

HVG-Mitteilung Nr. 2148

Ergebnisse umfangreicher Messungen mit LIBS an keramischen und glasigen Materialien

IGF/HVG/AIF-Forschungsvorhaben Nr. 227 ZN (Glas-LIBS)

P. Boehm, B. Fleischmann, HVG, Offenbach am Main

1. Problemstellung

Bei der industriellen Glasherstellung werden feuerfeste und hochtemperaturbeständige keramische Werkstoffe in den Glasschmelzwannen und Glasschmelze führenden Systemen eingesetzt. Diese Werkstoffe werden kontinuierlich Temperaturen von etwa 1100 - 1600°C über einen jahrelangen Zeitraum hinweg ausgesetzt. Es gilt, Wege und Möglichkeiten zu finden, um schon während des Betriebs des Glasschmelzaggregates bei sehr hohen Temperaturen und begrenzten visuellen Kontrollmöglichkeiten, eine Beurteilung der Vorgänge und Zustände in der Wanne zu erhalten. Um die Vorgänge im Verbrennungsraum besser beurteilen zu können, sollten die Messwerte in-situ erfasst werden und erfordern aufgrund der vorherrschenden Umgebungsbedingungen eine entsprechende Herangehensweise. Die **Laser Induzierte Breakdown Spektroskopie LIBS** als Atomemissionsspektroskopie bietet sich hier als eine Messmethode an. Vorteil dieser Methode ist, dass nur ein optischer Zugang zum Messort erforderlich ist und sie weitestgehend von den Umgebungsbedingungen unbeeinflusst sowie zerstörungsfrei ist. Es können sowohl feste, flüssige als auch gasförmige Probenmaterialien vermessen werden. Qualitative, sowie nach erfolgter Kalibrierung, auch quantitative chemische Elementanalysen sind dabei möglich.

2. Forschungsziel

Ziel des Forschungsvorhabens ist es, LIBS zur Untersuchung der Zusammensetzung der Schmelze, der Atmosphäre im Verbrennungsraum und der Ausmauerung oberflächennah einzusetzen. Hierfür sind einführende Untersuchungen an glasartigen Substanzen und an verschiedenen Feuerfestmaterialien zur Verifizierung der Messergebnisse notwendig. Das Messsystem LIBS soll für die oben genannten Bedingungen und Aufgaben optimiert und angepasst werden.

3. Laser induzierte breakdown Spektroskopie

3.1 Messprinzip LIBS [1]

Der Strahl eines gepulsten Lasers, welcher mit Hilfe von optischen Systemen auf einer Probe gebündelt wird, besitzt Leistungsdichten in der Größenordnung GW/cm^2 . Diese reichen aus, um Material zu verdampfen und ein Plasma zu erzeugen, das Strahlung emittiert, die dann in der in Bild 1 schematisch dargestellten Anordnung ausgewertet wird. Die typische emittierte Strahlung wird zur Auswerteeinheit geleitet. Die Aufspaltung der zu detektierenden Strahlung im Echelle-Spektrometer (Aufspaltung des Lichtes in seine Beugungsordnung und Aufspaltung der Beugungsordnung in Wellenlängen) macht eine simultane Erfassung großer Wellenlängenbereiche möglich. Die Intensität der Strahlung wird durch ICCD-Chips ausgelesen und mit Hilfe entsprechender Software ausgewertet.

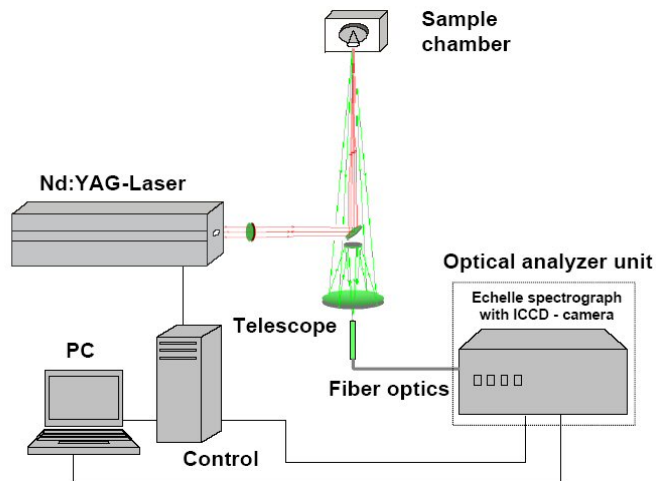


Bild 1: Schematischer Aufbau der Messeinheit LIBS.

