

Abschlussbericht

ZE: LTB Lasertechnik Berlin GmbH	Förderkennzeichen: 20Q1718A
Vorhabenbezeichnung: Automatisierte laserinduzierte Plasma-Spektroskopie in der Luftfahrtindustrie (ALASKA)	
Laufzeit des Vorhabens: 01.09.2018 – 31.01.2021	

Das diesem Bericht zugrundeliegende Vorhaben wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Wirtschaft und Energie unter dem Förderkennzeichen 20Q1718A gefördert.

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt beim Autor.

Inhaltsverzeichnis

1. Kurze Darstellung.....	3
1.1 Aufgabenstellung.....	3
1.2 Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde.....	3
1.3 Planung und Ablauf des Vorhabens	4
1.4 Wissenschaftlicher und technischer Stand, an den angeknüpft wurde.....	4
1.5 Zusammenarbeit mit anderen Stellen.....	9
2. Eingehende Darstellung	10
2.1 Verwendung der Zuwendung und des erzielten Ergebnisses im Einzelnen, mit Gegenüberstellung der vorgegebenen Ziele.....	10
2.2 Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises.....	22
2.3 Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit.....	22
2.4 Voraussichtlicher Nutzen, insbesondere der Verwertbarkeit des Ergebnisses im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans.....	23
2.5 Während der Durchführung des Vorhabens dem ZE bekannt gewordenen Fortschritts auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen	24
2.6 Erfolgte oder geplanten Veröffentlichungen des Ergebnisses nach Nr.11.	24

1. Kurze Darstellung

1.1 Aufgabenstellung

Gegenstand des von LTB Lasertechnik Berlin (KMU) und dem Fraunhofer IFAM (Forschungseinrichtung) durchgeführten geförderten Kooperationsvorhabens „Automatisierte laserinduzierte Plasma-Spektroskopie in der Luftfahrtindustrie (ALASKA)“ im Rahmen des BMWi Luftfahrtforschungsprogramms V war die erstmalige Entwicklung eines Roboter geführten LIBS-Demonstrationsmesssystems für die automatisierte Oberflächenqualitätskontrolle in der Luftfahrtindustrie.

Bisher waren in diesem Anwendungsbereich Oberflächenprüfungen von Beschichtungen und Klebungen immer noch ein durch Handarbeit geprägtes Verfahren. Die Qualitätskontrollen der Oberflächen sind bislang nur an fertigungsbegleitenden Proben in aufwendigen Laborversuchen möglich. Mit dem innovativen Messkopf am Roboter werden sehr schnelle und vor allem automatisierte Analysen der chemischen Zusammensetzungen an großflächigen Proben möglich. Die dafür eingesetzte laserinduzierte Plasmaspektroskopie (LIBS) ist dabei eine Schlüsseltechnologie. Das Verfahren ermöglicht eine quasi zerstörungsfreie, kontaktfreie chemische qualitative und quantitative Materialanalytik in Echtzeit, bei der keine zeitaufwendige Oberflächenvorbereitung benötigt wird. Durch die Erkennung von Verunreinigungen kann nach Bedarf gereinigt werden, so dass Prozesse verkürzt und Ressourcen geschont werden. Durch die einfache Handhabung kann das System auch von nicht spezialisierten Arbeitskräften angewendet werden, was die Gesamtkosten für die Qualitätssicherung klar verringern kann. Fehler/Abweichungen in der Produktion werden direkt erkannt, dokumentiert und bewertet.

1.2 Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

Mit dem Zusammenschluss von LTB Lasertechnik Berlin (KMU) und dem Fraunhofer IFAM (Forschungspartner) wurden im Verbundvorhaben „ALASKA“ unterschiedliche Kernkompetenzen der Partner als ideale Voraussetzung für das Projektgelingen zusammengeführt. LTB verfügt als innovativer und weltweit agierender Entwickler und Hersteller von Kurzpuls-Lasern im gesamten optischen Spektralbereich, hochauflösenden Spektrometern und lasergestützter Messtechnik über eine langjährige Erfahrung auf dem Gebiet der laserinduzierten Plasmaspektroskopie. Im Vorhaben war LTB maßgeblich für die gerätetechnische Entwicklung und Umsetzung des LIBS-Demonstrator verantwortlich.

Das Fraunhofer IFAM fungiert als Schnittstelle zwischen Forschung und Industrie und war im Rahmen des Projekts auf dem Gebiet Bereitstellung und Oberflächenanalytik von CFK Bauteilen zuständig.

1.3 Planung und Ablauf des Vorhabens

Das Vorhaben wurde initiativ durch den Projektpartner IFAM organisiert, welches aufgrund aktueller Fragestellungen seitens der Industrie an LTB herangetreten war. Das Forschungsprojekt wurde in enger Abstimmung zwischen den Projektpartnern geplant und konnte nach erfolgreicher Bewilligung durch den Fördermittelgeber mit einmonatiger Verzögerung zum 01.09.2018 starten.

Aufgrund der durch die SARS-CoV-2 Pandemie verordneten Maßnahmen durch die Bundesregierung der Bundesrepublik Deutschland sowie der einzelnen Bundesländer konnten einige projektspezifische Arbeiten nicht wie ursprünglich geplant durchgeführt werden, sodass es zu zeitlichen Verzögerungen kam. Das Vorhaben konnte mit einer 6-monatigen Verlängerung am 31.01.2021 erfolgreich abgeschlossen werden.

1.4 Wissenschaftlicher und technischer Stand, an den angeknüpft wurde

Der Einsatz der Klebtechnik als Fügetechnologie für moderne Luftfahrtwerkstoffe führt im Gegensatz zum Nieten oder Schweißen zu hohen Qualitätsanforderungen an die Oberflächen. Für die Qualität eines geklebten Verbundes ist die adhäsive Wechselwirkung zwischen der Klebschicht und der Fügeteiloberfläche entscheidend. Die Wirkprinzipien der Adhäsion sind vielfältig, doch die entscheidenden Prozesse spielen sich im Ångström- bis Nanometerbereich (0,1 bis 1 nm [1]) ab. Kontaminationen oder fehlerhafte Vorbehandlungen führen zu Veränderungen der Oberflächenchemie und folglich zu geschwächter oder fehlender Adhäsion. Da es heutzutage keine 100% zerstörungsfreie Prüfung einer geklebten Verbindung gibt, gilt das Kleben, wie auch das Beschichten als „spezieller Prozess“. Schon nach der DIN9001 müssen spezielle Prozesse abgesichert werden, um ein sicheres Produkt zu gewährleisten. Neben vielen Anforderungen an die Qualitätssicherung in der Kleb- und Oberflächentechnik in der Luftfahrt konkretisiert die neue DIN 2304 „Klebtechnik – Qualitätsanforderungen an Klebprozesse“ notwendige Qualitätssicherungsmaßnahmen. Hierbei wird auch im Rahmen der Fehlervermeidung auf notwendige Konzepte für beherrschte bzw. abgesicherte Prozessschritte hingewiesen.

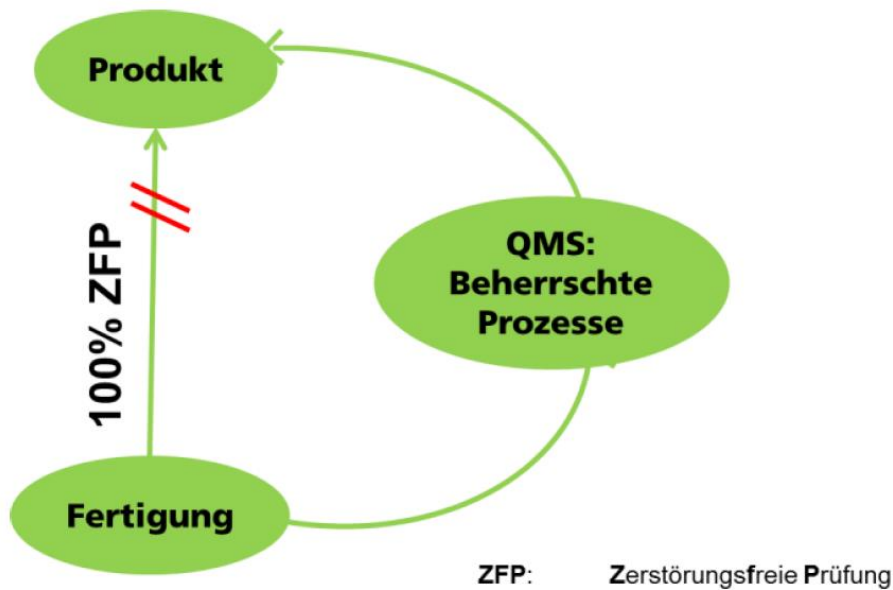


Abbildung 1: Übersicht zur Qualitätssicherung bei "speziellen Prozessen"

In der Klebtechnik stellen die Oberflächenzustände einen wichtigen Aspekt da, die unter der Berücksichtigung der Qualitätsanforderungen überwacht werden müssen. Die Herstellung eines reproduzierbaren Oberflächenzustandes und deren Überwachung sind von entscheidender Bedeutung, da bereits geringe Abweichungen im Gesamtprozess zu einer unzureichenden Vorbehandlung und damit zum Adhäsionsversagen führen können.

