

gefördert durch



Deutsche
Bundesstiftung Umwelt

www.dbu.de

Abschlussbericht AZ 32322/01

„Entwicklung und Test einer Laborvorrichtung zur Zusammenarbeit von Laserablation und
laserinduzierter Plasmaspektroskopie an metallischen Sekundärrohstoffen“

Arbeitstitel: COLA I (**C**ollaboration **O**f **L**IBS and **L**aser **A**blation)

Projektpartner:

PROASSORT GmbH

Clean-Lasersysteme GmbH

Secopta GmbH

Verfasst von:

Hans-Bernd Pillkahn, Philipp Soest, Sven Stissel, Josef Tholen

Dezember 2015

Beantragt: 02.07.2014

Bewilligt: 26.08.2014

Zwischenbericht: 23.03.2015

Projektende: 25.08.2015

Bewilligte Verlängerung Projektende: 31.10.2015

Abgabefrist Abschlussbericht: 15.12.2015

Förderfähige Gesamtkosten: EUR 290.760

06/02				Projektkennblatt der Deutschen Bundesstiftung Umwelt			
Az	32322	Referat	21	Fördersumme	EUR 124.900		
Antragstitel		„Entwicklung und Test einer Laborvorrichtung zur Zusammenarbeit von Laserablation und laserinduzierter Plasmaspektroskopie an metallischen Sekundärrohstoffen“ Arbeitstitel: COLA (collaboration of LIBS and laser ablation), Teilprojekt 1					
Stichworte		Sekundärrohstoffe, Kreislaufwirtschaft, neue Sensorverfahren zur quantitativen Kennung der Materialzusammensetzung					
Laufzeit		Projektbeginn		Projektende		Projektphase	
12 Monate		26.08.2014		Auf Antrag verlängert: 31.10.2015		1	
Zwischenbericht 23.03.2015							
Bewilligungsempfänger				PROASSORT GmbH		Tel	02392 806655 0
						Fax	
						Projektleitung Dr. Hans-Bernd Piilkahn	
Kooperationspartner		Clean-Lasersysteme GmbH Secopta GmbH					
Zielsetzung und Anlass des Vorhabens							
<p>Derzeit produktiv genutzte sensorgestützte Sortiersysteme sortieren metallische Förderströme qualitativ nach Kriterien wie Durchstrahlbarkeit, Farbe oder Leitfähigkeit. Für eine geschlossene Kreislaufwirtschaft müssen die Legierungsanteile in metallischen Sekundärrohstoffen in Zukunft quantitativ erfasst werden. Die Aufgabenstellung lässt nur mit Hilfe der laserinduzierte Plasmaspektroskopie (LIBS= laser induced breakdown spectroscopy) mit hinreichender Genauigkeit bei geforderter hoher Messgeschwindigkeit lösen. LIBS ist allerdings ein oberflächensensitives Messverfahren. Die auf Sekundärrohstoffen liegenden Beschichtungen und Verunreinigungen machen den Einsatz oft unmöglich.</p> <p>Es wird eine Laborvorrichtung entwickelt, die mit einem Hochleistungslaser Oberflächenbeschichtungen und -verunreinigungen von Metallschrotten mittels Laserpulsen zuvor verdampft (ablatiert) und so effektiv entfernt. Mit demselben Laser wird unmittelbar anschließend eine präzise, reproduzierbare und für die Werkstoffzusammensetzung des Grundmaterials repräsentative LIBS-Analyse der einzelnen Rohstoffstücke vorgenommen.</p>							
Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden							
<p>Entsprechend des erstellten Lastenhefts zum Laboraufbau erfolgt dieser bei Cleanlaser. Während regelmäßig stattfindender Projekttreffen werden die Funktionstests und die Leistungstests der Laborvorrichtung im Fortgang der Untersuchungen definiert und aktualisiert. Hauptaugenmerke liegen in der Optimierung der Signalstärke im komplexen Strahlengang, der Signalqualität über der Scanbreite, der Definition der Messaufsetzpunkte und in der Ablationszeit zur Verdampfung einer 15 µm dicken Zinkschicht auf Stahlblech. Zeitgleich werden bei PROASSORT Stoffflussuntersuchungen unter betriebsnahen Bedingungen initiiert. Sie dienen der Untersuchung der Kinematik der systemgerechten Zuführung von Schrottteilen bei wirtschaftlichem Durchsatz. Die Ergebnisse werden miteinander abgeglichen und synchronisiert. Aus den gewonnenen Erkenntnissen wird das Pflichtenheft für die Prototyp-Anlage entwickelt.</p>							
Deutsche Bundesstiftung Umwelt □ An der Bornau 2 □ 49090 Osnabrück □ Tel 0541/9633-0 □ Fax 0541/9633-190 □ http://www.dbu.de							

Ergebnisse und Diskussion

Die Laborergebnisse zeigen, dass die gestellten Systemanforderungen vollumfänglich erfüllt sind. Die Ablation von 15 µm dicken Zinkschichten auf Schredderschrott aus Stahlblech gelingt in ca. 20 ms. Die anschließende Messwertaufnahme und -auswertung braucht etwa 10 ms. Durch die schnelle Positioniergeschwindigkeit des Scanners ist es somit in der Zeitbilanz möglich, bei einer Fördergeschwindigkeit von 3 m/sec verzinkte Schrottteile zu analysieren, deren Messaufsatzpunkte voneinander nicht weniger als ca. 125 mm entfernt sind. Die Leistung der in der Versuchsanlage verbauten Laserkomponenten und die Zeit für die chemometrische Auswertung erlauben, die gestellte Aufgabe zu lösen. Potentiale für die Zeitbilanz liegen in schnelleren Spektrometern und höherfrequenten Lasern. Aber auch die Schrottstückgröße, die Schrottzuführtechnik und die erforderliche Fördergeschwindigkeit für den wirtschaftlichen Betrieb der Anlage sind entscheidende Parameter. Je nach Schrottstückgröße und technischer Ausstattung und Vereinzlungstechnik sind auch Fördergeschwindigkeiten bis zu 5 m/sec möglich. Die Vereinzlungsversuche von Schrottstücken und die statistische Auswertung der Schrottstückgrößen lassen einen wirtschaftlichen Durchsatz sowohl von Stanz- als auch Schredderschrotten für die Aluminium- und Stahlsortierung erwarten. Die Ergebnisse aus COLA I machen den erfolgreichen Einsatz eines Prototyps unter COLA II hoch wahrscheinlich.

Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation

Die im COLA I-Projekt erzielten Ergebnisse werden Fachleuten und interessierten Firmen während diverser Einladungen und Präsentationen aktuell vorgeführt. Die Fachwelt interessiert sich hier besonders für die Anwendung bei der serienreinen Aluminium-Schrottsortierung und für die Möglichkeit, aus Stahlschrotten Gattierungen für den Einsatz in Induktionsöfen der Gießereiindustrie zu konditionieren. Im Februar und März 2016 werden erste Resultate auf international besetzten Recyclingkonferenzen vorgetragen. Dazu ist eine Arbeitsgruppe des Bundesverbands der Deutschen Gießereiindustrie mit dem Thema beschäftigt.

Fazit

Der COLA-Sensor hat beste Aussichten, im Erfolgsfall weltweit eingesetzt zu werden. In Verbindung mit innovativen Schrottaufbereitungstechniken wird die Umarbeitung in ordnend und vervollständigend nach der Legierungszusammensetzung assortierte Hochleistungsgattierungen möglich. Es ist die einzig erkennbare Technologie, die das Potential hat, Sekundärrohstoffe erfolgreich in den Wettbewerb mit Primärrohstoffen zur Herstellung von metallischen Hochleistungswerkstoffen zu stellen.

Deutsche Bundesstiftung Umwelt □ An der Bornau 2 □ 49090 Osnabrück □ Tel 0541/9633-0 □
Fax 0541/9633-190 □ <http://www.dbu.de>

Inhalt

1.0	Einleitung und Zusammenfassung	8
1.1	Beschreibung des Gesamtsystems	9
1.2	Physikalische Grundlagen der laserinduzierten Plasmaspektroskopie	10
2.0	Laboraufbau: Laser- / LIBS-Einheit	11
3.0	Funktions- und Leistungstests	14
3.1	Messparameter für LIBS-Messung und Arbeitsabstand	14
3.2	Auslenkungsamplitude in Bezug auf das Scanfeld	15
3.3	Geschwindigkeit des Scanspiegels	17
4.0	Bearbeitungszeiten	17
4.1	Vorhandene Bearbeitungszeit	17
4.2	Benötigte Zeit für die LIBS-Messung	17
4.3	Vorhandene Zeit für die Vorablation	18
4.3.1	<i>Abschätzung der minimalen Vorablationsflächengröße</i>	18
4.3.2	<i>Benötigte Bearbeitungszeit</i>	19
4.3.3	<i>Tatsächlich benötigte Überfahrten zur Entfernung von 15 µm Zink</i>	19
4.4	Optimierte Flächenbearbeitung	19
4.5	Benötigte Bearbeitungszeit für einen Messpunkt	20
4.5.1	<i>Rücksprung zur Ausgangsposition</i>	21
5.0	Messpunktdetektion	21
5.1	Allgemeines	22
5.2	Versuche	23
6.0	LIBS-Analytik	27
6.1	Einschätzung des Vorablationsprozesses	28
6.2	Erarbeitung von Kalibriermodellen auf Basis der LIBS-Spektren	30
6.3	Allgemeine Informationen zur Methodenerstellung	30
6.4	Erstellung von Kalibriermethoden für die LIBS-Analyse	31
6.5	Anwendung der Kalibrierung auf die Messungen	33
6.5.1	<i>Mangan</i>	33
6.5.2	<i>Chrom</i>	34
6.6	Optimierung der Kalibriermethode	35
6.6.1	<i>Mn < 1%</i>	35
6.6.2	<i>Mn > 1%</i>	37
6.7	Zusammenfassung	38
7.0	Abschätzung der Performance	38

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Skizze des Gesamtsystems.....	10
Abbildung 2: Physikalische Grundlagen der laserinduzierten Plasmaspektroskopie.....	10
Abbildung 3: Schematischer Laboraufbau Laser- / LIBS-Einheit	12
Abbildung 4: Breadboard-Aufbau, Gesamtansicht.....	13
Abbildung 5: Breadboard-Aufbau, Detailansicht Optiken und Umlenker	13
Abbildung 6: Fasergekoppelter LIBS-Sensor.....	14
Abbildung 7: LIBS-Spektrum mit ausgewählten Messparametern	15
Abbildung 8: LIBS-Spektren von verschiedenen Messpunkten im Scanfeld	16
Abbildung 9: Eingegrenzter und normierter Bereich von LIBS-Spektren von verschiedenen Messpunkten im Scanfeld	16
Abbildung 10: Spektrum bei 10ms Integrationszeit.....	18
Abbildung 11: Benötigte Überfahrten zum Entfernen von 15 µm Zink.....	19
Abbildung 12: Standardmäßige wiederholte Flächenbearbeitung.....	20
Abbildung 13: Optimierte wiederholte Flächenbearbeitung.....	20
Abbildung 14: Schredderschrottteil.....	21
Abbildung 15: Messbereich LJ-V7300	23
Abbildung 16: Schrottteil 1	24
Abbildung 17: Falschfarbenbild Schrottteil 1.....	24
Abbildung 18: Ermittelte Fläche auf Schrottteil 1	25
Abbildung 19: Schrottteil 2	25
Abbildung 20: Falschfarbenbild Schrottteil 2.....	26
Abbildung 21: Ermittelte Fläche auf Schrottteil 2	26
Abbildung 22: Darstellung der Intensität spezifischer Emissionslinien von Zink (bei 328,3 nm, 330,3 nm und 334,6 nm) im Vergleich beim Messprozess mit und ohne Vorablation	29
Abbildung 23: Darstellung der Intensität spezifischer Emissionslinien von Zink (bei 328,3nm, 330,3nm und 334,6nm) im Vergleich beim Messprozess mit und ohne Vorablation	29
Abbildung 24: Gegenüberstellung der gemessenen Konzentrationswerte und der Referenz- werte von Mangan in der Kreuzvalidierung	33
Abbildung 25: Ausgewählter Wellenlängenbereich mit erkennbaren Emissionslinien von Mangan, welche den Haupteinfluss auf die Analyse des Materials darstellen	34
Abbildung 26: Gegenüberstellung der gemessenen Konzentrationswerte und der Referenz- werten von Chrom in der Kreuzvalidierung.....	34
Abbildung 27: Ausgewählter Wellenlängenbereich mit erkennbaren Emissionslinien von Chrom, welche den Haupteinfluss auf die Analyse des Materials darstellen	35
Abbildung 28: Gegenüberstellung der gemessenen Konzentrationswerte und der Referenz- werte von Mangan unter 1 m% in der Kreuzvalidierung	36
Abbildung 29: Ausgewählter Wellenlängenbereich mit erkennbaren Emissionslinien von Mangan unter 1 m%, welche den Haupteinfluss auf die Analyse des Materials darstellen	36
Abbildung 30: Gegenüberstellung der gemessenen Konzentrationswerte und der Referenz- werte von Mangan über 1 m% in der Kreuzvalidierung	37
Abbildung 31: Ausgewählter Wellenlängenbereich mit erkennbaren Emissionslinien von Mangan über 1 m%, welche den Haupteinfluss auf die Analyse des Materials darstellen	38
Abbildung 32: Förder- und Vereinzelnungsanlage.....	39
Abbildung 33: Simulation des Scanfelds auf dem Förderband.....	40
Abbildung 34: Zuführrinne für Schrotte < 300 mm Kantenlänge	41
Abbildung 35: Zuführrinne für Schrotte > 300 mm Kantenlänge	42

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Messparameter für LIBS-Messung	15
Tabelle 2: Scanspiegel-Parameter	17
Tabelle 3: Bemaßung der Ablationsfläche	18
Tabelle 4: Rücksprungparameter	21
Tabelle 5: Einflussfaktoren des Messprozesses	27
Tabelle 6: Referenzprobensatz (Kalibriersatz) mit dazugehörigen Konzentrationswerten zu ausgewählten Elementen (Mangan und Chrom).....	32
Tabelle 7: Kalibrierergebnisse für Mangan	33
Tabelle 8: Kalibrierergebnisse für Chrom	34
Tabelle 9: Kalibrierergebnisse für Mangan im Konzentrationsbereich unter 1 m%	35
Tabelle 10: Kalibrierergebnisse für Mangan im Konzentrationsbereich unter 1 m%	37
Tabelle 11: Zusammenfassung der Analysebereiche und -ergebnisse der Kalibrierung	38
Tabelle 12: Schrottfractionen.....	40

1.0 Einleitung und Zusammenfassung

Metallische Sekundärrohstoffe sind nur dann im Wettbewerb mit Primärrohstoffen für die Erschmelzung von Hochleistungswerkstoffen in bedeutendem Umfang einzusetzen, wenn die chemische Zusammensetzung ihrer Gattierung („Schmelzofenbesatz“) präzise bekannt ist.