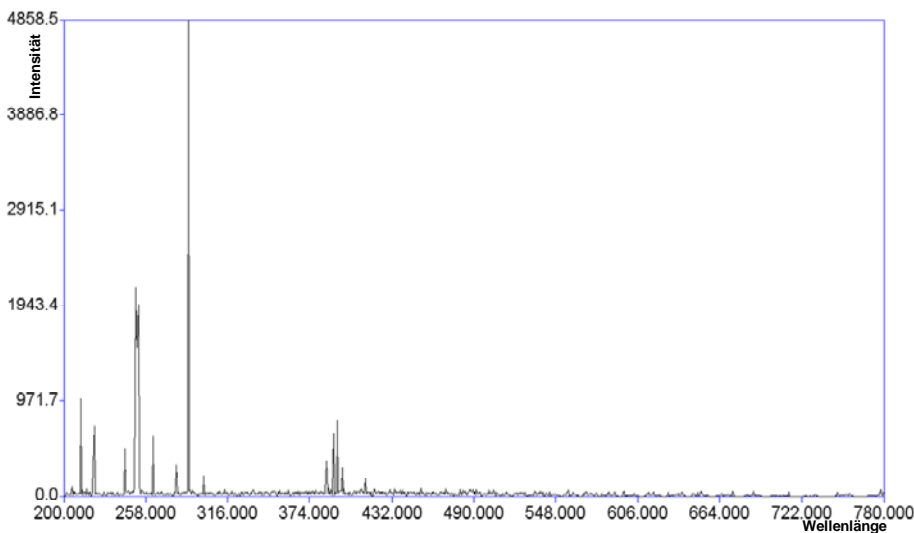


Bild 2: Spektrum einer Quarzal[®]-Keramik (reines SiO₂).

Die wie in Bild 2 beispielhaft dargestellten Spektren geben Informationen über den Gehalt der in der Probe vorhandenen chemischen Elemente.

Die Intensität der emittierten Strahlung ist, wenn das System zuvor mit bekannten Proben kalibriert wurde, dem Gehalt der einzelnen Elemente in der zu untersuchenden Probe proportional. Verwendete Laserenergie, Messzeiten und die Empfindlichkeit der verwendeten Empfängereinheit müssen dem zu untersuchenden Material und der Messsituation angepasst werden. Um die Vergleichbarkeit der Messung und der Kalibrierung zu gewährleisten, müssen bei beiden Vorgängen jedoch dieselben Einstellungen (Laserintensität, Gate Delay, Gate Width, Amplification, ...) verwendet werden.

Dieses automatische Spektralanalyseverfahren ermöglicht die Bestimmung von beliebig vielen Elementen in wenigen Sekunden ohne Probenpräparation, berührungslos und ohne Zerstörung der Probe. Nachweisgrenzen bis in den ppm-Bereich sind erreichbar. Die Messungen können unter verschiedensten Umgebungsbedingungen unabhängig vom physikalischen Zustand des Probenmaterials durchgeführt werden. Ein optischer Zugang zum Messort ist ausreichend. Bei Bedarf kann mit Hilfe der Laserablation eine Probenvorbereitung direkt vor der Messung durchgeführt werden. Die für dieses Projekt verwendete Messeinheit hat eine Messfleckgröße von ca. 100 µm und stellt ein Oberflächenmesssystem dar. Durch gezielte Schüsse auf die gleiche Stelle können

aber auch oberflächennahe Tiefenprofile erstellt werden. Das System liefert punktgenaue Momentaufnahmen.