Die Überwachung von Oberflächenzuständen stellt für die Verfahren zur automatisierten Analyse im Fertigungsprozess eine messtechnische Herausforderung dar. Im Hinblick auf die Detektion von Kontaminationen an Oberflächen wurden Verfahren mit dem Potenzial für Inline-Anwendungen identifiziert und bewertet [11-26]. Die meisten dieser Verfahren sind jedoch nur für die Anwendung auf metallischen Oberflächen beschränkt, für stark strukturierte Oberflächen nicht anwendbar, oder geben nur einen stark eingeschränkten Informationsgehalt. Vor allem die Detektion von geringen Trennmittelkonzentrationen auf CFK-Oberflächen, der Nachweis von z.B. Plasma-Vorbehandlungen, stellt eine große Herausforderung an die Messverfahren dar. In der Luftfahrt wird aktuell die Sauberkeit von Fügeiteiloberflächen durch das Benetzungsverhalten bewertet. Hierbei wird eine punktuelle Kontaktwinkelmessung oder eine flächige Benetzungsprüfung (Waterbreaktest) durchgeführt (siehe Abbildung 2). Aktuelle Entwicklungen, wie die handgeführte Benetzungsprüfung, ermöglichen die Bewertung von Oberflächen im Bereich Service und Reparatur. Gerade der Einsatz auf stark strukturierten Oberflächen wie z.B. einer Oberfläche nach Peelply-Abzug ist hier nicht möglich. Weiterhin geben alle Benetzungstests hinsichtlich der Oberflächenchemie nur eine eingeschränkte Information wieder. Eine Differenzierung der Kontaminationsart und Menge ist hierbei nicht direkt möglich, so dass ggf. weitere aufwendigere Messungen zur

genauen Bestimmung der Oberflächenchemie notwendig sind. Im Vergleich zur Benetzungsbewertung ermöglicht die LIBS-Technologie eine Information über die chemische Oberflächenzusammensetzung. Die Technologie ist auf glatten und strukturierten Metall, Kunststoff und FVK-Oberflächen anwendbar und kann hier Kontaminationen wie z.B. Trennmittel auf einem CFK elementspezifisch nachweisen (siehe Abbildung 2).

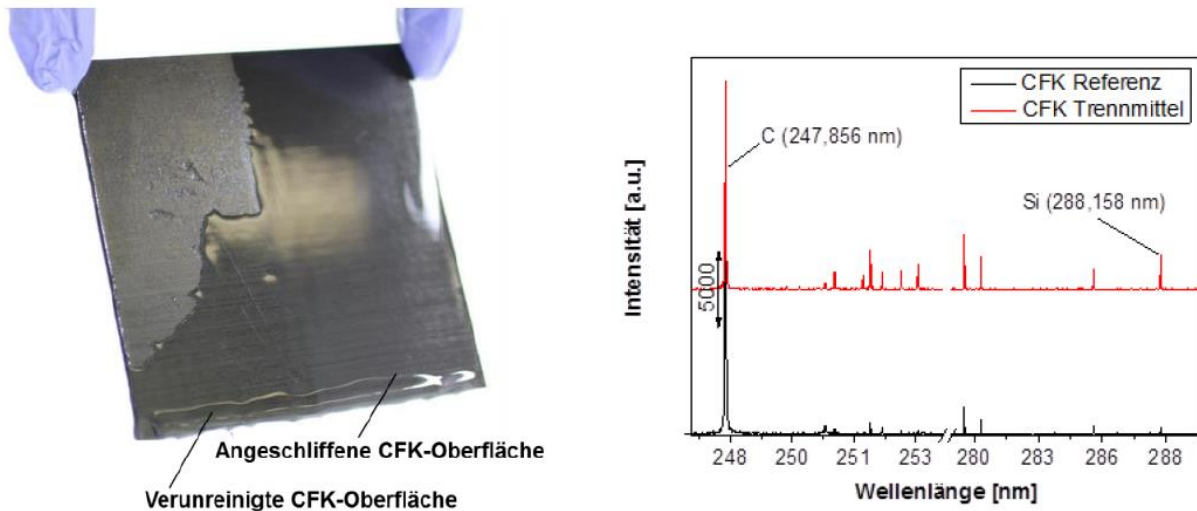


Abbildung 2: Bewertung einer CFK-Oberfläche mittels Benetzungsprüfung (links) sowie durch ein LIBS-Spektrum (rechts)

Mit der Möglichkeit eine Materialanalyse bis zu einer Entfernung von mehreren Metern durchzuführen, verfügt die laserinduzierte Plasmaspektroskopie (LIBS) über ein hohes Potential für eine mobile vor-Ort Qualitätskontrolle, insbesondere für die im Rahmen des vorliegenden Projektvorhabens angestrebte Analytik von Kontaminationen in den strukturellen Klebungen. Die Proben können prinzipiell fest, flüssig und gasförmig sein.

Aufgrund der zahlreichen Vorteile wird die LIBS vor allem in Bereichen angewendet, die mit anderen Messverfahren nicht zugänglich sind, oder wo eine Messung mit herkömmlichen Verfahren zu lange dauern würde.

Die durch LTB angebotenen industriellen LIBS-Produkte ermöglichen die quantitative und qualitative Multi-Elementanalyse von Proben und die Klassifizierung von Metallen und Legierungen. LIBS wird auch immer öfter in der Exploration eingesetzt. Die Hauptanwendungen betreffen die Analyse der Elementgehalte von Eisen-, Kupfer und Phosphaterzen. Derzeitige Industrie-LIBS-Messsysteme sind noch relativ groß und schwer und nur für den stationären Betrieb geeignet.

Die Verbundpartner haben umfangreiche Kenntnisse in der Analyse von atomarer Materialzusammensetzung und der Integration von Messsystemen in industrieller Umgebung.

Dabei konnte auf eine große Erfahrung in der Anwendung messtechnischer Methoden zurückgegriffen werden.

Oberflächenprüfungen von Beschichtungen und Klebungen sind immer noch, auch bei Großstrukturen, ein durch Handarbeit geprägtes Verfahren. In letzten Jahren können immer größere Strukturen gefertigt werden. Chemische Analysen der Oberflächen als Bestätigung des Oberflächenzustandes sind nur an fertigungsbegleitenden Proben in aufwendigen Laborversuchen möglich. Um eine entsprechende, schnelle Qualitätskontrolle durchzuführen, wurde im Rahmen des Projekts ein Messkopf am Roboter entwickelt, der eine großflächige Analyse direkt auf den relevanten Bauteilbereichen ermöglicht. Dabei handelt es sich um eine Innovation sowohl hinsichtlich der Gerätetechnologie als auch in Bezug auf die weitgefächerten Anwendungsbereiche. Erstmals konnte ein kleiner, kompakter und leichter Messkopf mit dem Roboter integriert werden, der eine Qualitätskontrolle direkt auf der relevanten Stellen ermöglicht.

Die Verbundpartner verfügen über keine Patente, die im technologischen Zusammenhang mit der entwickelten Technologie stehen. Den Verbundpartnern sind keine Fremdpatente bekannt, die die Durchführung des Projekts behindert haben.