Derzeit in der Schrottwirtschaft im Einsatz befindliche Sensorsysteme können diese Information nicht oder nicht wirtschaftlich geben. Die laserinduzierte Plasmaspektroskopie (LIBS=laser induced breakdown spectroscopy) ist das einzige physikalische Analyseverfahren, das die Aufgabe vom Grundsatz her lösen kann. Das Verfahren ist wegen der hochentwickelten Laser- und Datenverarbeitungstechnik präzise und schnell in der Auswertung und ermöglicht pro Zeiteinheit große und damit wirtschaftliche Sekundärrohstoff-Prüfmengen.

Gleichwohl ist die LIBS nach heutigem Stand der Technik mit werkstoffabhängigen Eindringtiefen des Laserpulses von bis zu 2µm ein oberflächensensitives Messverfahren. Alle Fremdatome auf und in der Oberfläche und alle Legierungsanreicherungen („Seigerungen“) unter der Oberfläche des Sekundärrohstoffstücks beeinflussen das Messergebnis.

Umfängliche vorlaufende Versuchsreihen beweisen eine dadurch nur bedingte Einsatzfähigkeit des Systems für Sekundärrohstoffe, insbesondere wenn deren Oberfläche mit metallischen und organischen Schichten belegt sind und / oder deren metallische Schichten zuvor durch einen Beizvorgang entfernt wurden.

Dieses führt nach Vorversuchen zu der Überzeugung, dass die Oberflächen vor dem eigentlichen LIBS-Messvorgang wirkungsvoll mittels Laser ablatiert werden kann / muss. Bei der Ablation wird in einer Wirkfläche vor der eigentlichen LIBS-Analyse die oberflächennahe Schicht des Sekundärrohstoffstücks durch Laserpulse gereinigt.

Um die Zusammenhänge zu erforschen, wird bei der Deutschen Bundesstiftung Umwelt ein zweiteiliger Antrag gestellt:

Der erste Teil („COLA I“), bewilligt am 02.07.2014, widmet sich der Erforschung der Zusammenhänge zwischen Ablation und LIBS und der Labor-Entwicklung eines Einlaser-Systems zur Kombination beider Verfahrensschritte, der zweite Teil („COLA II“), bewilligt am 03.07.2015, der Prototypen-Entwicklung und dessen Anwendung an Sekundärrohstoffen unter betriebsnahen Bedingungen.

Über die Ergebnisse des Teilprojekts COLA I wird im Folgenden abschließend berichtet.

Die Funktions- und Leistungstests zeigen, dass die gestellten Systemanforderungen vollumfänglich erfüllt sind. Die Ablation von 15 µm dicken Zinkschichten auf Schredderschrott aus Stahlfeinblech mit anschließender, entsprechend präziser Analyse der Werkstoffzusammensetzung wird bei einer Fördergeschwindigkeit von 3 m / sec erreicht. Die Laborergebnisse lassen den erfolgreichen Einsatz eines Prototyps unter COLA II erwarten.

1.1 Beschreibung des Gesamtsystems

Die Laborvorrichtung umfasst alle Bestandteile des angestrebten Gesamtsystems (Abbildung 1). Die angestrebte Metallanalyse basiert hierbei auf dem Prinzip der laserinduzierten Plasmaspektroskopie (Absatz 1.2). Sie analysiert wegen der geringen Eindringtiefe des Laserpulses vornehmlich die Zusammensetzung der Oberflächenbeläge des zu sortierenden Metalls. Das erwartete Ergebnis, nämlich die Zusammensetzung des Grundwerkstoffs, wird hierdurch teils erheblich verfälscht. Für eine schnelle, fehlerfreie und wirtschaftliche Analyse ist daher die Vorreinigung der Metalloberfläche durch Laserablation nötig. Hierzu wird ein Laser für die Laserablation und die LIBS eingesetzt. Die Probenzuführung, -positionierung und -sortierung wird durch eine Förderbandanlage mit Vereinzelung, Profilsensoren und Austrageinheit bewerkstelligt.

Die Beschreibung des Gesamtvorhabens zur Sortierung metallischer Sekundärrohstoffe ist in folgenden Punkten kurzgefasst:

1. Die Schrottteile werden durch eine Vereinzelungsanlage vereinzelt und anschließend auf einem 3 m/sec schnellen Förderband positioniert.
2. Die Teile werden in Form und Lage von Laser-Profilsensoren gescannt.
3. Mithilfe der Profildaten werden Messpunkte auf dem Schrottteil definiert und diese an die Laser- / LIBS-Einheit weitergegeben.
4. Es wird zunächst eine Fläche ein- oder mehrmals per Ablation vorgereinigt und anschließend ein Plasma innerhalb dieser Fläche erzeugt.
5. Das Plasma wird von einem Spektrometer analysiert und dem Schrottteil hierdurch eine bestimmte Legierungszusammensetzung zugeordnet.
6. Die Schrottteile werden nach Spezifikationen gemäß ihrer Legierungszusammensetzung sortiert.

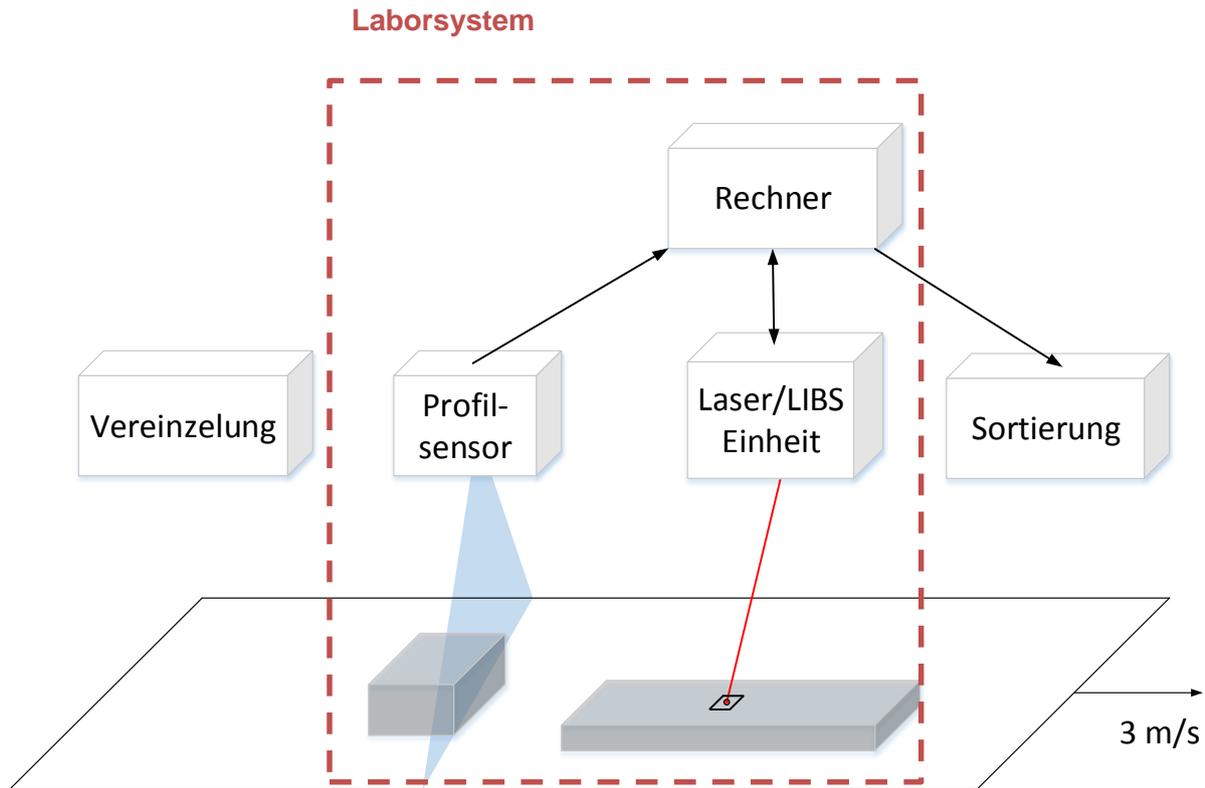


Abbildung 1: Skizze des Gesamtsystems

1.2 Physikalische Grundlagen der laserinduzierten Plasmaspektroskopie

LIBS steht für „*laser-induced breakdown spectroscopy*“ (Laserinduzierte Plasmaspektroskopie). Es ist eine schnelle und berührungslose Technik zur Elementanalyse von festen, flüssigen oder gasförmigen Stoffen.

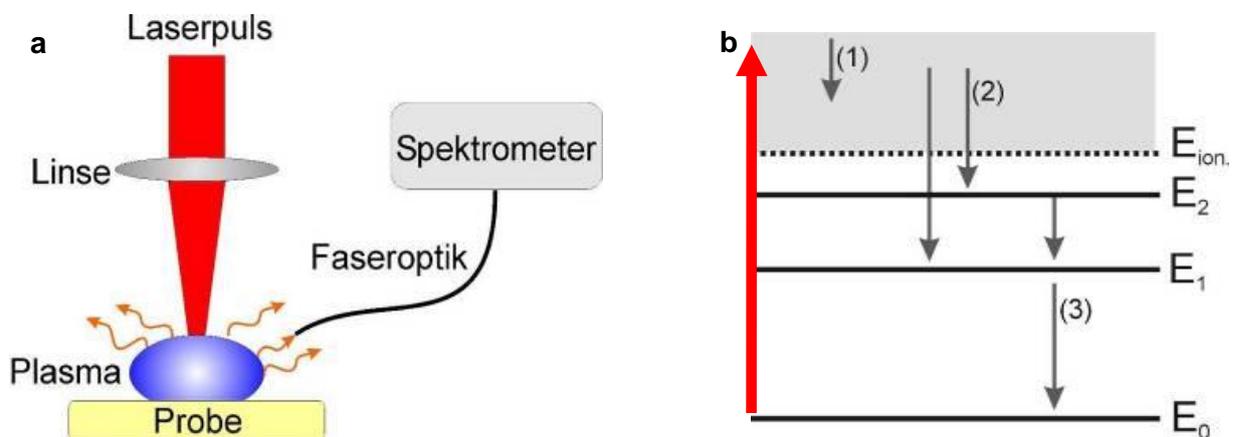


Abbildung 2: Physikalische Grundlagen der laserinduzierten Plasmaspektroskopie.

Wird ein gepulster Laserstrahl auf eine Probe fokussiert, so kommt es zunächst zur Materialverdampfung. Wenn hierbei die Energiedichte der Laserstrahlung über einem bestimmten Grenzwert liegt, bildet sich ein Plasma (ein gasförmiges Gemisch aus Ionen, Elektronen und angeregten neutralen Atomen beziehungsweise Molekülen) an der Probenoberfläche (Abbildung 2a). Das verdampfte Material wird in dem entstandenen Plasma dissoziiert, atomisiert und teilweise ionisiert. Die angeregten Atome und Ionen im Plasma emittieren ein kontinuierliches (Abbildung 2b (1) und (2)), sowie ein charakteristisches elementspezifisches (Abbildung 2b (3)) optisches Spektrum. Eine spektroskopische Analyse dieses Spektrums erlaubt eine qualitative und quantitative chemische Analyse des untersuchten Materials. LIBS erlaubt die sichere Identifikation sämtlicher Elemente des Periodensystems anhand der charakteristischen Emissionslinien vom Ultravioletten (UV) über den sichtbaren Bereich (VIS) bis hin in das nahe Infrarot (NIR).

2.0 Laboraufbau: Laser- / LIBS-Einheit

Der Laboraufbau umfasst das komplette Lasersystem und alle optischen Komponenten a) zur Bestimmung der Form und Lage des Schrotstückes, b) zur Bestimmung des optimalen Aufsatzpunktes für den Ablations- / LIBS-Laser, c) zur dynamischen Fokussierung und Positionierung des Laserstrahls und b) für den Strahlengang zur Einsammlung des Plasmalichtes in verschiedenen Positionen. Im Anschluss daran befindet sich die fasergekoppelte Auswerteeinheit zur spektralen Analyse des Plasmasignals (Abbildung 3).