3.2 Messgerät

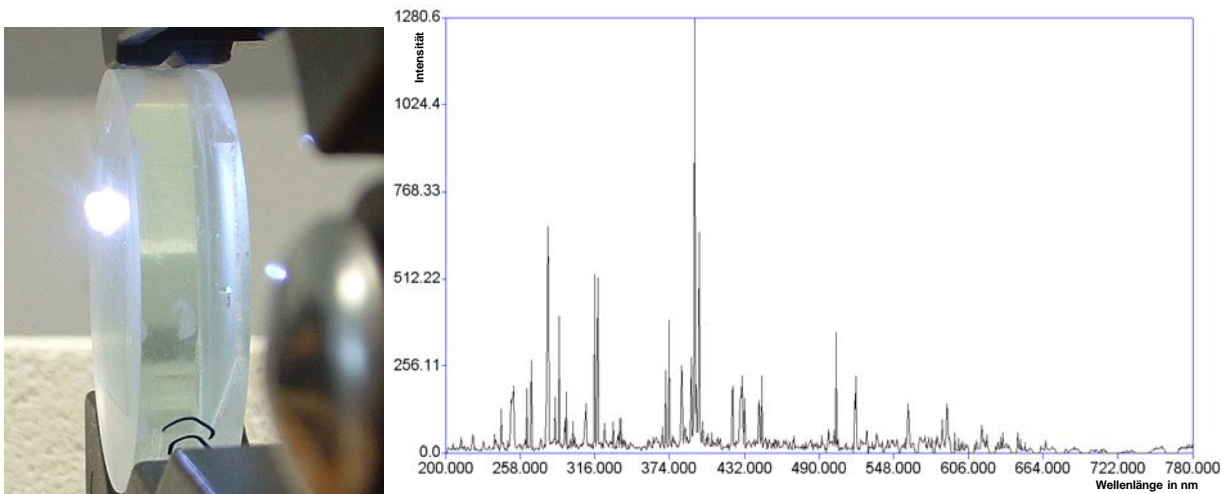
Das verwendete LIBS-Gerät arbeitet mit einem Nd:YAG-Festkörperlaser bei der fundamentalen Wellenlänge von 1064 nm mit einer Leistung von 50 - 420 mJ und einer Wiederholfrequenz von 10 Hz. Die Impulsdauer liegt bei ca. 7 ns. Das Echelle-Spektrometer analysiert den Wellenlängenbereich von 200 - 780 nm. Prinzipiell können mit LIBS alle Elemente des Periodensystems detektiert werden. Das verwendete Messgerät schließt das quantitative Analysieren von Schwefel, Sauerstoff, Phosphor, Stickstoff, der Edelgase und Halogenide aus.

Für die in diesem Forschungsvorhaben durchgeführten Untersuchungen war ein fester Fokusabstand von 302 mm für die Messungen im Labor vom Hersteller vorgegeben. Eine weitere Optik für einen variablen Fokusbereich von 2,5 - 12 m Abstand zum Messort wurde für Messungen an industriellen Glasschmelzaggregaten designt und wird im Folgenden als „große Optik“ bezeichnet.

Die in Bild 3 abgebildete Messanordnung wird zur Messung von Probenmaterial und zur Kalibrierung des Messsystems im Labor verwendet. Untersucht wurden verschiedene glasartige Proben und Feuerfestmaterialien. Bild 4 zeigt das Plasma vor einer glasigen Probe.



Bild 3: LIBS in Laboranordnung.



a) b)
Bild 4: Untersuchung glasiger Proben. a) Gezündetes Plasma vor einer Glasprobe. b) Spektrum der LIBS-Messung.