Literaturstellen

1	Habenicht, G., Kleben – Grundlagen, Technologien, Anwendungen, 5. erweiterte u. aktualisierte Auflage, Berlin: Springer Verlag, 2006
2	Possart, W.(Ed.), Adhesion, Current research and Applications, Weinheim: Wiley-VCH, 2005
3	Starck, F., Kleben von Kunststoffen, Kleben: Grundlagen, Forschungsergebnisse, Anwendungen, Tagungsbuch, Regensburg: Otti-Kolleg, 2004
4	Hauert, R., Hug, P., Adhäsion als Grenzflächenproblem, in: Kleben- 16. Internationales Symposium Swissbonding, 1ff, Schindel-Bidinelli, E. (Hrsg.), Rapperswill, Schweiz, 2002
5	Heßland, A., Hennemann, O.-D., Qualitätssichernde Maßnahmen in der Klebtechnik, Adhäsion Kleben und Dichten, 38, 10ff, 1994
6	G. D. Davis, Contamination of Surfaces: Origin, Detection and Effect on Adhesion, Surface and Interface Analysis 20 (1993), 368-372
7	Wilken, R., Hennemann, O.-D., Silikonkontaminationen: Qualitative und Quantitative Charakterisierung, Adhäsion Kleben & Dichten, 1-2, 36ff, 2002
8	Wilken R., Buchbach, S., Hennemann, O.-D., Wann schädigen Silikonkontaminationen Haftklebungen und Lackierungen?, Adhäsion Kleben & Dichten, 1-2, 26ff, 2005
9	Czarnecki, J. v., Hayek-Boelingen, M. v., Gudladt, H.-J., Schenkel, H., Kontaminationstolerantes Kleben – aktueller Stand der Entwicklung, Adhäsion Kleben & Dichten, 4, 36ff, 2004
10	Fricke, A., Untersuchung des Einflusses silizium-organischer Kontaminationen auf die Adhäsionseigenschaften polymerer Wekstoffe, Diplomarbeit, TU-Clausthal, 2007
11	Parker, B. M., Waghorne, R., Testing Epoxy Composite Surfaces for Bondability, Surf. Interf. Anal., 17, 471ff, 1991
12	Beer, T., Feßmann, J., Spot-Feinreinigung in der Mikrotechnik, MO, 55 (11), 16ff, 2001
13	Beer, T., Feßmann, J., Nicht nur sauber, sondern rein, MO, 56 (4), 19ff, 2002
14	Behrning, S., Prozessintegrierte Messung der Oberflächenreinheit, JOT, 8, 48ff, 2004
15	Mundwiler, R., Anthamatten, B., Determination and Influence of the Cleanness of Surfaces in the Adhesion Process, Swiss Aircraft and Systems Company (SF), 1996
16	Neubauer, A., Kluge, R., Erfassung von Restschmierstoffen auf Blechoberflächen, JOT, 4, 64-70, 2003
17	Schaller, A., Reinigungskontrolle in Sekunden, JOT, 7, 54ff, 2003
18	Krauth, P. J., Nicoli, H., Krannich, S., Pogmore, C. E., Hanström, S., Montan, S., Österholm, L. H., Online measurement of the surface cleanliness of steel strips Analytical techniques for processes products and the environment, Final Report, European Commission, EUR 19893 EN, 2001
19	Smith, T., Surface Quality Unit for Inspection by Nondestructive Testing (SQUINT), National Sample Technical Conference, 576-587, 1983
20	Shlanger, S., Epstein, G., Optically Stimulated Electron Emission (OSEE): A Non-Invasive Technique for Contamination Detection, Review of Progress in Quantitative Nondestructive Evaluation, 10, 589-595, 1991
21	Miasik, J., Measurement of surface cleanliness of steel strip on-line Phase 1: Development of design concepts, Final Report, European Commission, EUR 15813 EN, 1996
22	Markus, S., Wilken, R., Dieckhoff, S., Fehlervermeidung durch In-line-Monitoring des Oberflächenzustands, Adhäsion Kleben & Dichten, 4, 20ff, 2006

23	Markus, S., Meyer, U., Wilken, R., Dieckhoff, S., Hennemann, O.-D., Detection of Contaminants on Polymer Surfaces Using Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS), in: Polymer Surface Modification: Relevance to Adhesion, Mittal, K. L. (Ed.), (4), Utrecht: VSP, 2007 (in Press)
24	S. Markus, R. Wilken, S. Dieckhoff, O.-D. Hennemann, Quality Monitoring of CFRP Surfaces in Bonding and Coating Processes, European Coatings, 7, 7 ff, 2007
25	S. Markus, Die Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) als Inline-Verfahren zur Detektion von Oberflächenkontaminationen im Bereich der Klebtechnik, Dissertation, Shaker Verlag, Aachen 2008
26	T. Gesang, S. Markus, J. Haberland, Inline Nachweis kritischer Oberflächenkontaminationen beim SMD-Leitkleben mittels LIBS zur Qualitätssicherung, in: PLUS, 12/2009; 2831 ff, 2009
27	R. Wilken, S. Markus, M. Amkreutz, C. Tornow, A. Seiler, S. Dieckhoff, U. Meyer, Prüfverfahren und Prüfvorrichtung, DE 102005027106 B3 (2007-01-04), FhG zur Förderung der angewandten Forschung e.V.

1.5 Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Mit Airbus Helicopter konnten die Projektpartner einen Industriepartner gewinnen, der großes Interesse an der entwickelten Technologie für die Qualitätsprüfung von CFK Bauteilen hat. Airbus Helicopter stand während des Vorhabens beratend zur Verfügung und lieferte reale Proben aus der Fertigung von Luftfahrtbauteilen.

2. Eingehende Darstellung

2.1 Verwendung der Zuwendung und des erzielten Ergebnisses im Einzelnen, mit Gegenüberstellung der vorgegebenen Ziele

Die erhaltenen Fördermittel wurden entsprechend der Planung für Personal-, Material- und Reisekosten ausgeben. Die Verwendung der Mittel spiegelt sich durch das erfolgreiche Abschließen der einzelnen Arbeitspakete und dem Erreichen der formulierten Meilensteine entsprechend der Arbeitsplanung wider.

Tabelle 1 Vergleich Zielsetzung und Ergebnis

Arbeitspaket / Meilenstein	Ergebnis / Meilenstein	erfüllt
AP 1.1: Definition Einsatzgebiete	Definition der Anforderungen an das Gerät und Einsatzgebiete (MS 1)	ja
AP 1.2: Laserschutzkonzepte	Definition der geeigneten Laserschutzkonzepte (MS 1)	ja
AP 1.3: Detektion neuer Kontaminationen	Die Untersuchungen sind durchgeführt	ja
MS 1: Anforderungen/Randbedingungen sind definiert	Mit Abschluss des HAP1 sind die Anforderungen und Einsatzgebiete für das Messsystem spezifiziert. Geeignete Laserschutzkonzepte sind erarbeitet und evaluiert. Die Untersuchungen der relevanten, aber bisher nicht detektierbaren Kontaminationen sind durchgeführt.	ja
AP 3.1: Entwicklung und Konstruktion Messkopf	Geeignete Komponenten für den Messkopf sind ausgewählt Spektrometer-Detektor-Einheit ist ausgewählt Konstruktion des Messkopfs ist abgeschlossen Optische Wegstrecke kann frei gehalten werden	ja
AP 3.2: Aufbau Messkopf und Funktionstests	Der Messkopf ist fertig. Testphase ist abgeschlossen (MS 3)	ja
AP 3.3: Softwareentwicklung und Implementierung	Kommunikation mit SPS ist softwaremässig gelöst Algorithmen zur Datenanalyse sind entwickelt Implementierung der neuen Algorithmen ist abgeschlossen	ja
AP 3.4: Integration Messkopf an Robotersystem	Funktionsfähiges Gesamtsystem Reproduzierbarkeit der Ergebnisse Stabilität des Messsystems ist geprüft	ja
MS 3: Gesamtsystem bereit für Systemtests	Alle für das Messsystem relevanten Komponenten sind festgelegt. Das Gesamtmesssystem ist aufgebaut. Das Gerät ist bereit für die Testphase.	ja
AP 4.1: Systemtest an definierten Oberflächen	Funktionsfähiges Gesamtsystem Reproduzierbarkeit der Ergebnisse Stabilität des Messsystems ist geprüft	ja
AP 4.2: Belastungstest Gesamtsystem	Erfahrung zum dauerhaften Einsatz des Systems in Fertigungsumgebungen	ja

Im Gesamtergebnis des Forschungsvorhabens ALASKA ist es den Projektpartnern LTB und Fraunhofer IFAM gelungen, ein Funktionsmuster eines kompakten LIBS-Messkopfs zu realisieren, welches eine automatisierte, robotergeführte Echtzeitanalytik von Materialsystemen ermöglicht. Mit der exemplarischen Anwendung auf Probenmaterialien in Leichtbauweise, hier kohlenstoffverstärkter Kunststoff aus der Luftfahrt, ist es gelungen, die Oberflächengüte vor dem Beschichten, Kleben oder Lackieren als qualitätssicherndes Messverfahren für automatisierte Fertigungs- und Beschichtungsprozesse zu qualifizieren.