Der Messprozess setzt sich aus folgenden Teilfunktionen zusammen:

1. Der Profilsensor gibt bekannt, in welche Position ein Messpunkt gesetzt wird.
2. Über das Z-Lagen Modul wird der Fokusabstand des Laserstrahls eingestellt.
3. Über die Scanner-Spiegel werden die X- und Y-Positionen des Messpunktes angesteuert
4. Optik 1 ist eine konvexe Linse mit einer Brennweite von 500 mm. Diese dient der zusätzlichen Fokussierung des Laserstrahls und ist notwendig, um ein ausreichend starkes Plasma für die LIBS Analyse zu erzeugen.
5. Der Umlenker ist spezialbeschichtet. Er ist hierdurch hoch reflektierend für die 1064 nm Laserstrahlung zur Ablation und gleichzeitig transparent für die LIBS-Strahlung, welche in einem Spektralbereich zwischen 240 nm bis 410 nm liegt.
6. Es wird zunächst eine Fläche um den definierten Messpunkt herum gereinigt. Anschließend wird ein Gate-Signal an den LIBS-Sensor übertragen, um die Beobachtung der nachfolgenden Plasmagenerierung durch den Laser zu starten.
7. Im Messpunkt wird ein Plasma erzeugt.

8. Ein Teil des Lichts des erzeugten Plasmas wird durch die Aluminium beschichteten Scanner-Spiegel auf Optik 2 gelenkt, welche dieses auf eine Faser fokussiert. Die Faser hat einen Durchmesser von $910\ \mu\text{m}$ und leitet das LIBS-Signal zum LIBS-Sensor weiter.
9. Der LIBS-Sensor wandelt die Information in ein Spektrum um und speichert die Daten für die chemometrische Analyse im entsprechenden Dateiformat ab.

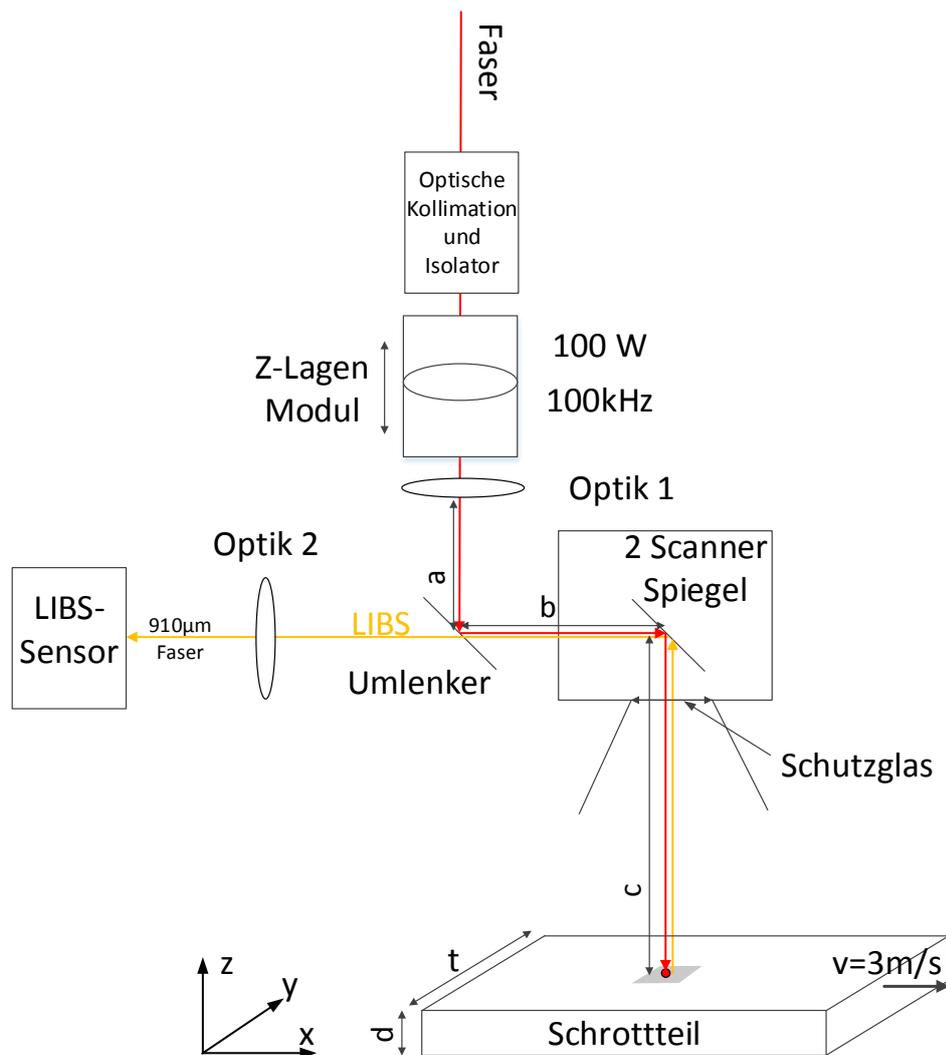


Abbildung 3: Schematischer Laboraufbau Laser- / LIBS-Einheit

Der in Abbildung 3 skizzierte Aufbau ist auf einer Lochrasterplatte („Breadboard“) realisiert. Diese ermöglicht eine einfache Montage und Positionierung der einzelnen Komponenten. Die Anordnung der Bauteile ist wie im skizzierten Aufbau dargestellt (Abbildung 4 und Abbildung 5).

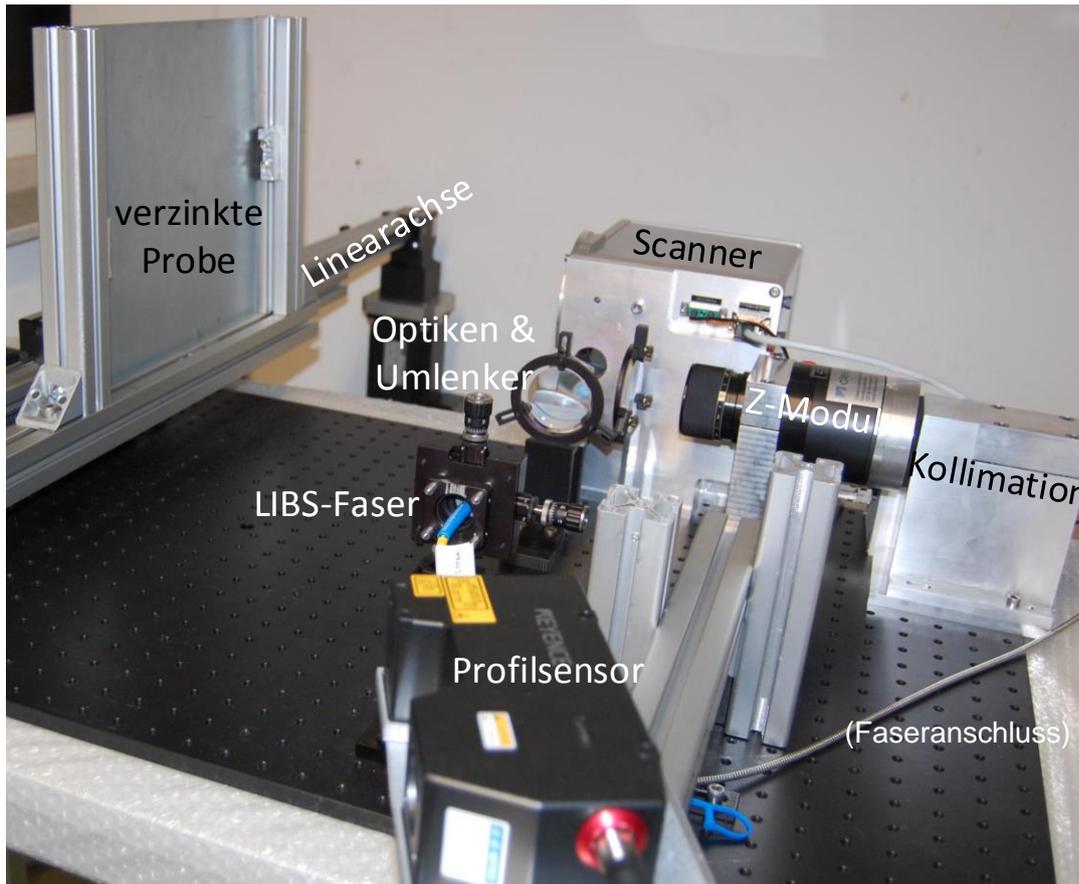


Abbildung 4: Breadboard-Aufbau, Gesamtansicht

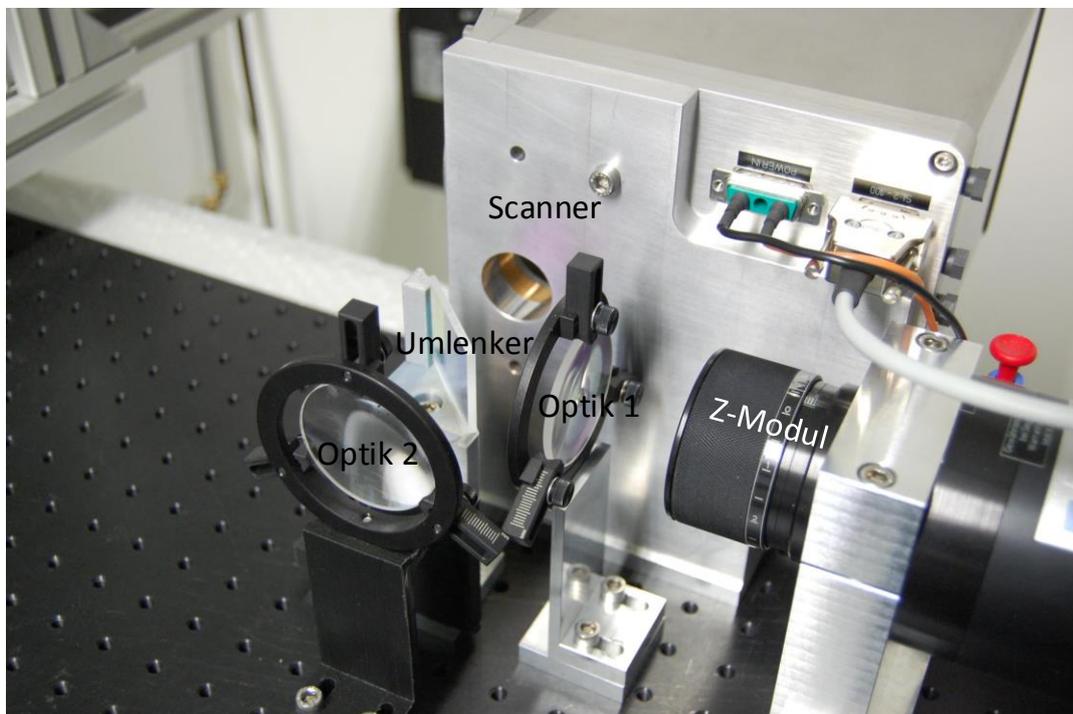


Abbildung 5: Breadboard-Aufbau, Detailansicht Optiken und Umlenker

Das Plasmasignal wird in einer Lichtleitfaser zum LIBS-Sensor (Abbildung 6) transportiert, in dem das Licht mit Hilfe eines Spektrometers wellenlängenspezifisch aufgeschlüsselt und mit einer maximalen Frequenz von 300 Hz ausgewertet wird. Dabei können ca. 100 laserinduzierte Plasmen in einem Messzyklus zusammengefasst und analysiert werden. Eine Auswerteeinheit speichert die entstehenden Spektren ab und nach einer Kalibrierung kann es die spektralen Informationen mit komplexen Analyseverfahren in materialbestimmende Werte umwandeln.



Abbildung 6: Fasergekoppelter LIBS-Sensor

3.0 Funktions- und Leistungstests

3.1 Messparameter für LIBS-Messung und Arbeitsabstand

Messungen zur Eingrenzung der Messparameter (Tabelle 1) weisen eine gute Auswertemöglichkeit des erzeugten Plasmas auf (Abbildung 7).

Tabelle 1: Messparameter für LIBS-Messung

Parameter	Wert
Pulsenergie	1 mJ
Wiederholrate des Lasers	100 kHz
Integrationszeit des Spektrometers	1,1 ms
Faserkopplung	ja
Probenhandling	Probe in Bewegung bzgl. des Laserfokus
Pulsanzahl je Spektrum	~ 110
Arbeitsabstand	320 mm

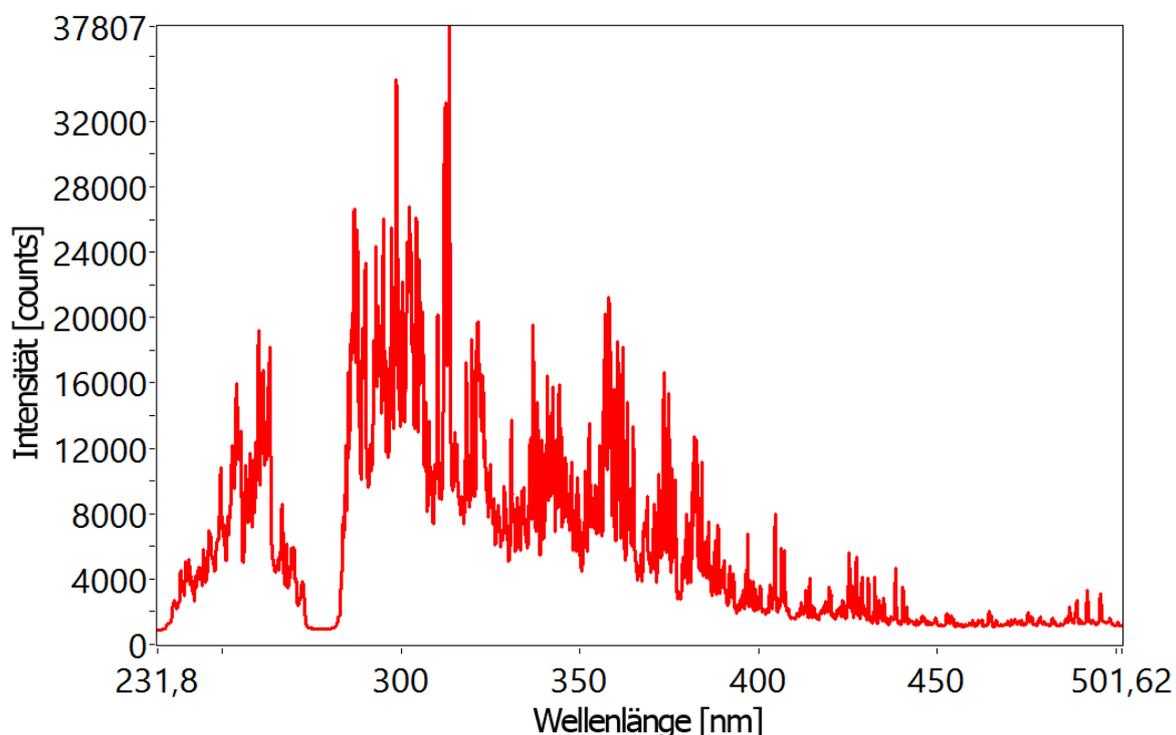


Abbildung 7: LIBS-Spektrum mit ausgewählten Messparametern

3.2 Auslenkungsamplitude in Bezug auf das Scanfeld

In weiteren Versuchen wird getestet, ob das aufgenommene LIBS-Signal abhängig von der Position im Scanfeld ist, an welcher dieses erzeugt wird. Der Messbereich spannt sich lateral zur Nullposition des Lasers bis zu +/-150 mm auf. Hierzu wurden Messpunkte in den Randbereich des Scanfelds gelegt und die erzeugten LIBS-Signale miteinander verglichen.