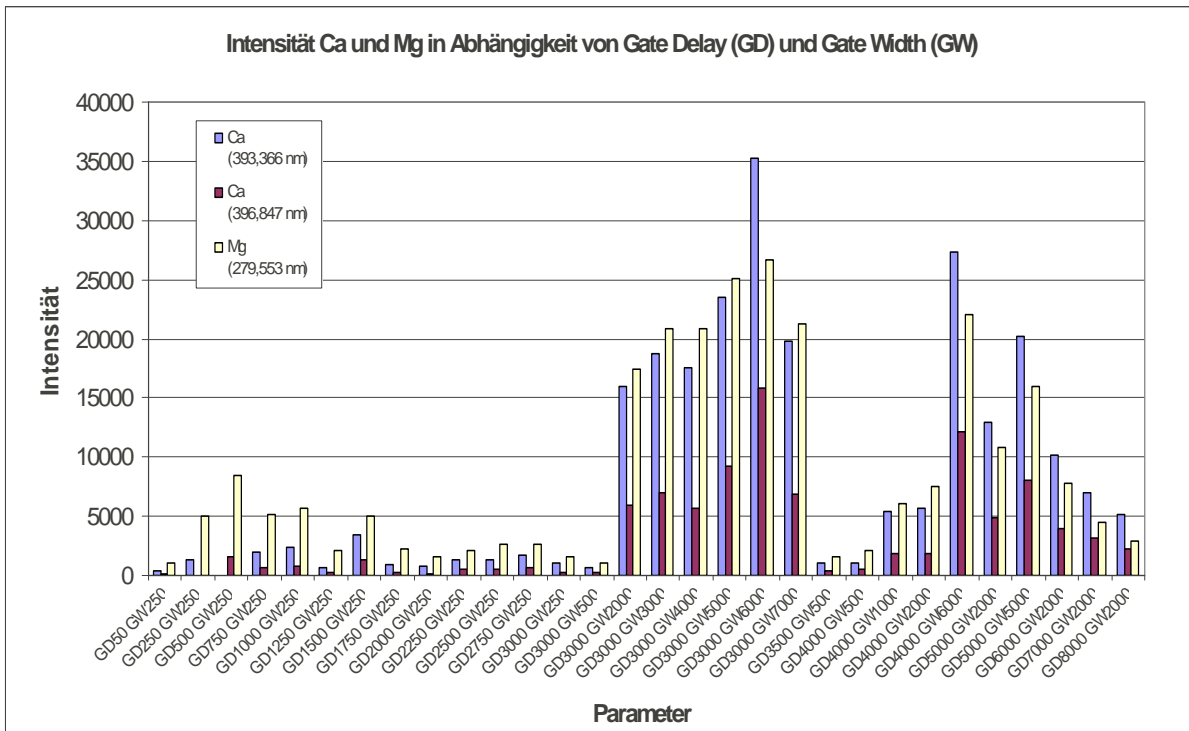


Bild 5: Intensität der Strahlung einer Glasprobe bei unterschiedlichen Einstellungen der Laserparameter Gate Delay (GD) und Gate Width (GW).

Für die Kalibrierung der Messeinheit wurden eigens Kalibrierproben in Form von Schmelztabletten mit Lithium-Tetraborat als Aufschlussmittel hergestellt. Diese Proben wurden in ihrer Zusammensetzung dem Gehalt an Oxiden ähnlich der Feuerfestmaterialien zusammengestellt.

4. Messungen

4.1. Voruntersuchungen

Im Rahmen einer Diplomarbeit [2] wurden Untersuchungen zur Einstellung grundlegender Laserparameter durchgeführt. Bild 5 gibt beispielhaft die Ergebnisse für die optimale Einstellung der Parameter Gate Delay (GD) und Gate Width (DW) zur Untersuchung von Gläsern und keramischen Werkstoffen wieder.

Auf ähnliche Weise wurden die Einstellungen für weitere wichtige Parameter und Einstellmöglichkeiten am Laser und der Auswertesoftware ermittelt.

4.2 Vermessung der Kalibrierproben

Die unterschiedlichsten Kalibrierproben, wie

- Standardgläser der DGG,
- bekannte keramische Werkstoffe,
- Schmelztabletten
- und selbst erschmolzene Glaspräparate

wurden zu Kalibriermessungen herangezogen. Wie in Bild 6 zu erkennen ist, ist die Kalibrierung der Messeinheit (Hard- und Software) in manchen Fällen nicht zufriedenstellend durchführbar. Der theoretisch lineare Zusammenhang zwischen dem Verhältnis der Intensität des Mess- sowie des