Hardware ALASKA LIBS-Messsystem

Nach Abschluss der Konstruktion, des Aufbau und Parametrierung des LIBS-Messsystems sind schwerpunktmäßig folgende Ergebnisse aufzuzählen: Die technische Herausforderung lag insbesondere in der notwendigen Kompaktheit und geringe Masse des LIBS-Messkopfs, da der vorhandene Industrieroboter eine Last von max.20 kg tragen kann. Das entstandene Funktionsmuster hat folgende technische Eigenschaften:

- kompakter Messkopf mit Abmessungen (BxTxH): 325 mm x 205 mm x 300 mm
- Masse LIBS-Messkopf: < 8 kg
- stabiles und robustes Gehäuse, vibrationsfester Aufbau
- IP-Schutzart nach DIN EN 60529: IP64
- Sende- und Empfangsoptik integriert
- LIBS-Laser mit $\lambda=1.064\text{nm}$ im Messkopf integriert
- Faser gekoppelt an externes Echelle-Spektrometer
- Medienversorgung durch externe Versorgungseinheit
- PC basierte Steuerung u. steuerungstechnische Kopplung mit Roboter Kuka KR20

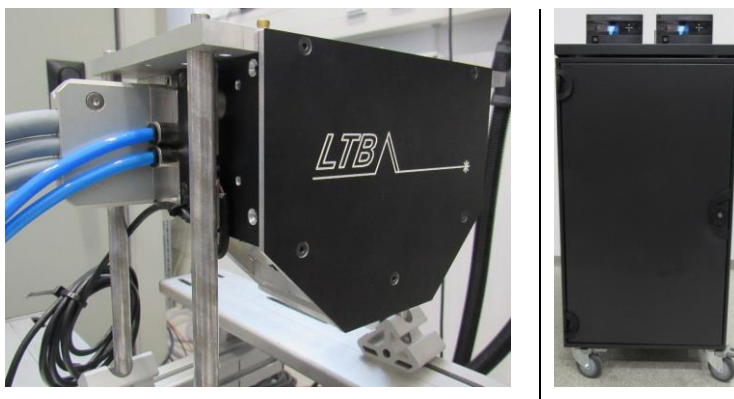


Abbildung 3: ALASKA LIBS-Messkopf (links) und dazugehörige Versorgungseinheit (rechts)

Probenpräparation, Referenzanalytik und LIBS-Messungen des Fraunhofer IFAM

Bei den im Rahmen des Projekts zu untersuchenden Leichtbaumaterialien aus der Luftfahrt handelte es sich im kohlenstoffverstärkten Kunststoff (CFK). In der Prozesskette der Bauteilfertigung ist es u.a. notwendig, die Bauteiloberfläche chemisch zu behandeln. Für die Folgeprozesskette ist es aus qualitätssichernden Gesichtspunkten wie Haftbarkeit daher relevant, Rückstände elementspezifischer Oberflächenkontaminationen zu bestimmen. Das IFAM hat daher Proben mit definierten Oberflächenzuständen hergestellt, die mittels XPS als Referenzanalytik charakterisiert und an einem bestehenden LIBS-Labora Aufbau des IFAM analysiert wurden (Tabelle 2). Dabei handelt es sich um das Silizium haltige Trennmittel Frekote, das ca. 10 nm dick auf die CFK-Oberfläche per Dip-Coating aufgetragen worden ist.

Tabelle 2: IFAM XPS-Referenzanalytik und IFAM LIBS-Messergebnisse der CFK Proben, deren Oberflächen mit Si-haltigem Trennmittel (Frekote Lösung) präpariert wurden (Dip-coating).

Frekote Lösung [%]	Si XPS [atom%]	Rep 1 Si (288nm) / C (247nm)	Rep 2 Si (288nm) / C (247nm)	Rep 3 Si (288nm) / C (247nm)
0	0,3 ± 0,14	0,0589 ± 0,0043	0,0589 ± 0,0043	0,0589 ± 0,0043
1	1,13 ± 0,10	0,074 ± 0,0055	0,0577 ± 0,0033	
2	1,9 ± 0,18	0,097 ± 0,0093	0,1046 ± 0,008	
3	5,54 ± 0,64	0,1294 ± 0,0089	0,1351 ± 0,0073	0,1226 ± 0,0081
4	2,83 ± 0,26	0,0846 ± 0,008	0,089 ± 0,005	
7	8,05 ± 0,35	0,1675 ± 0,0112	0,172 ± 0,0143	0,1606 ± 0,0123
10	11,4 ± 0,28	0,1978 ± 0,0098	0,1859 ± 0,0104	0,1848 ± 0,0111

Für Rep 1 Probe „4% Frekote“ wurden nur 2,825 atom% Si am XPS gemessen, die LIBS-Messungen deuten hier auf eine noch geringere Si-Konzentration hin. Der Datenpunkt wurde markiert.

Für Rep 2 Probe „0% Frekote“ werden ähnliche Si-Konzentration wie in Probe „1% Frekote“ mittels LIBS gemessen, die XPS Ergebnisse zeigen jedoch einen deutlichen Unterschied. Der Datenpunkt wurde markiert.

Analog zu Rep 1 liegt auch bei Rep 2 „4% Frekote“ ein deutlicher Minderbefund vor. Der Datenpunkt wurde markiert.

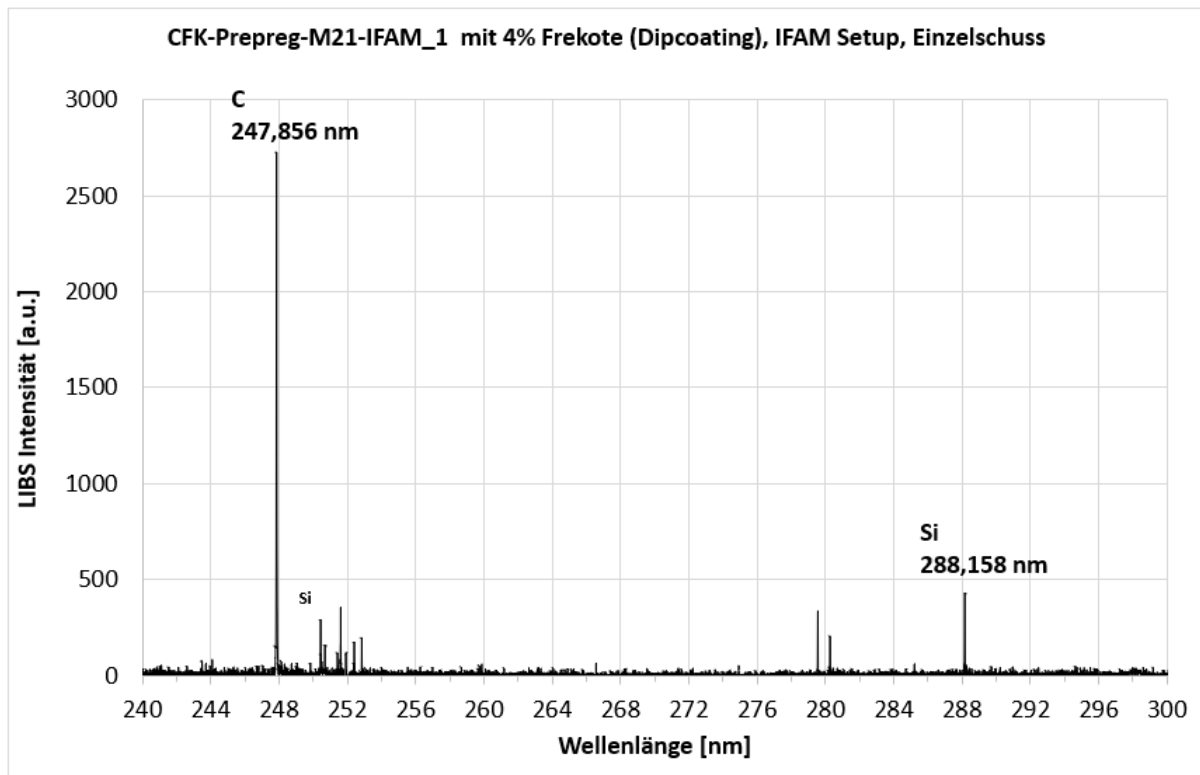


Abbildung 4: LIBS-Einzelspektrum einer CFK-Proben im Spektralbereich 240-300 nm, die mit Si-haltigem Trennmittel (4% Frekote Lösung) im Dip-coating Verfahren präpariert wurde. Gemessen mit dem IFAM LIBS-Labora Aufbau mit Laserwellenlänge 1.064nm und 180 mJ Laserpulsenergie.

Abbildung 4 zeigt ein charakteristisches LIBS Spektrum einer CFK-Probe mit 4% Frekote Kontamination, gemessen am bestehenden IFAM LIBS-Labora Aufbau.

Die graphischen Darstellungen der Ergebnisse der XPS-Referenzanalytik und LIBS-Analytik mit einem bestehenden LIBS-Labora Aufbau des IFAM in Abbildung 5 zeigen, dass ein reproduzierbarer Zusammenhang zwischen der oberflächennahen prozentualen Siliziumkontamination bei einer CFK-Probe und dem Si/C Spektrallinienintegralverhältnis der LIBS-Messung festzustellen ist.

LIGHT. PRECISION. ANALYTICS.