Quantitativ unterscheiden sich die aufgezeichneten Signale an den verschiedenen Positionen (Abbildung 8).

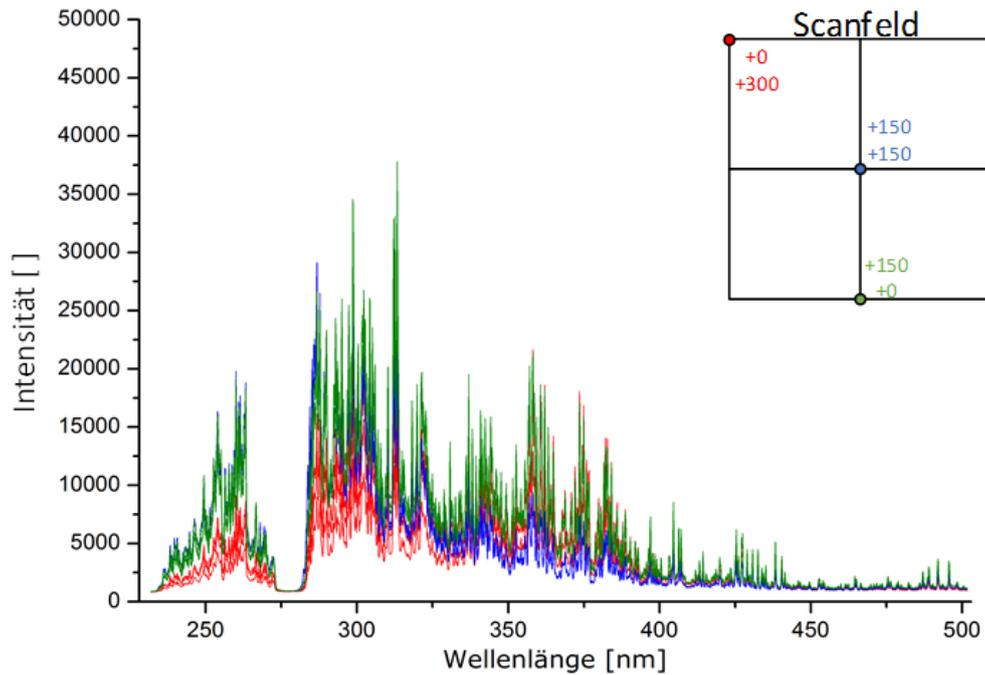


Abbildung 8: LIBS-Spektren von verschiedenen Messpunkten im Scanfeld

Werden die Signale jedoch normiert, sind diese in einem großen Teil des relevanten Wellenlängenbereichs vergleichbar (Abbildung 9). Somit besitzt das System eine nahezu konstante Analysefähigkeit im gesamten Arbeitsraum.

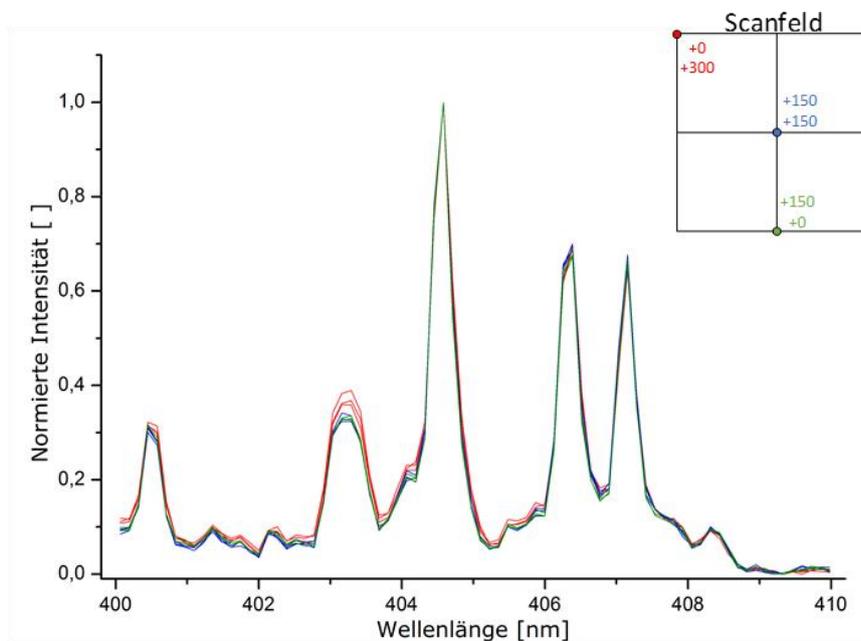


Abbildung 9: Eingegrenzter und normierter Bereich von LIBS-Spektren von verschiedenen Messpunkten im Scanfeld

3.3 Geschwindigkeit des Scanspiegels

Tabelle 2: Scanspiegel-Parameter

Lateraler Abstand der Bauteile	+/- 150 mm
Positioniergeschwindigkeit des Scanners	55 rad/s
Schleppverzögerung des Scanner	0,55 ms
Minimaler Abstand zwischen Scanner und Bauteil	320 mm
Positioniergeschwindigkeit Scanner bei minimalem Abstand	$55 \times 320 \text{ mm/s} = 17600 \text{ mm/s}$

Für den **Sprung** zwischen dem Mittelpunkt des Scanfildes zum Rand werden somit:

$$2 \times 0,55 \text{ ms} + 150 \text{ mm} \div 17600 \text{ mm/s} = \mathbf{9,6 \text{ ms}}$$

benötigt. In dieser Zeit bewegt sich das Förderband um $9,6 \text{ ms} \times 3 \text{ m/sec} = 29 \text{ mm}$ weiter.

4.0 Bearbeitungszeiten

4.1 Vorhandene Bearbeitungszeit

- Die Schrotteile bewegen sich mit 3 m/sec
- Das Scanfild der Laser/LIBS – Einheit beträgt 200 mm x 200 mm
- Somit befindet sich ein Messpunkt für **66,7 ms** innerhalb des Scanfildes. In dieser Zeit muss sowohl die Vorablation als auch die LIBS-Messung durchgeführt werden

4.2 Benötigte Zeit für die LIBS-Messung

Zur sicheren Unterscheidung verschiedener Materialien wird ein intensives Spektrum, welches im Maximum 45.000 bis 50.000 Counts hat, benötigt.

Die Intensität des Spektrums ist proportional zur Integrationszeit des Spektrometers. Versuche auf feuerverzinkten Blechen ergaben, dass eine Integrationszeit von **10 ms** zu verwertbaren Spektren führt (Abbildung 10)

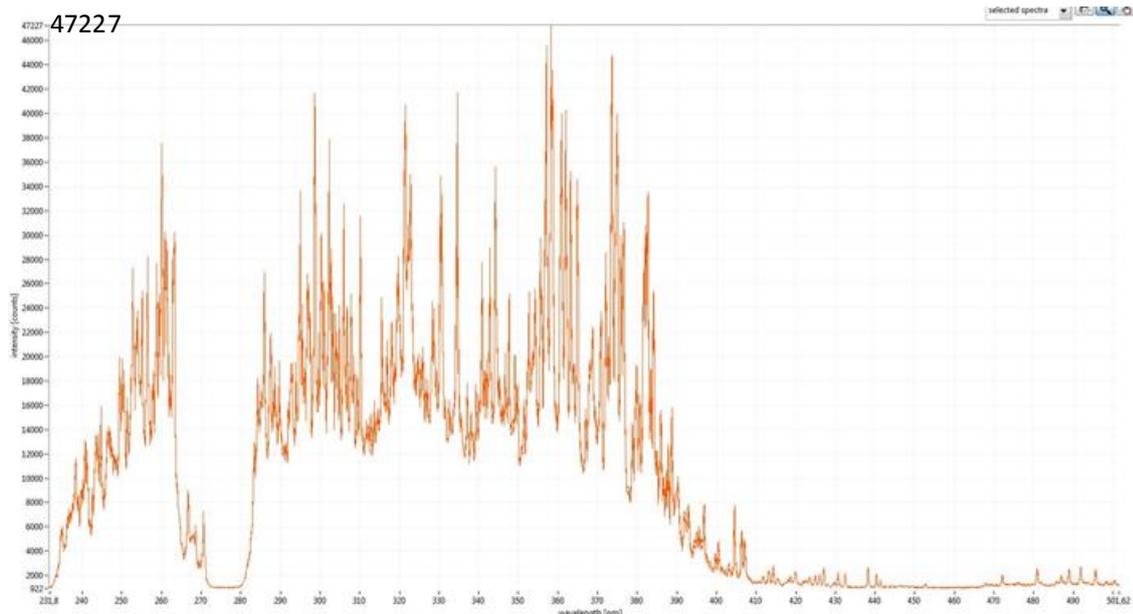


Abbildung 10: Spektrum bei 10ms Integrationszeit

4.3 Vorhandene Zeit für die Vorablation

Für die Vorablation bleiben somit maximal $66,7 \text{ ms} - 10 \text{ ms} = 56,7 \text{ ms}$.

4.3.1 Abschätzung der minimalen Vorablationsflächengröße

Die abgeschätzten Toleranzen beziehen sich auf Libspulse mit einem Durchmesser von $100 \mu\text{m}$.

Tabelle 3: Bemaßung der Ablationsfläche

Lateraler Präzisionseinfluss

Wiederholgenauigkeit des Scanners
 Fokusbereich
 Geradlauf /Ablauf Seitlich im Arbeitsbereich
 Schwingungsamplitude des Systems
 Summe Lateraltoleranz aufgerundet

Präzision bei $f = 420 \text{ mm}$

$\pm 84 \mu\text{m}$
 $\pm 50 \mu\text{m}$
 $\pm 42,6 \mu\text{m}$
 $\pm 90 \mu\text{m}$
 ca. $\pm 275 \mu\text{m}$

Vorablationsbreite

ca. $550 \mu\text{m}$

Präzisionseinfluss in Bandrichtung

Wiederholgenauigkeit des Scanners
 Fokusbereich
 Encoder Auflösung im Arbeitsbereich
 Schwingungsamplitude des Systems (Bandgleichlauf)
 Summe aufgerundet

Präzision bei $f = 420 \text{ mm}$

$\pm 84 \mu\text{m}$
 $\pm 50 \mu\text{m}$
 $\pm 4 \mu\text{m}$
 $\pm 40 \mu\text{m}$
 ca. $\pm 180 \mu\text{m}$

Vorablationslänge

ca. $360 \mu\text{m}$

Die tatsächlich benötigte Flächengröße kann erst ermittelt werden, nachdem Versuche durchgeführt wurden, bei welchen sich die Bauteile auf dem Förderband befinden.

4.3.2 Benötigte Bearbeitungszeit

Für die Bearbeitung einer $550 \mu\text{m} \times 360 \mu\text{m}$ großen Fläche werden **5,9 ms** benötigt.

In 56,7 ms, welche für die Vorablation zur Verfügung stehen, sind somit **9 Überfahrten** zur Entfernung von Verunreinigungen **möglich**.

4.3.3 Tatsächlich benötigte Überfahrten zur Entfernung von $15 \mu\text{m}$ Zink

Um den Prozess zu validieren wurden Versuche mit feuerverzinkten Blechen durchgeführt. Die Schichtdicke des Zinks betrug $15 \mu\text{m}$.

Diese Versuche ergaben, dass nach vier Überfahrten das Zink entfernt ist (Abbildung 11).