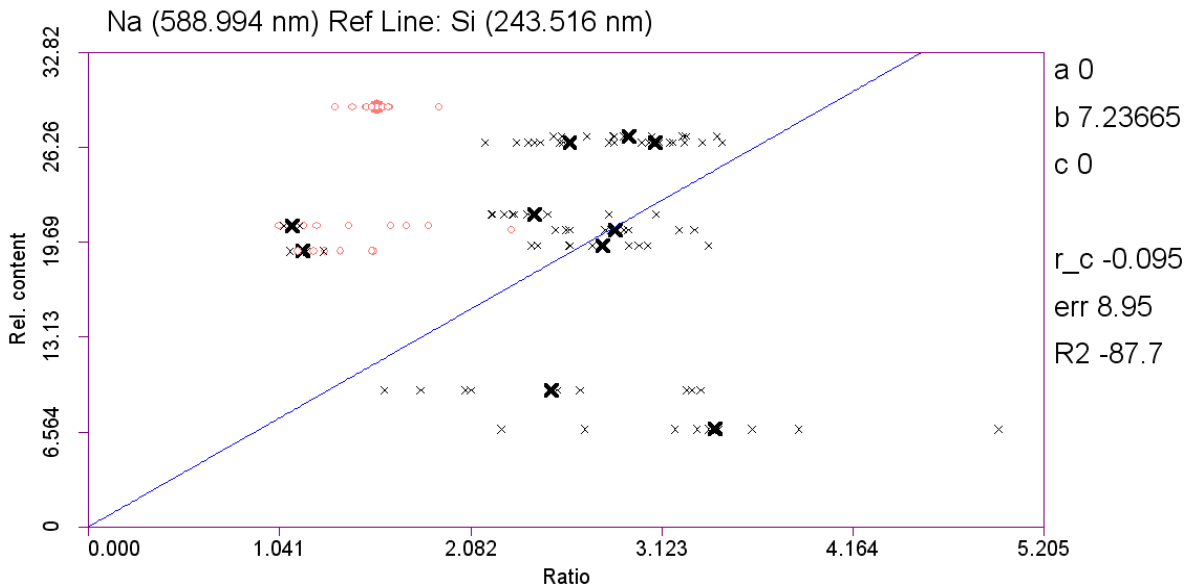
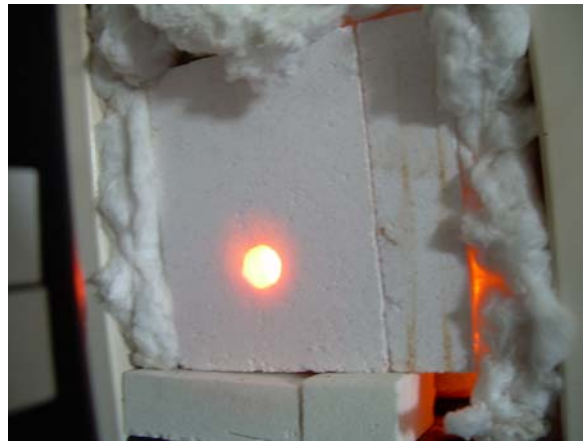
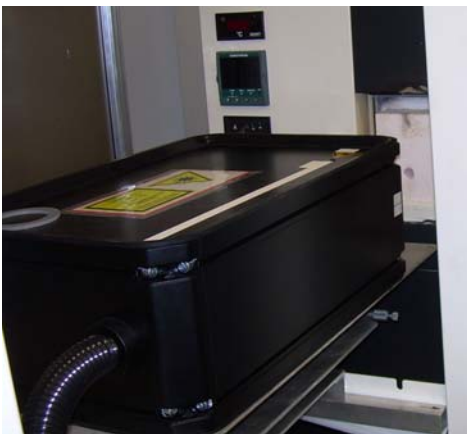


Bild 6: Kalibrierkurve von Na (588,994 nm) mit Si (243,516 nm) als Bezugslinie basierend auf der Probenreihe zur Kalibrierung der Soda-Kalk-Silicatgläser.



a) b)
Bild 7: Anordnung zur Messung bei Temperaturen bis 1600°C im Labor. a) Lasereinheit vor kaltem Ofen; b) Frontstein mit Schauloch.

Bezugspeaks und dem Gehalt ist oft kaum oder nur andeutungsweise zu erkennen. Grund dafür ist u. a. die integrierte Software, deren Auswertmodule für andere Aufgabenstellungen und Materialien erstellt wurde und daher nur bedingt für die speziellen Anforderungen nichtmetallischer oxidischer Werkstoffe geeignet ist.