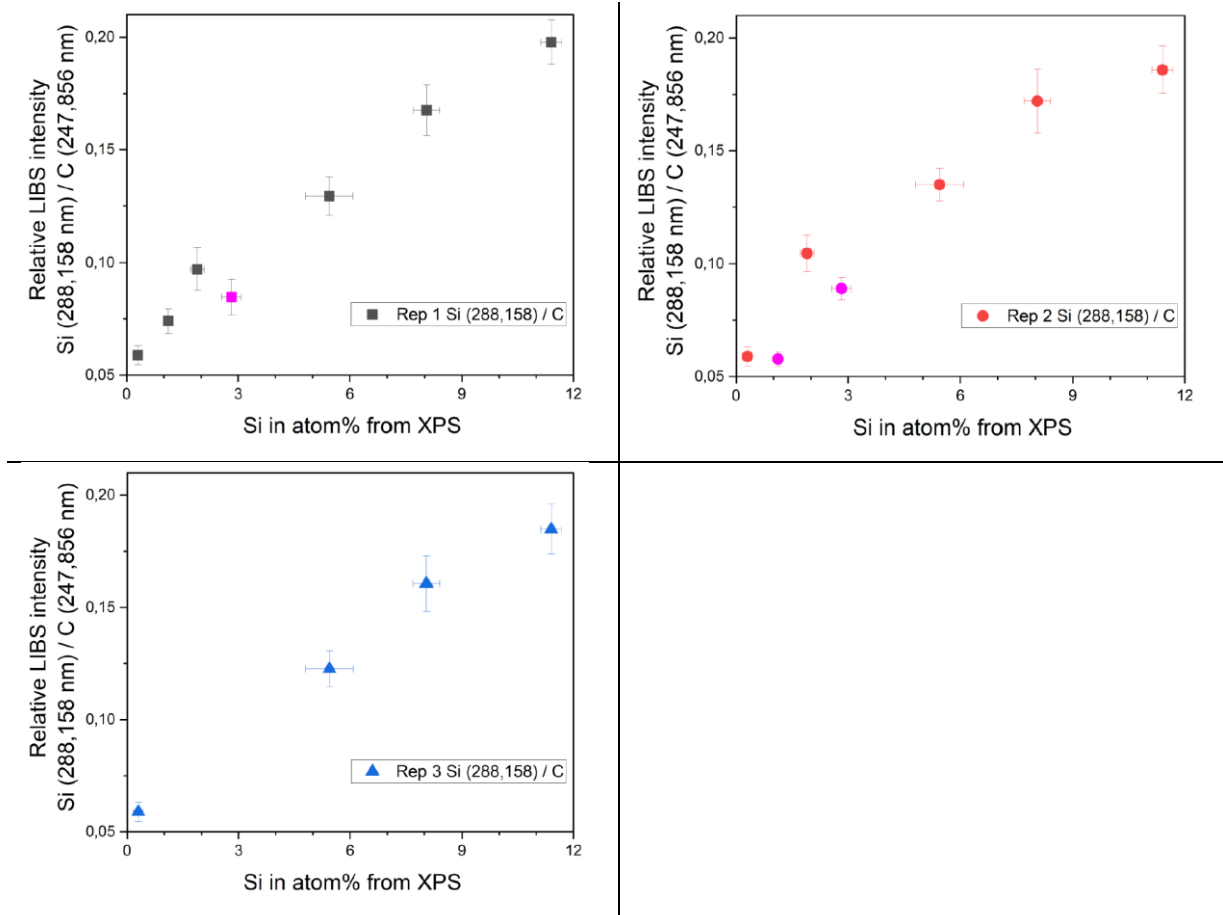


Abbildung 5: Analyseergebnis der LIBS-Messung von CFK-Proben, die mit Si-haltigem Trennmittel (Frekote Lösung) präpariert wurde. LIBS-Messung erfolgte an einem bestehenden LIBS-Laboraufbau des Fraunhofer IFAM, Laserwellenlänge 1.064 nm, ca. 180 mJ Laserpulsenergie, statische Einzelschussmessungen an 60 verschiedenen Positionen pro Probe. Statistische Mittelwertbildung der Spektrallinienintegralverhältnisse für Si @ 288,158 nm zu C @ 247,856 nm mit 95% Konfidenzintervall.

LIBS-Messungen mit ALASKA LIBS-Messkopf

Nach erfolgter Realisierung des LIBS-Messkopfs fanden bei LTB umfangreiche LIBS-Messungen statt. Ausgangspunkt der Messreihen war die Vorgehensweise des Projektpartners IFAM, die bereits ausreichend Erfahrungen bei der LIBS-Analytik von CFK-Material gesammelt hatten.

Bei den LIBS-Messungen der CFK Proben mit dem ALASKA LIBS-Messkopf fiel sofort auf, dass im Gegensatz zum IFAM LIBS-Labora Aufbau neben den elementspezifischen Emissionslinien der Atomspektroskopie (Linienspektrum) auch Molekülbanden im Spektrum deutlich zu erkennen sind. Diese bestehen aus so dicht gehäuften, einzelnen Linien, dass sie zusammengesetzte Gruppen, sogenannte „Banden“, bilden.

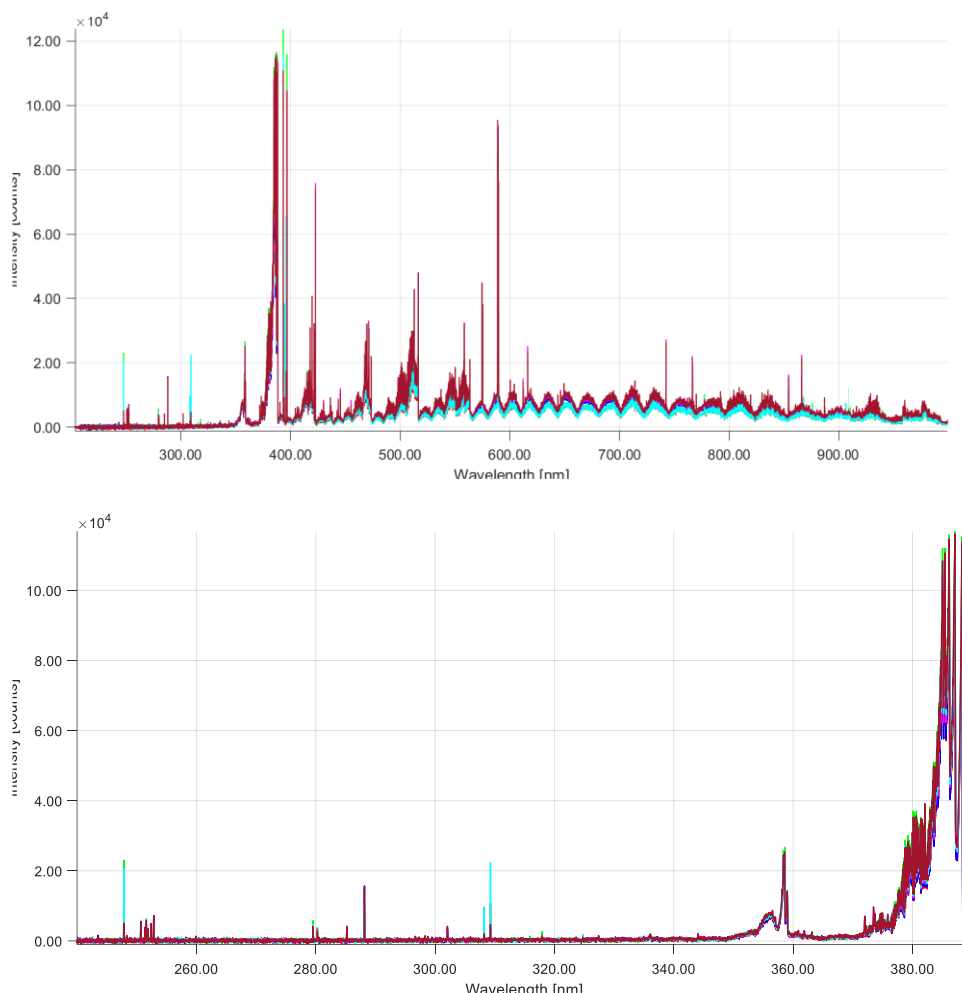


Abbildung 6: Exemplarische LIBS-Spektren von CFK-Proben, gemessen mit dem ALASKA LIBS-Messkopf. Übersichtsspektrum gesamter Wellenlängenbereich (oben), Übersichtsspektrum Wellenlängenbereich 240-390nm (unten). Deutlich erkennbar sind C-Molekülbanden wie z. B. bei ca. 388 nm.

Trotz intensiver Bemühung und zahlreicher Parametervariationen (u.a. Messabstand, Laserpulsenergie, Anzahl akkumulierter Laserpulse/Spektrum etc.) gelang es LTB nicht, vergleichbare LIBS-Resultate wie das IFAM für den Fall einer statischen Messung zu erzielen, weder im Einzellaserschuss noch nach Erhöhung der Laserschüsse pro Messposition. Stets waren die Messergebnisse unbefriedigend, die Oberflächenkontamination nicht reproduzierbar und nicht mit ausreichend hohem Signal-Rausch-Verhältnis (SNR) detektierbar.