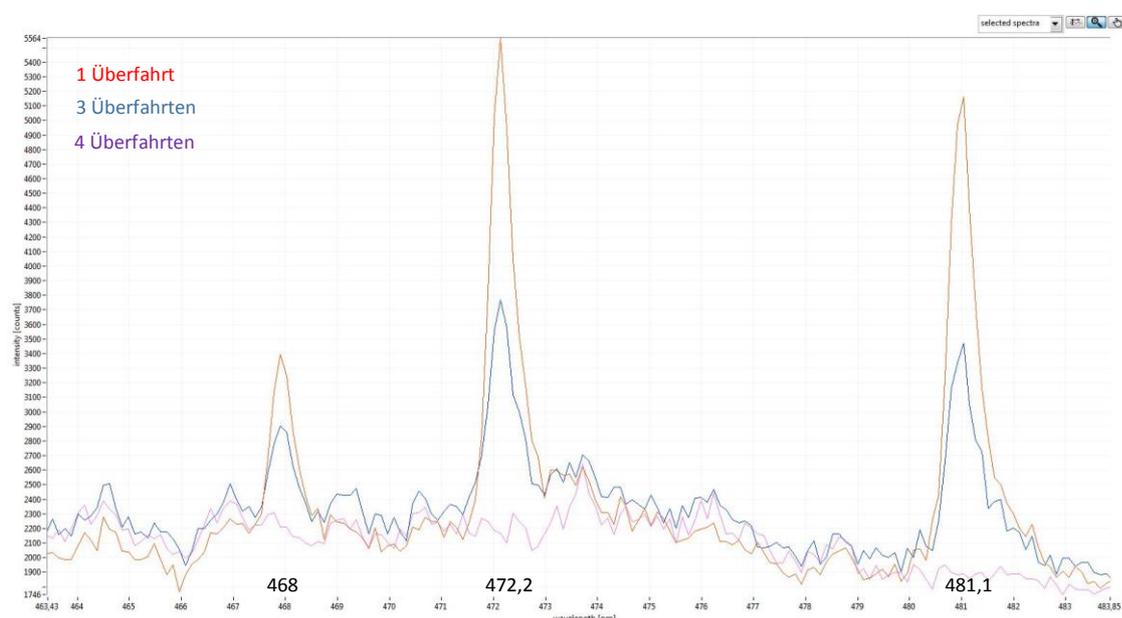


Abbildung 11: Benötigte Überfahrten zum Entfernen von $15 \mu\text{m}$ Zink

4.4 Optimierte Flächenbearbeitung

Der Ablauf einer wiederholten Flächenbearbeitung läuft standardmäßig wie dargestellt ab (Abbildung 12). Hierbei geht durch den Rücksprung zurück zum Startpunkt jeweils ca. 1 ms verloren.

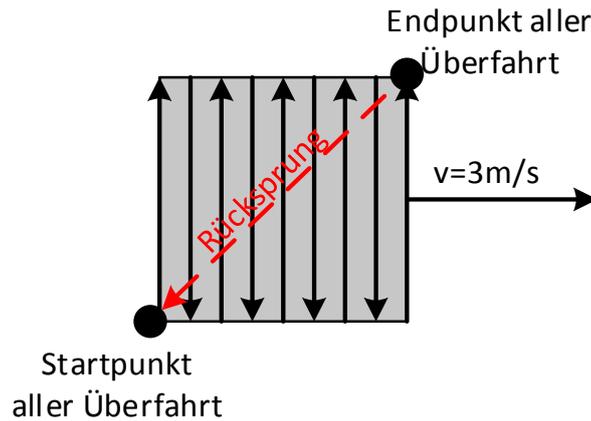


Abbildung 12: Standardmäßige wiederholte Flächenbearbeitung

Um diese Zeit einzusparen erfolgt die wiederholte Flächenbearbeitung nun wie dargestellt (Abbildung 14). Hierdurch können bei vier Überfahrten 3 ms eingespart werden.

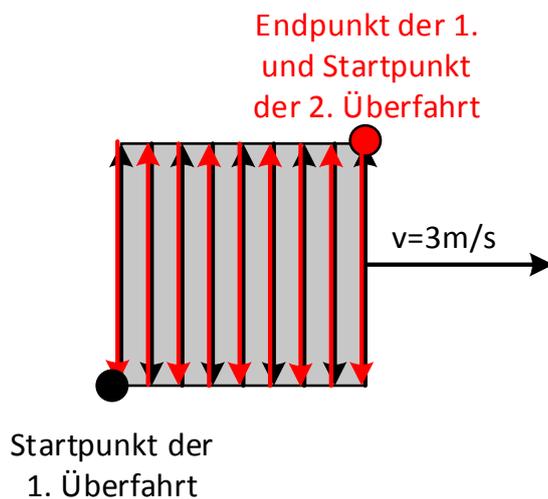


Abbildung 13: Optimierte wiederholte Flächenbearbeitung

4.5 Benötigte Bearbeitungszeit für einen Messpunkt

Die Bearbeitungszeit für einen Messpunkt beträgt:

- $4 \times 5,9 \text{ ms} = 23,6 \text{ ms}$ für die Vorablation plus
- 10 ms für die LIBS-Messung

Hieraus ergibt sich eine Bearbeitungszeit von **33,6 ms** pro Messpunkt.

Die Bearbeitung der Bauteile beginnt, sobald diese den Scanbereich der Laser- / LIBS-Einheit erreichen. Anschließend wird der Messpunkt während der Bearbeitung vom Scannersystem verfolgt.

Nach der Bearbeitung springt das Scannersystem wieder zur Ausgangsposition an den Rand des Scanfeldes zurück.

In 33,6 ms bewegt sich der Messpunkt bei 3m/s Bandgeschwindigkeit um 100,8 mm in Bandrichtung.

4.5.1 Rücksprung zur Ausgangsposition

Tabelle 4: Rücksprungparameter

Lateraler Abstand der Bauteile	+/- 150 mm
Positioniergeschwindigkeit des Scanners	55 rad/s
Schleppverzug des Scanner	0,55 ms
Minimaler Abstand zwischen Scanner und Bauteil	250 mm
Positioniergeschwindigkeit Scanner bei minimalem Abstand	$55 \times 280 \text{ mm/s} = 15.400 \text{ mm/s}$

Für den **Sprung** zurück zum Rand des Scanfelds werden somit:

$$2 \times 0,55 \text{ ms} + 100,8 \text{ mm} \div 15,400 \text{ mm / ms} = \mathbf{7,6 \text{ ms}}$$
 benötigt.

Somit wird **pro Messpunkt insgesamt** eine Zeit von $33,6 \text{ ms} + 7,6 \text{ ms} = \mathbf{41,2 \text{ ms}}$ benötigt.

In dieser Zeit bewegt sich ein Bauteil bei einer Bandgeschwindigkeit von 3 m/sec um 123,6 mm. Zwei aufeinander folgende Messpunkte sollten somit mindestens **125 mm** auseinander liegen.

5.0 Messpunktdetektion



Abbildung 14: Schredderschrottteil

5.1 Allgemeines

Die geschredderten Schrottteile haben eine Höhe von 1 mm bis zu 100 mm und sehen u.a. wie in Abbildung 15 dargestellt aus.

Eine erfolgreiche Vorablation und ein verwertbares LIBS-Signal kann nur dann gewährleistet werden, wenn die Laserbearbeitung auf einer möglichst ebenen Fläche des Schrottteils stattfindet. Zur Ermittlung von geeigneten Messpunktkoordinaten auf den Schrottteilen wird ein Profilsensor neuester Bauart verwendet. Der Profilsensor und die Laser- / LIBS-Einheit sind durch einen Encoder miteinander gekoppelt.

Mit Hilfe der entwickelten Software detektiert der Sensor ebene Flächen auf dem Bauteil und gibt die y-z Koordinate, sowie den dazugehörigen Encoderwert des Mittelpunkts dieser Fläche an die Laser- / LIBS-Einheit weiter.

Der Laserprozess wird anschließend an den ermittelten Koordinaten gestartet, sobald der Messpunkt das Scanfeld erreicht.

Die Software bietet folgende Einstellmöglichkeiten:

1. Größe der Fläche
2. Maximaler Gradient der Fläche
3. Ausgabe der erst besten Fläche oder der besten des gesamten Bauteils

Der **Messbereich** des Sensors in einem Abstand von 100 mm zum Förderband beträgt **198,6 mm**. Somit wird annähernd der gesamte Scanbereich der Laser/LIBS Einheit mit einem Sensor abgedeckt (Abbildung 16).

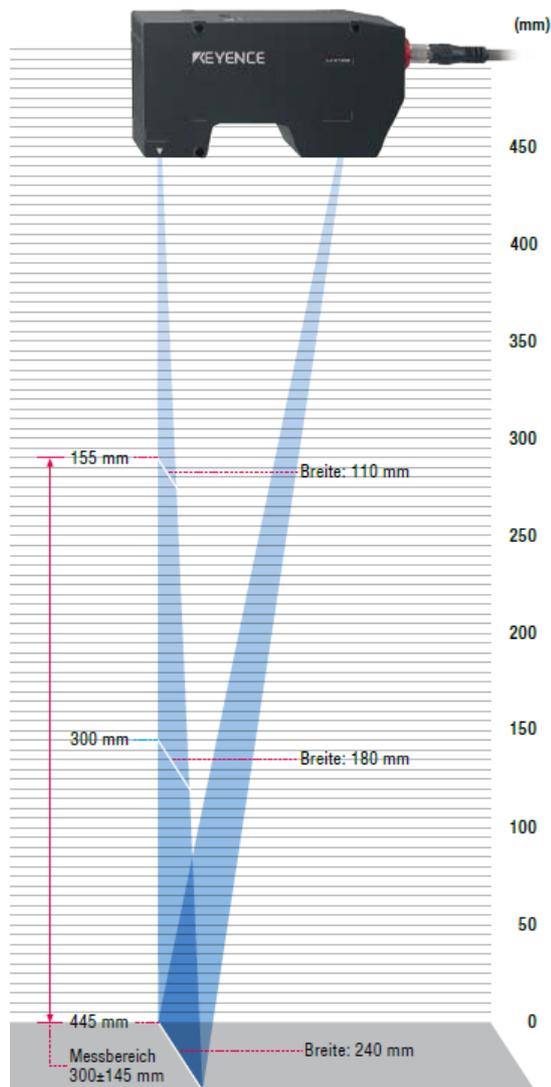


Abbildung 15: Messbereich LJ-V7300

Der Profilsensor hat folgende Messgenauigkeiten:

- In Bandrichtung (x-Richtung): 0,375 mm bei einem Abtastzyklus von 8 kHz
- Lateral zur Bandrichtung (y-Richtung): 0,6 mm
- In der Höhe (z-Richtung): $\pm 0,4$ mm

5.2 Versuche

Zum Testen der Software wurden verschiedene Schrottteile auf der Präzisionslinearführung befestigt und mit 4 m/sec an dem Profilsensor vorbeigefahren (Abbildung 17 und Abbildung 20).



Abbildung 16: Schrottteil 1

Die Software bietet die Möglichkeit, mithilfe der aufgenommenen Profile die Bauteile als Falschfarbenbilder darzustellen (Abbildung 18 und Abbildung 21).

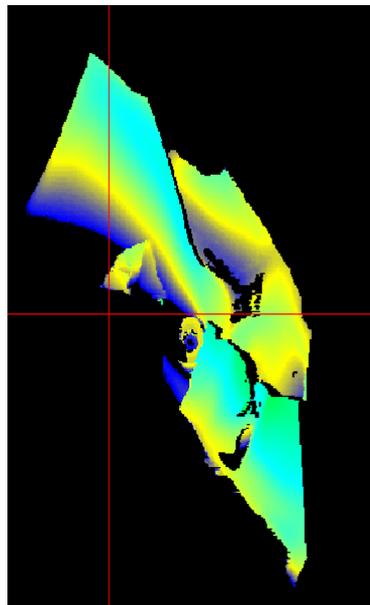


Abbildung 17: Falschfarbenbild Schrottteil 1

Zudem wird die ermittelte Fläche markiert (Abbildung 19 und Abbildung 22).

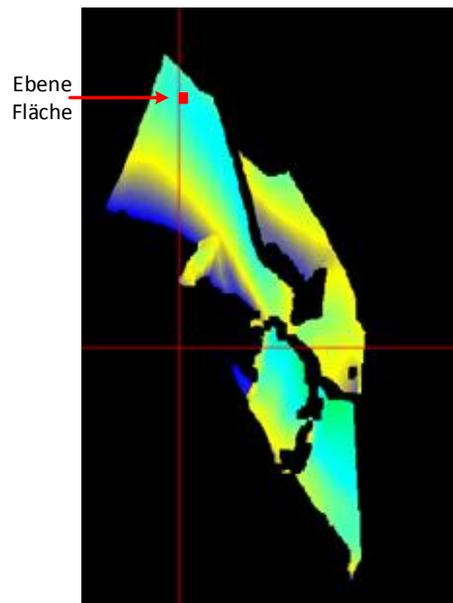


Abbildung 18: Ermittelte Fläche auf Schrottteil 1



Abbildung 19: Schrottteil 2

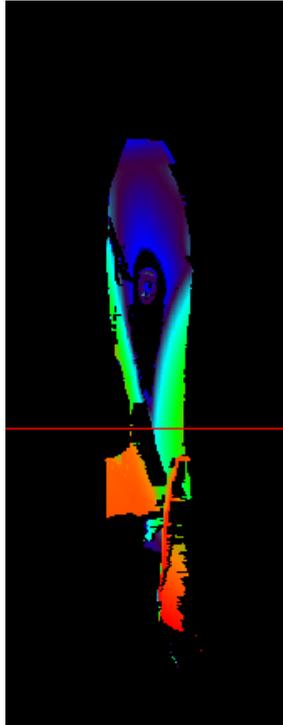


Abbildung 20: Falschfarbenbild Schrottteil 2

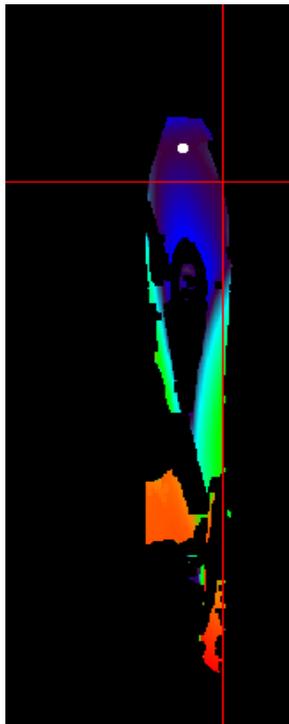


Abbildung 21: Ermittelte Fläche auf Schrottteil 2

6.0 LIBS-Analytik

Voraussetzung für eine Analyse der chemischen Zusammensetzung eines Materials mit Hilfe der laserinduzierten Plasmaspektroskopie ist die genaue Festlegung aller Messparameter, welche einen Einfluss auf das gemessene Emissionslinienspektrum haben. Wie im Kapitel 2.0 beschrieben, wurde der Messaufbau aus Optimierungsgründen angepasst. Alle messprozessbeeinflussende Parameter wurden festgelegt (siehe Tabelle 5).