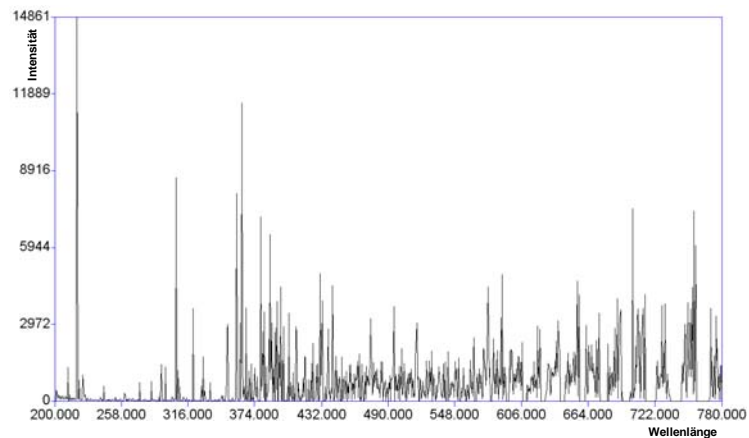
4.3 Messungen am Laborofen

Zur Vorbereitung der geplanten Messungen an industriellen Glasschmelzwannen wurden im Labor Versuche an feuerfesten Materialien bei Temperaturen bis 1600°C vorgenommen. Materialproben wurden in einem elektrisch beheizten Kammerofen erhitzt und durch einen Frontstein mit Schauloch als Türersatz vermessen. Bild 7 zeigt den Versuchsaufbau für diese Messungen.

Dabei wurde die Lasereinheit so vor dem Ofen platziert, dass Messungen mit dem festen Fokusabstand von 302 mm vorgenommen werden konnten. Dabei zeigte sich, dass die Ergebnisse der Messungen bei Raumtemperatur mit denen bei hohen Temperaturen vergleichbar sind und unter Berücksichtigung von Einflüssen wie erhöhter Eigenabsorption und Verschiebung der Peaks zu anderen Wellenlängen (Shift) eine grundsätzliche Übertragbarkeit der Messergebnisse vorliegt.



Bild 8: LIBS mit „großer Optik“ für Messungen im Bereich von 2,5 - 12 m Brennweite.



a) Bild 9: a) Große Optik vor Glasschmelzaggregat; b) Spektrum des Plasmas gezündet im Schauloch.

4.4 Messungen mit „großer Optik“

Um Messungen in Glasschmelzaggregaten durchführen zu können, wurde in diesem Forschungsvorhaben eigens eine weitere Optik designt und gebaut. Diese Einheit wurde für einen variablen Messbereich zwischen 2,5 - 12 m Abstand zum Messpunkt ausgelegt und besitzt nachführbare Einstellmöglichkeiten für den Fokusbereich des Laserstrahlengangs sowie für das zu detektierende Plasma. Bild 8 zeigt die Steuereinheit und die große Optik.

Beim Bau der Halterung für die große Optik wurde darauf geachtet, die Messanordnung so flexibel wie möglich zu gestalten und den Bedingungen für Messungen in glasschmelzenden Betrieben bezüglich Temperatureinfluss, Vibrationen oder Aufbauvariationen, anzupassen. Einstellmöglichkeiten mittels Mikrometerschraube erlauben kleinste Wegänderungen, um auch auf größere Entfernungen kleine Messfleckabstände zu ermöglichen.

Nach umfangreichen und erfolgreichen Vorversuchen bis Entfernungen von 12 m bei Raumtemperatur, wurden Messversuche an einer Glasschmelzwanne zur Schmelze von Natrium-Wasserglas durchgeführt. Bild 9 zeigt den Aufbau vor Ort.

5. Ergebnisse und Ausblick

Eine Charakterisierung des Probenmaterials bezüglich einer gut/schlecht Untersuchung ist oft schon nach einem Laserschuss möglich, so dass eine Sortierung bzw. Zuordnung zu einer Werkstoffgruppe meist sehr schnell getroffen werden kann. Halbquantitative Aussagen sind bei den