Bei der statischen Messung wird der LIBS-Messkopf orthogonal zur Probenoberfläche im Messfokus positioniert und verbleibt während der Messung statisch. Mit zunehmender Anzahl von aufeinanderfolgenden Laserschüssen wird an der Messposition Material von der Probenoberfläche lateral ablatiert. Werden LIBS-Signale der einzelnen Laserschüsse dabei akkumuliert, so erhält man im Idealfall zwar ein besseres Signal-Rausch-Verhältnis, verliert aber oberflächennahe Elementinformationen, da zunehmend Material aus dem bulk gemessen wird. Bei einer Schichtdicke des Silizium haltigen Frekote von < 10 nm ist diese Schicht bereits nach wenigen, wenn nicht sogar nach einem Einzellaserpuls aufgrund des optischen Design mit dem ALASKA LIBS-Messkopf vollständig ablatiert.

Der Projektpartner IFAM defokussiert den eigenen Laser absichtlich um den Messfleck zu vergrößern und somit den lateralen Energieeintrag im Einzelpulsmessverfahren auf ein notwendiges Minimum für die Erzeugung eines LIBS-Plasma zu begrenzen.

Hinzu kommt, dass aufgrund der faserartigen Struktur des Verbundwerkstoffs CFK und der Unwissenheit über die Vollständigkeit der Oberflächenbenetzung der Dip-coating Präparation mit Frekote die Messung auf einer einzigen Position nicht repräsentativ sein kann.

LTB hat im Anschluss das ALASKA Messsystem für eine dynamische Messung angepasst. Dabei wird der LIBS-Messkopf während der Messung im Soll-Messabstand über die Probe verfahren, so dass sich die relative Position zwischen Probe und LIBS-Messkopf stets ändert. Mit dieser sogenannten „on the fly“-Messung wird erreicht, dass sich die Laserschussmarken auf der Probe nicht überlappen und somit pro Laserschuss so wenig Probenmaterial wie möglich lateral ablatiert wird. Gerade bei zu untersuchenden dünnen Materialschichten ist dies notwendig, da das akkumulierte Spektrum sonst primär Informationen aus tieferliegenden Schichten liefert (bulk) während oberflächennahe Informationen verloren gehen.

Um den Automatisierungsablauf des Industrieroboters des Projektpartners IFAM bei einer dynamischen Messung inhouse bei LTB zu simulieren, hat LTB einen motorisch verfahrbaren xyz-Linearachsensystem konstruiert, aufgebaut und den bereits vorhandenen LIBS-Messkopf daran angebaut. Für die Steuerung der Motoren mussten entsprechende Softwarelösungen erarbeitet und in die vorhandene Steuerungssoftware implementiert werden (Abbildung 7).

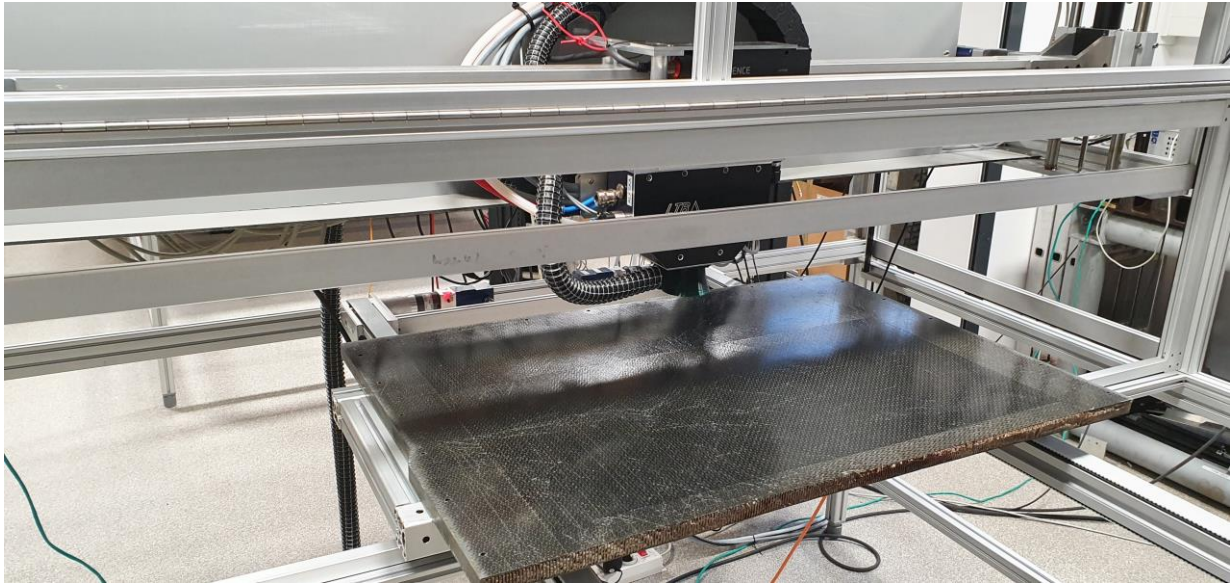


Abbildung 7: xyz-Linearachsentisch mit kompaktem ALASKA LIBS-Messkopf bei LTB, LIBS-Messung an einem CFK-Flugzeugbauteil von Airbus, das der Projektpartner IFAM zur Verfügung gestellt hat.

Nach einer Reihe verschiedener Parametervariationen (u.a. Messabstand, Anzahl akkumulierter Laserpulse/Spektrum etc.) wurde ein Parametersatz empirisch ermittelt, mit dem reproduzierbare Ergebnisse erreicht werden konnten.

Hierbei wurden die Proben mit einem Laserpulsabstand von 200 μm mit 50 Pulsen / Spektrum mit insgesamt 34 Spektren pro CFK-Probe verteilt auf 5 Linien à 60 mm gemessen. (Delay 1,2 μs ; Gain 12; Auslesefrequenz 10 MHz). Für die statistische Analytik wurde aus den 34 Einzelspektren jeweils ein Mittelwertspektrum pro Probe gebildet und ausgewertet. Für einen Messabstand, der 4 mm oberhalb des optimalen Messfokus des ALASKA LIBS-Messsystems liegt, konnten bislang die besten Resultate erzielt werden.

Die Vektornormierung des Wellenlängen gefilterten Spektrums auf die Kohlenstoffemissionslinie C @ 247,856 nm zeigte jedoch im Vergleich zu den Ergebnissen des Projektpartners IFAM nicht die erhoffte Korrelation zwischen LIBS-Signalintensität und Si-Kontamination (Abbildung 8).

Wird die Vektornormierung jedoch auf die CN-Molekülbande @ ca. 388 nm angewandt und die Silizium Emissionslinie @ 288,158 nm betrachtet, so ergibt sich ein konkreter Zusammenhang zwischen Kontaminationsgehalt und Spektralintensität (Abbildung 9).

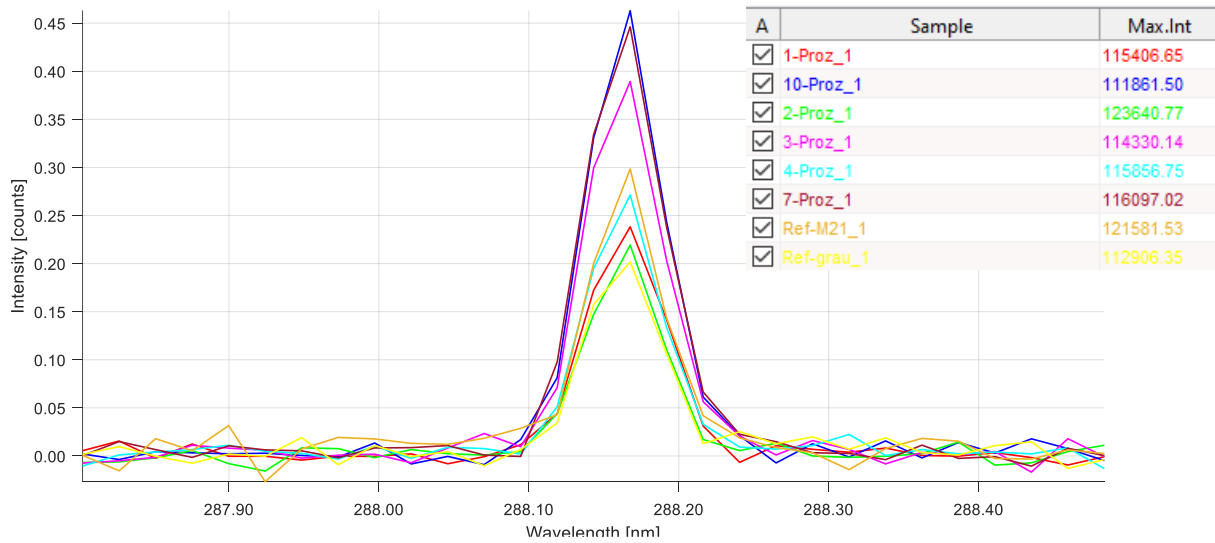


Abbildung 8: Mittelwertspektren aus 34 Einzelspektrum / CFK.-Probe mit unterschiedlicher Frekote Kontamination (0%, 1%, 2%, 3%, 4%, 7%, 10%). Angewandt wurde ein Wellenlängenfilter (240-300 nm) mit Vektornormierung auf C @ 247,856 nm, dargestellt ist die Si-Emissionslinie bei 288,158 nm.