Tabelle 5: Einflussfaktoren des Messprozesses

Messparameter	Wert
Messabstand	320 mm zwischen Scaneinheit und Probenoberfläche
Vorablationsfeldgröße	198.000 μm^2
Verfahrgeschwindigkeit der Probe	3 m/sec

Neben den festgelegten technischen Details des Systems sind die Einflussfaktoren und ihre Wirkung auf den Messprozess in verschiedenen Bereichen zu erkennen.

So ergibt sich aus einem erhöhten Messabstand eine geringere Sensitivität des Systems. Das ist zurückzuführen auf eine geometrische Einschränkung des beobachtbaren Plasmasignals und der daraus resultierenden geringen Emissionslinienintensität in der spektrometrischen Aufnahme. Je weniger Information in dem gemessenen Spektrum enthalten ist, umso geringer ist die Genauigkeit der daraus ableitbaren Elementkonzentration.

Die Verfahrgeschwindigkeit des Probenmaterials ist in den direkten Zusammenhang zur Überlappung von Einzellaserpulsen während der Messungen zu bringen und hat aus diesem Grund direkten Einfluss auf die Eindringtiefe während einer Messung. Je langsamer die Probe verfährt, umso mehr Zeit kann genutzt werden in das Material hervorzudringen.

Die Messfeldgröße legt die Zeit fest, welche das System für einen Messzyklus (auch Überfahrt genannt) verwendet. Bei kleineren Messfeldern ist eine größere Anzahl an Messzyklen möglich - eingeschränkt durch die Positioniergenauigkeit und die Messgeschwindigkeit des LIBS-Systems. Die Vorablationsfeldgröße hat den äquivalenten Einfluss auf den Vorreinigungsprozess der Messfläche. Ist diese Größe festgelegt, kann genau bestimmt werden, welche Mindestanzahl an Überfahrten nötig ist, um eine Oberfläche von vorgegebenen Verunreinigungen oder Beschichtungen zu befreien.

Nach Bestätigung der Funktionalität des Vorablationsprozesses und Festlegung der Anzahl der Überfahrten ist eine Überprüfung des Systems in Bezug auf die analytische Genauigkeit nötig. Mit Hilfe einer Kalibrierung durch einen Referenzprobensatz ist eine Einschätzung des Systems möglich.

6.1 Einschätzung des Vorablationsprozesses

Bei festgelegten Messparametern kann der Vorablationsprozess durch einen besonderen Messablauf so untersucht werden, dass Rückschluss auf die Mindestanzahl an Überfahrten für eine erfolgreiche Messung gezogen werden kann. Dazu wird ein Probenmaterial mit einer, bzgl. der Probenvielfalt, besonders großen Beschichtungsdicke benötigt. Dieses Material wird im ersten Messprozess mit umfassender Vorablationswiederholung gemessen, sodass eine Vorreinigung der Oberfläche gesichert ist. Das entstandene Spektrum wird als Referenz für die folgenden Messungen verwendet (siehe

Abbildung 21 und Abbildung 22 - rot). Hierbei wird der Vorablationszyklus komplett deaktiviert und die Messzeit eines Spektrums auf eine Überfahrt beschränkt. Auf diese Weise ist es möglich mittels Aufnahme und Vergleich von Einzelspektren einen Rückschluss auf die Elementkonzentration der einzeln abgetragenen Schichten zu ziehen.

Im Messaufbau wurden verzinkte Stahlproben mit besonders dicker Zinkschicht verwendet. Die Zinkschicht beträgt 15µm. Die spezifischen Emissionslinien für Zink sind im Spektrum bei 328,3 nm, 330,3 nm und 334,6 nm zu erkennen. Weichen die Informationen an diesen Wellenlängenpositionen von denen des Referenzspektrums (Vorablation s.o.) ab, so ist davon auszugehen, dass die Oberfläche von der Zinkschicht noch nicht bereinigt ist. In

Abbildung 22 und Abbildung 21 ist eine Gegenüberstellung des Referenzspektrums mit Vorablation und Spektren von fünf Überfahrten ohne Vorablation bei kumulierter Eindringtiefe zu erkennen. Die Graphen zeigen eindeutig starke Emissionslinien von Zink im Spektrum der ersten Überfahrt (blau). Die Spektren der folgenden Überfahrten weisen ein Absinken der Intensität der Emissionslinien auf. Nach der 5. Überfahrt des Messaufbaus ist ein vergleichbares Spektrum zur Referenz zu erkennen.

Die Schlussfolgerung ist eine ausreichende Vorablationstiefe und Vorreinigung der Oberfläche nach vier Überfahrten.

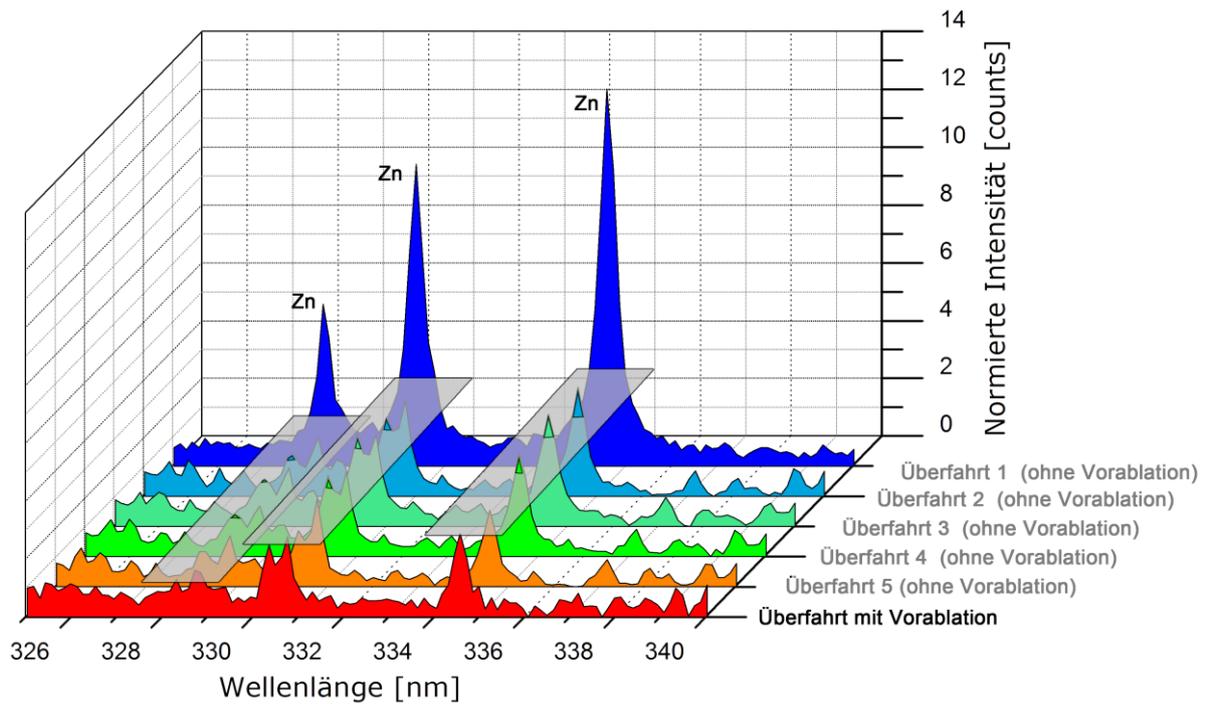


Abbildung 22: Darstellung der Intensität spezifischer Emissionslinien von Zink (bei 328,3 nm, 330,3 nm und 334,6 nm) im Vergleich beim Messprozess mit und ohne Vorablation

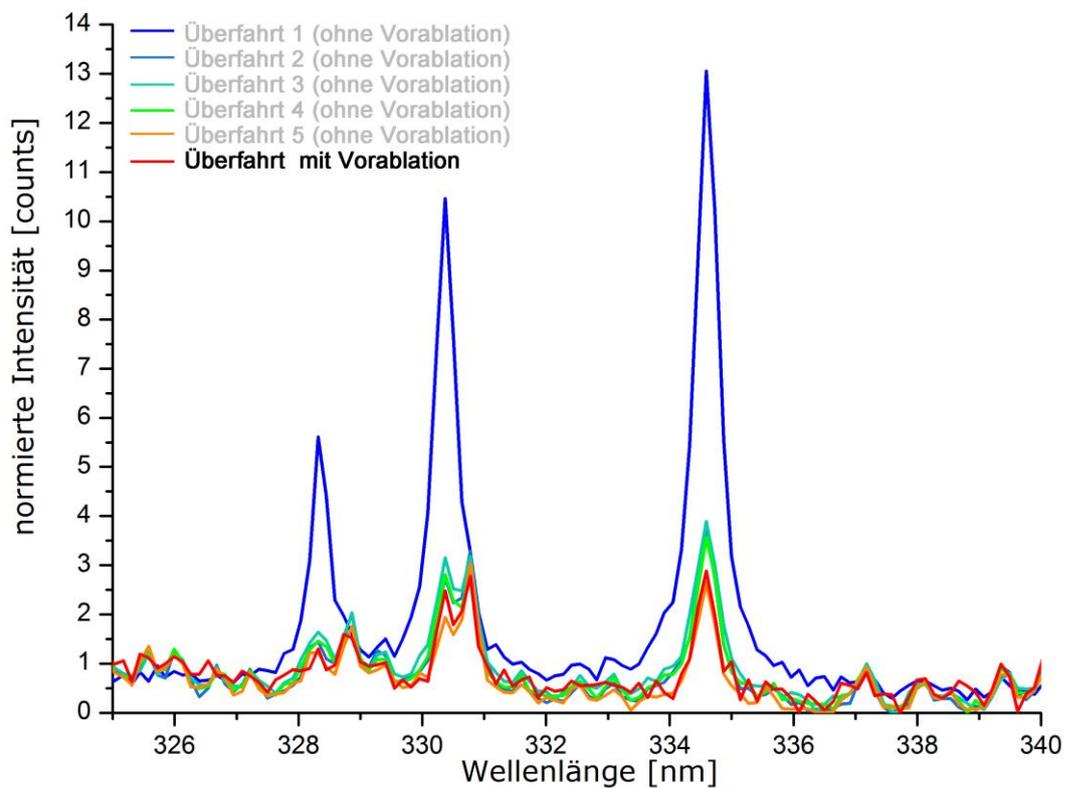


Abbildung 23: Darstellung der Intensität spezifischer Emissionslinien von Zink (bei 328,3 nm, 330,3 nm und 334,6 nm) im Vergleich beim Messprozess mit und ohne Vorablation

6.2 Erarbeitung von Kalibriermodellen auf Basis der LIBS-Spektren

Nach Einschätzung des Vorablationsprozesses und der Mindestanzahl von Überfahrten für eine erfolgreiche Vorreinigung der Oberfläche kann das System auf die analytische Genauigkeit untersucht werden. Dazu wird mittels eines Kalibrierprobensatzes eine Kalibriermethode erstellt. Je nach Auswahl und Umfang des Probensatzes kann eine Abschätzung der Genauigkeit des Messprozesses gegeben werden.

6.3 Allgemeine Informationen zur Methodenerstellung

In der analytischen Chemie ist die Anwendung multivariater Verfahren zur Entwicklung quantitativer und qualitativer Analysemethoden auf Basis spektroskopischer Daten weit verbreitet. Wesentlicher Bestandteil dieser Analysemethoden ist die Kalibrierung. Hierzu werden Messungen an Proben durchgeführt, deren zu bestimmende Eigenschaft oder Eigenschaftsgröße bereits durch früher durchgeführte, unabhängige Untersuchungen oder Referenzmessungen ermittelt wurde. Die Messungen ergeben zusammen mit der vorbestimmten Eigenschaft einen sogenannten Kalibriersatz. Dieser Kalibriersatz wird zur Erstellung eines Modells verwendet, das eine Beziehung zwischen der Eigenschaft einer Probe und der instrumentellen Messung herstellt.

Die Hauptanwendung der multivariaten Verfahren besteht heutzutage in den Regressionsmethoden. Dabei versucht man, Produkteigenschaften und/oder Messgrößen über einen funktionalen Zusammenhang zu verbinden. In der Spektroskopie werden über einen bestimmten Wellenlängenbereich Spektren des Produkts gemessen. Aus den spektralen Intensitäten werden die Zielgrößen (Konzentrationswerte) berechnet. Dazu benutzt man eine Kalibrierfunktion, die in einem vorausgegangenem Kalibrierprozess aufgestellt wurde und die den Zusammenhang zwischen Spektrum und Zielgröße enthält. Das bekannteste Verfahren der multivariaten Regression ist die PLS-Regression (Partial Least Square Regression). Unter Verwendung von Referenzmaterialien wird ein Kalibriermodell zur Ermittlung der gewünschten Zielgröße (z. B. Konzentrat Aluminium) erstellt. Grundsätzlich wird für alle Kalibriermodelle der RMSEC (Root Mean Square Error of Calibration) angegeben. Er ist als mittlere quadratische Abweichung des Fehlers der Referenzwerte (Laborwerte) zu interpretieren.