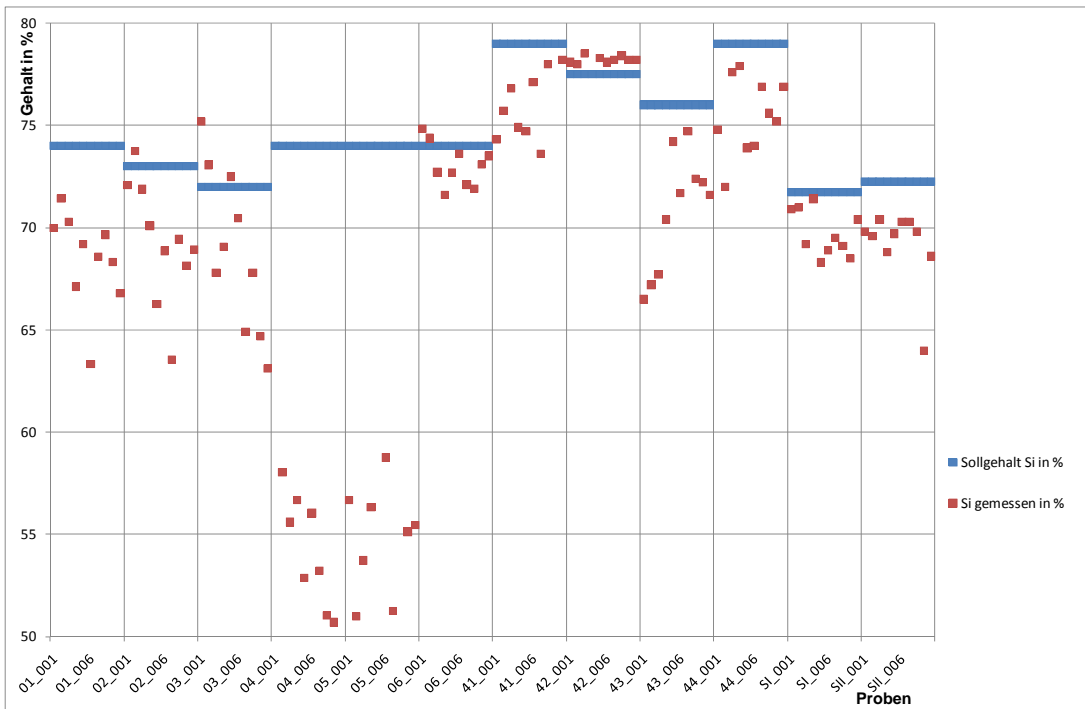


Bild 10: Vergleich des mit LIBS ermittelten Gehalts an SiO_2 in Gläsern unterschiedlicher Zusammensetzung mit dem bekannten Sollgehalt.

meisten Proben ebenfalls ohne Kalibrierung möglich, so dass die Aussage Hauptinhaltsstoff, Nebenelement und Spurenelement sehr schnell getroffen werden kann.

Quantitative Analysen von Gläsern, keramischen Werkstoffen und Glaskeramiken sind ohne Kalibrierung nicht möglich. Aber auch mit Kalibrierung ist eine quantitative Aussage zur chemischen Zusammensetzung oft nur begrenzt und mit großer Unsicherheit behaftet möglich. Dies liegt zum einen am Laser und seiner Betriebsweise. Die Laserleistung schwankt verfahrensbedingt von Schuss zu Schuss und auch andere Laserparameter variieren. Die Ausbildung des Plasmas hängt neben den Absorptionseigenschaften des zu untersuchenden Materials auch vom Zustand der Probenoberfläche, von der Lage des Fokuspunktes und anderen Parametern ab. Werden ganze Salven an Laserschüssen an einem Ort platziert, so wird die Form des sich ausbildenden Plasma und der sich daraus ausbreitenden Plasmafahne mit größer werdender Lochtiefe ebenfalls verändert. Änderungen im Material, die auf den Laserbeschuss zurückgehen (Aufschmelzungen, Kompaktierungsbereiche, ...) führen auch zu einer großen Streuung der ermittelten Zusammensetzung.

Die Vorgehensweise bei der Auswertung ist auf Materialien abgestimmt, bei der ein Hauptelement mit konstantem Gehalt als Bezugsgröße zur Verfügung steht (metallische Legierungen, Schlacken, ...). Dies ist bei der Untersuchung von Gläsern, Glaseinschlüssen, feuerfesten Werkstoffen und anderen nichtmetallischen oxidischen Werkstoffen aber fast nie gegeben. Auch daher ist eine Kalibrierung mit entsprechenden Kalibrierstandards nur schwer durchzuführen oder sehr aufwendig. Dies spiegelt sich auch in Bild 10 wieder, in dem die bekannten Sollwerte des SiO_2 -Gehaltes der untersuchten Gläser mit den Ergebnissen der LIBS-Messung und der Auswertung mit Hilfe entsprechender Kalibrierreihen verglichen werden. Der Messfehler von 10% und mehr ist noch unzureichend für viele angedachte Anwendungen der LIBS.