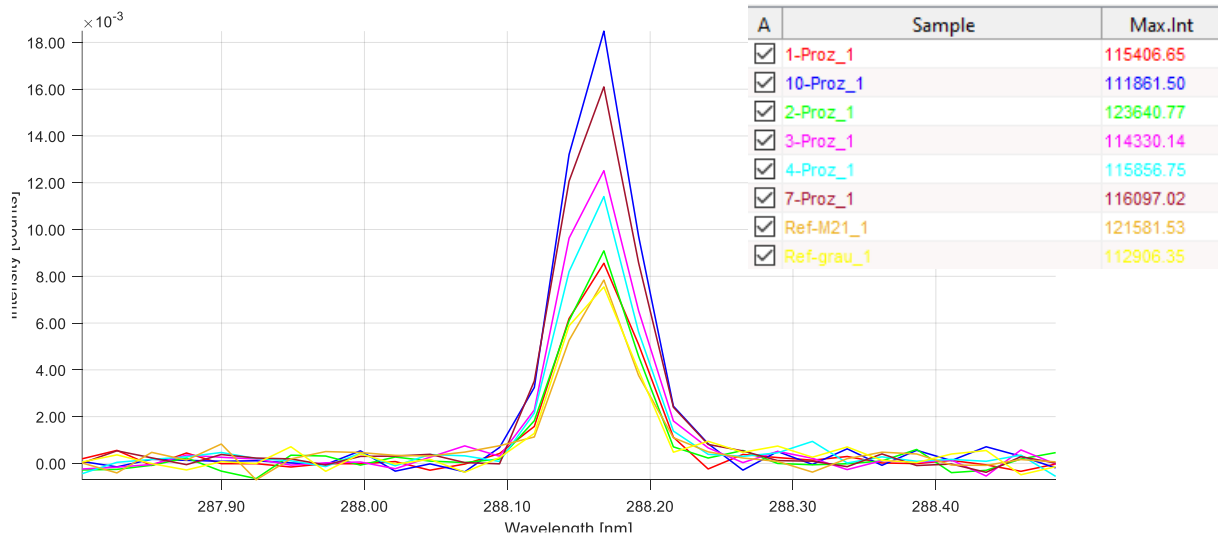


Abbildung 9: Mittelwertspektren aus 34 Einzelspektrum / CFK.-Probe mit unterschiedlicher Frekote Kontamination (0%, 1%, 2%, 3%, 4%, 7%, 10%). Angewandt wurde ein Wellenlängenfilter (250-390 nm) mit Vektornormierung auf CN-Molekülbande @ ca. 388 nm, dargestellt ist die Si-Emissionslinie bei 288,158 nm.

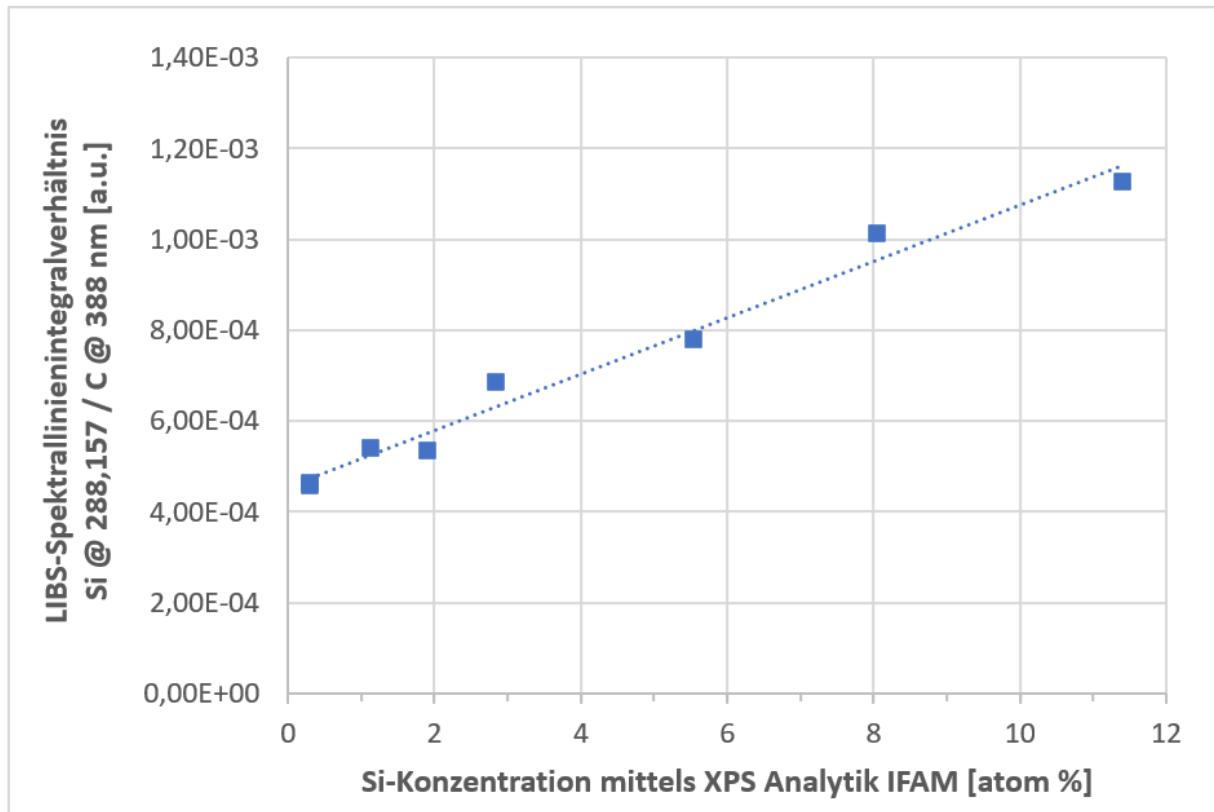


Abbildung 10: Semiquantitative Elementanalyse der auf die CN-Molekülbande @ ca. 388 nm Vektor normierten Mittelwertspektren. Dargestellt sind die Spektrallinienintegralverhältnisse für Si @ 288,158 nm zur CN-Molekülbande @ ca 388 nm für verschiedene Silizium Kontaminationen auf der CFK-Oberfläche, die mit XPS Referenzanalytik durch den Projektpartner IFAM ermittelt wurden.

Eine semiquantitative Elementanalyse, dargestellt in Abbildung 10, zeigt, dass es bei der Normierung auf die CN-Molekülbande @ ca. 388 nm einen nahezu linearen Zusammenhang zwischen der Frekote bedingten Silizium Konzentration auf der CFK-Oberfläche und der gemessenen LIBS-Signalintensität gibt. Dieser Zusammenhang deckt sich mit den unabhängig davon ermittelten LIBS-Ergebnissen des Projektpartner IFAM und konnte durch LTB mehrfach reproduziert werden.

Im Gesamtfazit ist es demnach gelungen, dass ALASKA LIBS-Messsystem mittels einer dynamischen LIBS-Messung für die prinzipielle Analytik oberflächennaher Kontaminationen am Beispiel des Silizium haltigen Trennmittels Frekote auf CFK zu qualifizieren.

LIGHT. PRECISION. ANALYTICS.

Das LIBS-Messsystem wurde abschließend beim Projektpartner IFAM in Bremen für Gesamtsystemtests unter idealisierten Bedingungen an einen Industrieroboter Kuka KR20 installiert und für LIBS-Messungen an ausgewählten Proben verwendet.