Um die Genauigkeit des entwickelten Analyseverfahrens beurteilen zu können, muss dieses validiert werden. Hier unterscheidet man zwischen externer und interner Validierung.

6.3.1.1 Interne Validierung (Kreuzvalidierung)

Aus den gemessenen „n“ Spektren mit zugehörigen Konzentrationswerten werden „n-1“ Spektren zur Erstellung eines multivariaten Kalibrationsmodells verwendet. Über dieses Kalibrationsmodell wird die Konzentration der nicht verwendeten Probe vorhergesagt. Im nächsten Schritt wird ein anderes Spektrum aus dem Datensatz entfernt und mit dem verbliebenen Spektrensatz eine neue

Kalibration erstellt und auf das aktuell ausgelassene Spektrum angewendet. Dieser Vorgang wird für alle im Datensatz vorhandenen Spektren wiederholt. Aus der Differenz der so ermittelten Analysedaten und den bekannten Konzentrationen der Probenstandards wird ein RMSECV-Wert berechnet. RMSECV steht für „Root Mean Square Error of Cross Validation“ und wird wie folgt berechnet:

$$\text{RMSECV} = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (y_i - yy_i)^2}$$

y_i unabhängig bestimmte Konzentration des Referenzstandards

yy_i vorhergesagter LIBS-Konzentrationswert

6.3.1.2 Externe Validierung

Bei einer externen Validierung werden zur Entwicklung der Kalibrierung und zur Validierung der Analyseverfahren zwei getrennte Datensätze, die den gleichen Konzentrationsbereich abdecken, verwendet. In Analogie zum RMSECV kann nun der RMSEP („Root Mean Square Error of Prediction“) berechnet werden. Mit beiden Parametern RMSECV und RMSEP kann die Leistungsfähigkeit einer multivariaten Kalibrierung abgeschätzt und als mittlerer Vorhersagefehler der LIBS-Analysen interpretiert werden. Die Werte für RMSECV und RMSEP sollten so klein wie möglich sein. Die Differenz zwischen beiden Werten sollte maximal das Doppelte betragen.

6.4 Erstellung von Kalibriermethoden für die LIBS-Analyse

Für die Erstellung der Kalibriermethode werden ein umfangreicher Probensatz und die dazugehörigen Referenzwerte benötigt. Je feiner der anzulernende Konzentrationsbereich für jedes Element ist, umso genauer kann die Kalibriermethode werden. Bei einem ausreichend genauen Probensatz ist das Messsystem der Faktor, welcher die Genauigkeit begrenzt. Zur Einschätzung der Genauigkeit des Systems wird dieser Zusammenhang verwendet und ein vorgefertigter Probensatz genutzt. Es handelt sich um Stahlbleche mit einer feinen Variation im Bereich der Legierungselemente Mangan und Chrom. Diese Elemente werden genutzt, um eine Kalibriermethode zu erstellen und die Messgenauigkeit abzuschätzen.

Tabelle 6: Referenzprobensatz (Kalibriersatz) mit dazugehörigen Konzentrationswerten zu ausgewählten Elementen (Mangan und Chrom)

Probennr.	Konzentration Mn [m%]	Konzentration Cr [m%]	Probennr.	Konzentration Mn [m%]	Konzentration Cr [m%]
1	0.09	0.03	29	1.26	0.02
2	0.06	0.03	30	1.28	0.02
3	0.08	0.02	31	1.24	0.22
4	0.18	0.02	32	1.3	0.03
5	0.19	0.02	33	1.32	0.02
6	0.18	0.02	34	1.33	0.02
7	0.22	0.03	35	1.55	0.27
8	0.22	0.02	36	1.59	0.27
9	0.2	0.03	37	1.65	0.27
10	0.34	0.04	38	1.61	0.36
11	0.34	0.02	39	1.69	0.27
12	0.33	0.02	40	1.79	0.03
13	0.42	0.02	41	1.78	0.36
14	0.47	0.03	42	1.73	0.28
15	0.49	0.05	43	1.82	0.38
16	0.54	0.03	44	1.85	0.37
17	0.51	0.02	45	1.8	0.04
18	0.56	0.03	46	2.08	0.26
19	0.66	0.03	47	2.09	0.27
20	0.6	0.03	48	2.02	0.26
21	0.62	0.02	49	2.19	0.28
22	0.78	0.02	50	2.12	0.27
23	0.74	0.02	51	2.15	0.26
24	0.77	0.03	52	2.21	0.25
25	0.82	0.03	53	2.28	0.47
26	0.87	0.03	54	2.25	0.48
27	0.84	0.04	55	0.85	0.02
28	0.9	0.03	56	0.82	0.03

6.5 Anwendung der Kalibrierung auf die Messungen

Die Kalibriermethode macht einen Vergleich der abgeleiteten Konzentrationswerte aus den aufgenommenen Spektren mit den Referenzwerten des Kalibrierprobensatzes möglich. Auf diese Weise kann mit Hilfe der Kalibrierergebnisse (siehe Tabelle 7 und Tabelle 8) eine Abschätzung der Genauigkeit durchgeführt werden.

6.5.1 Mangan

Tabelle 7: Kalibrierergebnisse für Mangan

Mn	
RMSEC	0.086
BIAS	8,96E-17
r	0,992
r ²	0.985
RMSECV	0.085

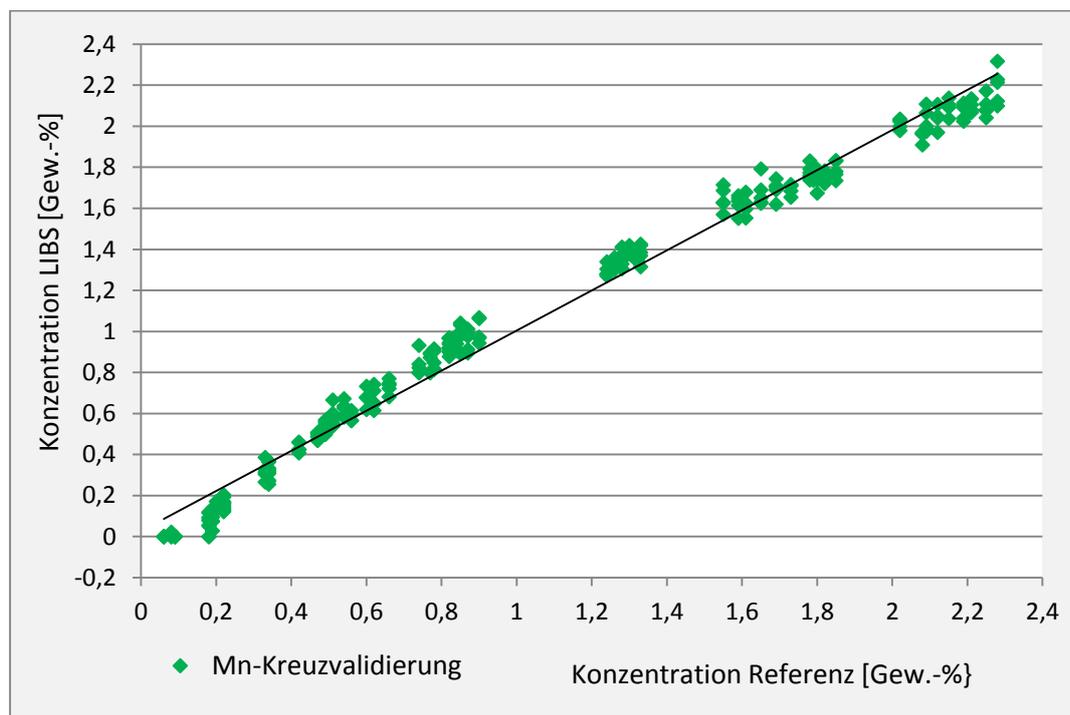


Abbildung 24: Gegenüberstellung der gemessenen Konzentrationswerte und der Referenzwerte von Mangan in der Kreuzvalidierung

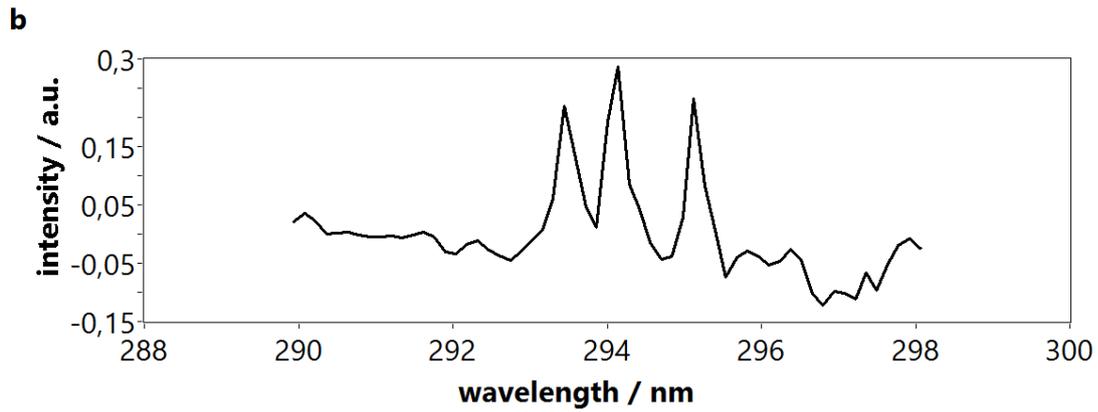


Abbildung 25: Ausgewählter Wellenlängenbereich mit erkennbaren Emissionslinien von Mangan, welche den Haupteinfluss auf die Analyse des Materials darstellen

6.5.2 Chrom

Tabelle 8: Kalibrierergebnisse für Chrom

Cr	
RMSEC	0.026
BIAS	5.12E-16
r	9.82E-01
r ²	0.963
RMSECV	0.031

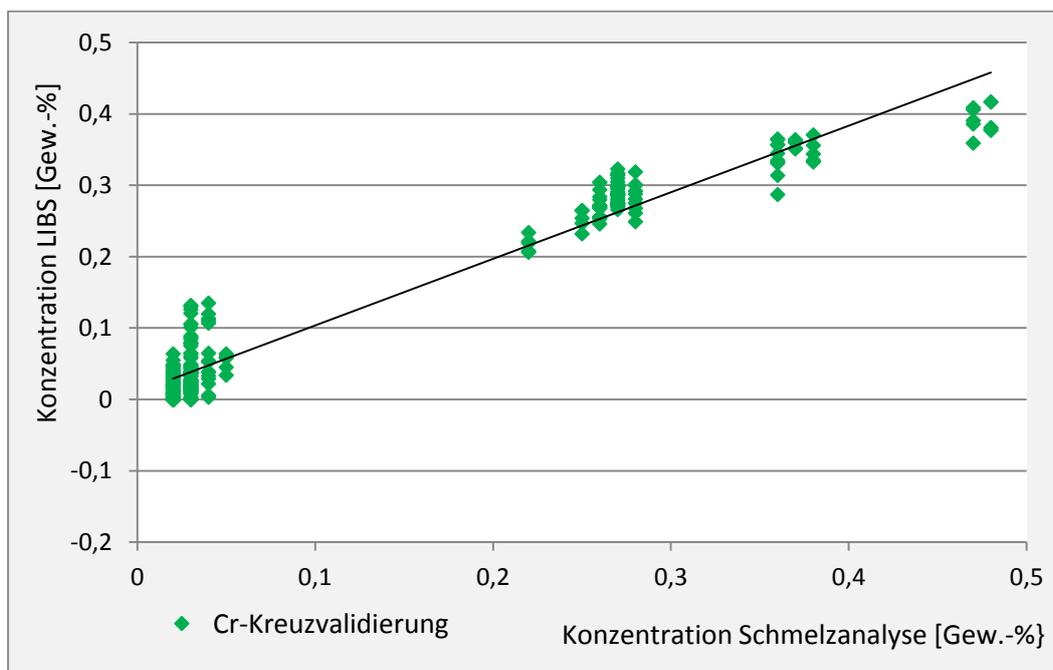


Abbildung 26: Gegenüberstellung der gemessenen Konzentrationswerte und der Referenzwerten von Chrom in der Kreuzvalidierung

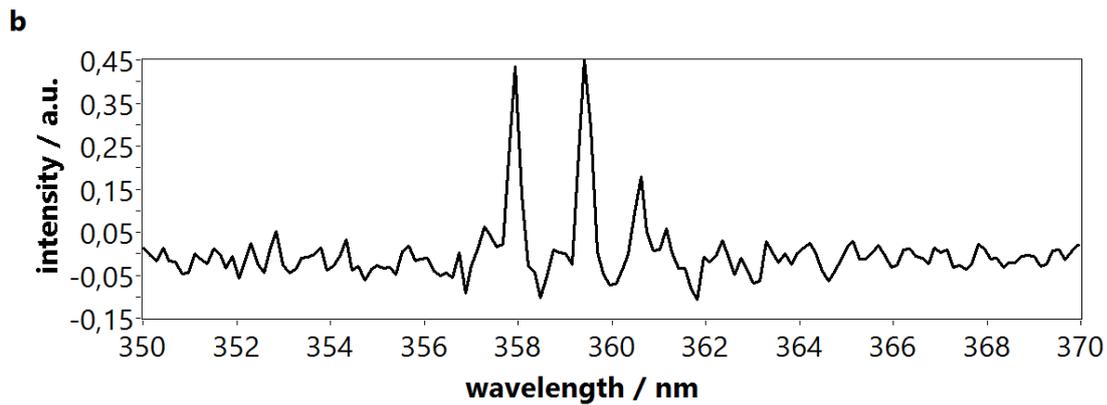


Abbildung 27: Ausgewählter Wellenlängenbereich mit erkennbaren Emissionslinien von Chrom, welche den Haupteinfluss auf die Analyse des Materials darstellen

6.5.3 Optimierung der Kalibriermethode

Bei der Kalibrierung von Mangan ist eine besondere Abhängigkeit der Referenzwerte zu den gemessenen Werten aufgefallen. Ein nichtlinearer Zusammenhang ist zu vermuten. Für eine Verbesserung der Kalibriermethode kann in diesem Fall der Konzentrationsbereich des Mangans in zwei Gruppen eingeteilt werden. Die Proben werden bzgl. ihres Mangangehaltes in einen Kalibrierprobensatz für den Bereich unter 1 m% und über 1 m% eingeteilt. Werden die Kalibriermethoden jetzt separat angefertigt, kann eine Verbesserung der Kalibrierergebnisse erkannt werden. Die Konzentrationswerte gleichen sich mehr der Fitgerade an (siehe Abbildung 28 und Abbildung 30). Zusätzlich ist die Genauigkeit der einflussnehmenden Emissionslinien durch die differenzierte Betrachtung verbessert worden (siehe Abbildung 29 und Abbildung 31).

