotta, „Characterization of laser-ablation plasmas“, At. Opt. Phys. 32 (1999) R131 – R172
[115]	K. A. Ellison, P. R. Underhill, W. W. Smeltzer, „High Temperature Surface Segregation on Cobalt-Rhodium Alloys Using Auger Electron Spectroscopy“, Surface Science 182 (1987) 69-84
[116]	V. L. Nikol'skaya, N. G. Orekhov, L. M. Pevzner, „Stabilization and Destabilization of Austenite in Cr-Ni-Co-Mo Marging Steel“, Translated from Metallovedenie I Termicheskaya Obrabotka Metallov, No. 9, (1979) 29-32
[117]	L. V. Zaslavskaya, N. F. Lashko, L. N. Belyakov, F. S. Andreeva, E. S. Kagan, „Redistribution of Nickel and Chromium during the $\alpha \rightarrow \gamma$ Trans-

	fomation in Cr-Ni Stainless Steels”, Translated from Metallovedenie I Termicheskaya Obrabotka Metallov, No. 2, (1973) 39-43
[118]	S. S. M. Tavares, S. R. Mello, A. M. Gomes, J. M. Neto, M.R. da Silva, J. M. Pardal, „X-Ray diffraction and magnetic characterization of the retained austenite in a chromium alloyed high carbon steel”, J Mater Sci (2006) 41, 4732-4736
[119]	E. Bayer, A. Ohnesorge, J. Höschele, J. Steinwandel, „Verfahren zur Prozesskontrolle beim Reparieren von Wärmedämmschichten mit lokalen Beschädigungen“, Offenlegungsschrift (2005)
[120]	J. Steinwandel, W. Westermayer, C. Haas, A. Ohnesorge, „Sensor auf biologische Kampfstoffe“, Offenlegungsschrift (2006)