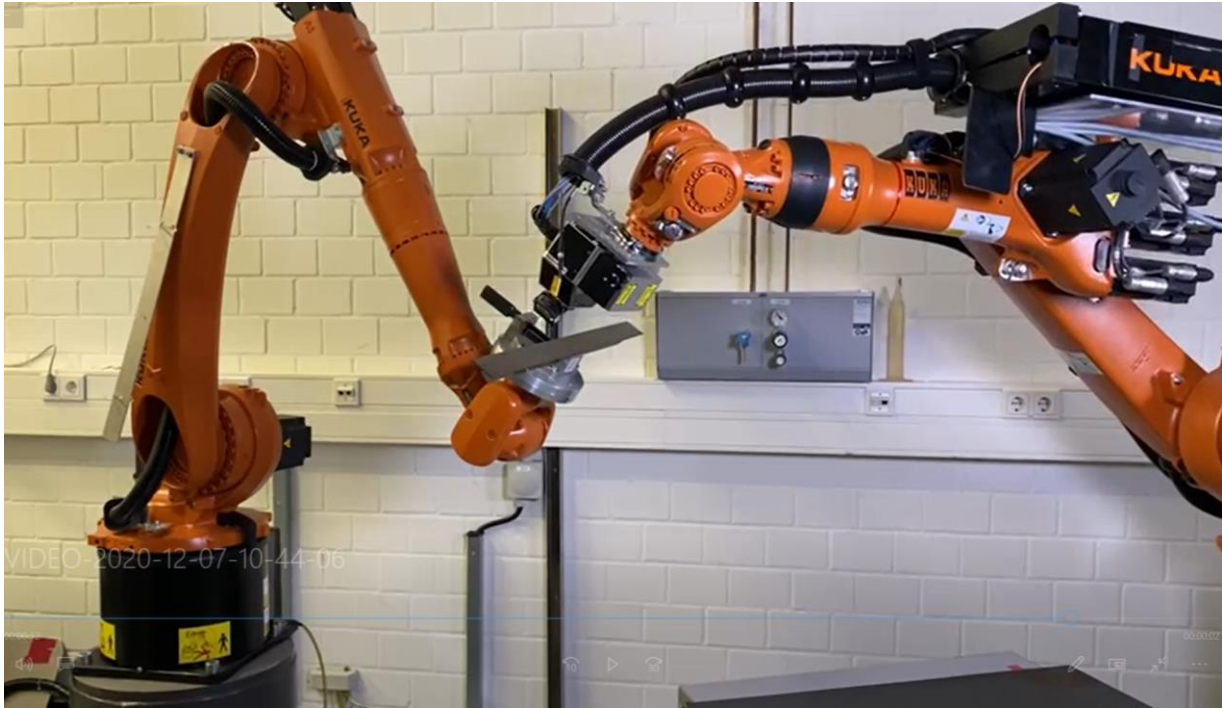


Abbildung 11: ALASKA LIBS-Messkopf am Industrieroboter des Projektpartners IFAM in Bremen

LIGHT. PRECISION. ANALYTICS.

Auf detaillierte Teilergebnisse der einzelnen Arbeitspakete und Meilensteine wird an dieser Stelle auf die entsprechenden Zwischenberichte verwiesen, die halbjährlich eingereicht worden sind.

Im Gesamtergebnis des Forschungsvorhabens ALASKA ist es den Projektpartnern LTB und Fraunhofer IFAM gelungen, ein Funktionsmuster eines kompakten LIBS-Messkopfs zu realisieren, welches eine automatisierte, robotergeführte Echtzeitanalytik von Materialsystemen ermöglicht.

2.2 Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Bei der Durchführung des Projekts sind Personalkosten, Materialkosten und Reisekosten entstanden. Die Personalkosten sind mit 77% der mit Abstand größte Posten, gefolgt von den Materialkosten mit 22,5%. Die Reisekosten nehmen mit unter 1% eine untergeordnete Rolle ein.

2.3 Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Mit dem vorliegenden Projektvorhaben eröffnete sich für die beteiligten Projektpartner die Möglichkeit neue Technologie- und Anwendungsfelder zu erschließen und diese unternehmerisch und wissenschaftlich zu nutzen. Dabei wurden eine nachhaltige Entwicklung, Fertigung und Implementierung des zu entwickelnden LIBS-Messkopfs und des Analyseverfahrens angestrebt. Eine ausschließliche Finanzierung des Projekts durch LTB oder der Forschungseinrichtung war aufgrund der wirtschaftlichen Lage bzw. der Haushaltszusammensetzung nicht möglich. Mit der Förderung des Vorhabens wurden die dringend benötigten personellen Voraussetzungen für die Bearbeitung geschaffen.

2.4 Voraussichtlicher Nutzen, insbesondere der Verwertbarkeit des Ergebnisses im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans

Nach erfolgreichem Projektabschluss und dem Vorliegen verwertbarer Ergebnisse plant LTB eine Produktentwicklung aus dem entstandenen Prototyp, für die ca. 1,5 Jahre benötigt werden und für die folgende Meilensteine definiert sind (Abbildung 12, Tabelle 3):

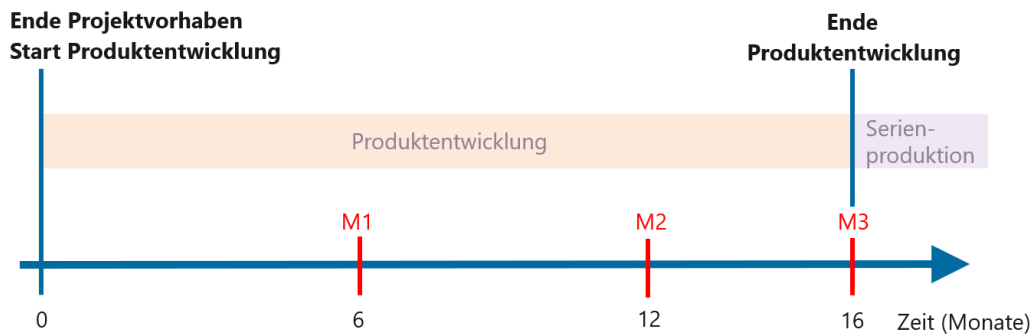


Abbildung 12: Zeitstrahl Produktentwicklung

Tabelle 3 Meilensteine Produktentwicklung

Zeit nach Projektende	Zielsetzung und Meilensteine
0 – 6 Monate	Produktentwicklung und Nullserie Designentwicklung Erstellung Fertigungsunterlagen und Dokumentation Preiskalkulation Bau einer industriellen Nullserie
M1	Gerätweiterentwicklung für Anwendungsbereich ist erfolgreich abgeschlossen Kalkulierter Gerätepreis erlaubt realistischen Absatz im Zielmarkt
7 – 12 Monate	Feldtest Übergabe der Nullserien-Geräte an potentielle Kunden Durchführung von Systemtests Auswertung der Feldtests und ggf. Redesign des Systems
M2	Feldtests der Nullserien-Geräte ist erfolgreich verlaufen Notwendige Anpassungsänderungen aus den Feldtests sind nicht kritisch
13 – 16 Monate	Serienentwicklung Kundenspezifische Anpassungsentwicklung Abläufe für Serienproduktion vorbereiten Produktwerbung: Unternehmenswebsite, gezieltes Ansprechen potentieller Kunden Produktvorstellung auf Fachmessen und in wissenschaftlichen Veröffentlichungen
M3	Marktreife des Produkts ist erreicht
ab 17 Monate	Serienproduktion Beginn der Serienproduktion nach Auftragseingang

Nach aktuellem Stand gibt es derzeit kein vergleichbares Produkt robotergeführter Messsysteme auf Basis der laserinduzierten Plasmaspektroskopie am Markt, das hinsichtlich Messperformance, Funktionalität und Kompaktheit in direkter Konkurrenz mit dem geplanten Produkt steht. Die geplante Integration des kompakten LIBS-Messkopfs in das Produktportfolio eröffnet für LTB neue Marktpotenziale und erweitert das Produktportfolio in Richtung mobiler, prozessintegrierter Messsysteme. Dies würde vor allem die Wettbewerbsposition von LTB gegenüber Mitbewerbern weiter steigern. LTB ist daher sehr zuversichtlich das neue Produkt erfolgreich am Anwendermarkt platzieren zu können. Hierzu zählen unter anderem die (teil)automatisierte Qualitätskontrolle in den Fertigungsprozessen in der zivilen Luftfahrt, Automobilindustrie, Windenergie und Schienenfahrzeugindustrie.

Je nach wirtschaftlicher Unternehmensentwicklung und Auftragslage plant LTB mittel- und langfristig ein bis zwei neue Mitarbeiter am Standort Berlin einzustellen.

In Zusammenarbeit mit dem Projektpartner IFAM, das u.a. als Schnittstelle zwischen Wissenschaft und Industrie fungiert, können ab sofort eventuelle Kundenanfragen für ein etwaiges kompaktes Messsystem für robotergeführte LIBS-Messungen zielgerichtet und kurzfristig angegangen werden. Durch den bestehenden Kontakt des IFAM zu den Firmen Airbus Operation Bremen sowie Airbus Helicopters sind zudem zwei Unternehmen zu nennen, die im Rahmen dieses Förderprojekts ein prinzipielles Interesse an dieser Technologie bereits kundgetan haben.

2.5 Während der Durchführung des Vorhabens dem ZE bekannt gewordenen Fortschritts auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen

Während der Projektdurchführung waren den Projektpartnern keine öffentlich zugänglichen Ergebnisse bekannt, die in Konkurrenz zu den Zielen dieses Vorhabens standen.

2.6 Erfolgte oder geplanten Veröffentlichungen des Ergebnisses nach Nr.11.

Die Ergebnisse unterliegen keiner Schutzrechtsanmeldung seitens LTB Lasertechnik Berlin GmbH.