Sowohl Messungen im Labor bei Raumtemperatur als auch Messungen von Materialien bei hohen Temperaturen sind mit LIBS möglich. Auf Grund der hohen Temperaturen von ca. 20000 K im Plasma spielen die Umgebungstemperaturen keine Rolle. Allerdings machen sich die erhöhten

Temperaturen durch eine Erhöhung der Eigenabsorption, Verschiebung der Wellenlängen auch auf Grund von Wärmedehnung in den Auswerteeinheiten und andere Effekte bemerkbar. Eine quantitative Auswertung der Spektren ist möglich, verlangt aber teilweise eine andere Herangehensweise (Verwendung schwächerer Linien bei anderen Wellenlängen, ...).

Zum Ende des Forschungsvorhabens wurde eine an die zu untersuchenden Werkstoffe und die Messbedingungen angepasste Vorgehensweise bei der Auswertung entwickelt, ein entsprechendes Softwarepaket entwickelt und getestet. Die Rohdaten der Messung werden in ASCII-Files für diese Auswertung zur Verfügung gestellt und extern bearbeitet. Erste Testläufe waren vielversprechend und zeigen, dass der Einfluss von Laserparametern, der Plasmaentwicklung, der Materialmatrix u. a. deutlich vermindert werden können. So könnten die Messungenauigkeiten auch durch eine andere Vorgehensweise bei der Kalibrierung deutlich verbessert werden.

An feuerfesten Materialien wurden vergleichende Messungen mit dem eingeführten Messverfahren EDX durchgeführt. Dieses Messprinzip wurde deshalb herangezogen, da der verwendete Messfleck eine vergleichbare Größe bei beiden Untersuchungsmethoden besitzt. Es zeigte sich, dass die erhaltenen Messergebnisse mit LIBS bei einer erfolgreichen Kalibrierung mit denen der EDX-Messungen vergleichbar sind.

Aufgrund der gemachten Erfahrungen werden Screening-Versuche von der HVG mit Eigenmitteln finanziert durchgeführt werden, um bei verbesserter Analytik die Einsatzmöglichkeiten von LIBS im Glasherstellungsprozess zu ermitteln.

6. Danksagung

Die Forschungsarbeiten AiF-Nr. 227 ZN [3] wurden gefördert aus Haushaltsmitteln des Bundesministeriums für Wirtschaft und Technologie (BMWi), Berlin über die Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen „Otto von Guericke“ e. V. (AiF), Köln.

Die Hüttentechnische Vereinigung der Deutschen Glasindustrie (HVG) dankt den beteiligten Mitarbeitern der Forschungs-Gemeinschaft Feuerfest (FGF) für die gute und effektive Zusammenarbeit im Rahmen dieses Forschungsvorhabens. Besonderer Dank gilt Herrn Wuthnow für die gute Zusammenarbeit.

Besonders möchten wir uns bei den Mitarbeitern der Firma Woellner GmbH & Co. KG, Ludwigshafen für die Unterstützung bei der Durchführung der Messungen an der Glasschmelzwanne bedanken.

7. Literatur

- [1] Poprawe, R. (Hrsg.): Lasertechnik für die Fertigung; Kapitel 18.6, S. 429-442, Springer 2005.
- [2] Schneider, A.: Inbetriebnahme einer Messeinheit zur Atomemissionspektroskopie von Gläsern mit Hilfe der Laser Induced Breakdown Spectroscopy und Erstellen einer Matrix für Massengläser. Diplomarbeit. GSO-Fachhochschule Nürnberg, Fachbereich Werkstofftechnik. 15.09.2007.
- [3] Boehm, P.; Wuthnow, H.: Hochauflösende Spektroskopie von Gläsern, Glasschmelzen und keramischen Werkstoffen mittels Laser induzierter Plasmen zur Untersuchung von Korrosions- und Verdampfungsvorgängen bei der Glasherstellung (Glas-LIBS). AiF-Nr. 227 ZN. Der Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben liegt voraussichtlich ab Juli 2010 in der Geschäftsstelle der HVG vor.