6.5.4 Mn < 1%

Tabelle 9: Kalibrierergebnisse für Mangan im Konzentrationsbereich unter 1 m%

Mn <1%	
RMSEC	0.029
BIAS	2.50E-16
r	0.994
r ²	0.989
RMSECV	0.032

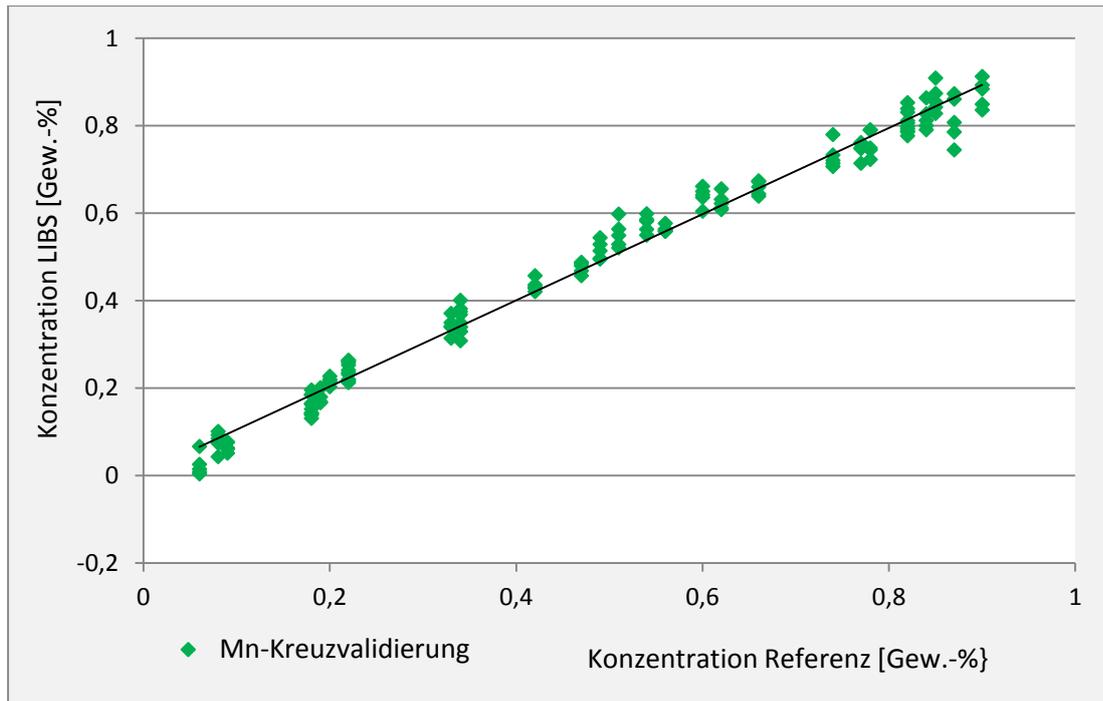


Abbildung 28: Gegenüberstellung der gemessenen Konzentrationswerte und der Referenzwerte von Mangan unter 1 m% in der Kreuzvalidierung

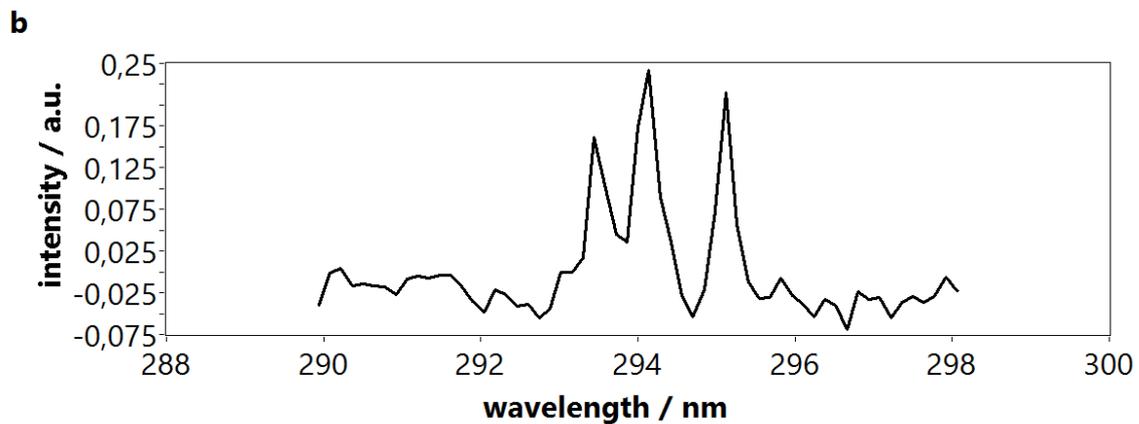


Abbildung 29: Ausgewählter Wellenlängenbereich mit erkennbaren Emissionslinien von Mangan unter 1 m%, welche den Haupteinfluss auf die Analyse des Materials darstellen

6.5.5 Mn > 1%

Tabelle 10: Kalibrierergebnisse für Mangan im Konzentrationsbereich unter 1 m%

Mn >1%	
SEC	0.046
BIAS	-1.24E-16
r	0.968
r ²	0.936
RMSECV	0.059

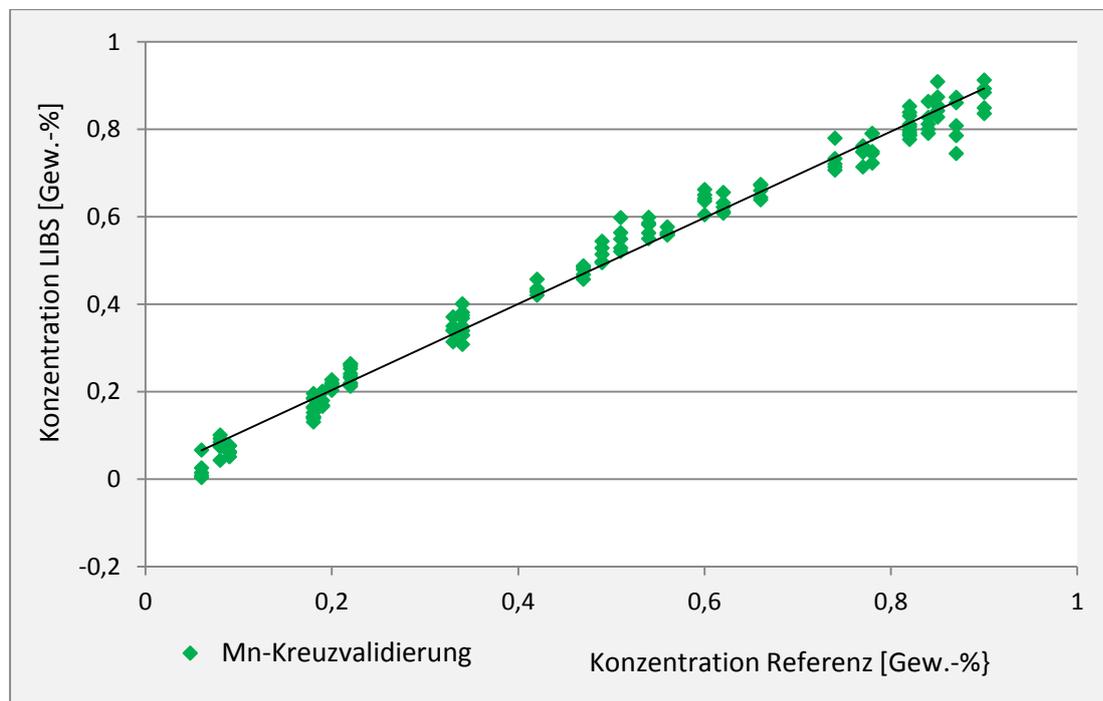


Abbildung 30: Gegenüberstellung der gemessenen Konzentrationswerte und der Referenzwerte von Mangan über 1 m% in der Kreuzvalidierung

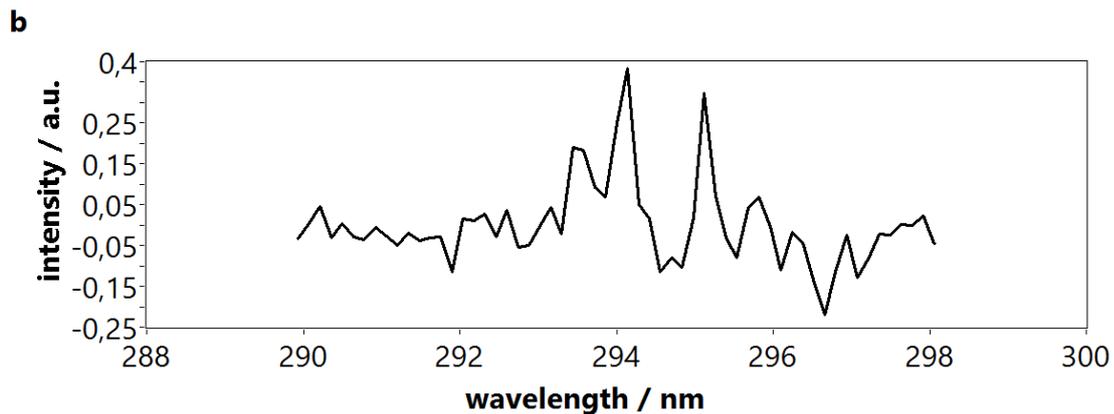


Abbildung 31: Ausgewählter Wellenlängenbereich mit erkennbaren Emissionslinien von Mangan über 1 m%, welche den Haupteinfluss auf die Analyse des Materials darstellen

6.6 Zusammenfassung

Die Kalibriermethode erzeugt mit dem verwendeten Kalibrierprobensatz folgende Analyseergebnisse:

Tabelle 11: Zusammenfassung der Analysebereiche und -ergebnisse der Kalibrierung

Element	Anzahl Referenzproben	Wertebereich Kalibrierung [m%]	RMSEC [m%]	RMSECV[m %]
Mn	56	0.09 - 2.25	0.086	0.086
Mn <1%	30	0.09 - 0.82	0.029	0.032
Mn >1%	26	1.26 - 2.25	0.046	0.059
Cr	56	0.02 - 0.48	0.026	0.031

Die Werte RMSEC und RMSECV stellen in diesem Zusammenhang die Messgenauigkeit des Systems in Massenprozent für den ausgewählten Konzentrationsbereich dar. Die Ergebnisse entsprechen den derzeitigen Standards für LIBS-Systeme in schnellen industriellen Anwendungen im Stahlbereich. Die Funktionalität des Systems ist durch die Vorablation in Verbindung mit der Kalibriermethode erfolgreich bestätigt. Aus analytischer Sicht kann auf Basis dieser Funktions- und Leistungstests eine Weiterführung des Funktionsmusters in ein Prototypsystem erfolgen.

7. Abschätzung der Performance

Für die Erstellung des Pflichtenhefts werden die Leistungsgrenzen, die Funktionsmuster sowie die Engpassfaktoren in Versuchen so weit ermittelt, wie es zum Verständnis der Zusammenhänge im Rahmen von COLA I notwendig ist.

Hieraus sind erste Betrachtungen der Einsatzmöglichkeiten unter Berücksichtigung der wirtschaftlichen und technischen Grenzen vornehmbar.

PROASSORT betreibt eine Förder- und Vereinzelungsanlage für Stanzschrotte (Abbildung 32).



Abbildung 32: Förder- und Vereinzelungsanlage

Diese besteht aus einem etwa 5m^3 Stahlschrott fassenden Schwingförderbunker, einer etwa 1000 mm breiten Zuführ- schwingrinne und einem bis 7 m/sec laufenden Förderband. Die Anlage dient dazu, die für die Anwendung der LIBS-Technologie erforderlichen Fördertechniken zu erforschen. Denn anders als bei linienförmig die Messdaten erfassenden Sensorverfahren (z.B. NIR, XRT) ist LIBS ein punktförmig erfassendes System. Bei ersteren werden stochastisch über der Förderbandbreite liegende Sekundärrohstoffstücke der Messstation zugeführt. Bei letzterem müssen sie über etwa 200 mm Förderbreite, die sich aus dem späteren Scanfeld des Lasers ergibt, nach speziellen Gesetzmäßigkeiten für Abstand und Lage geordnet zugeführt werden. Das Scanfeld des Lasers wird durch einen Lichtkegel auf dem Förderband simuliert (Abbildung 33). Die Auswertung erfolgt über die Auszählung von slow-motion-Videoaufnahmen.

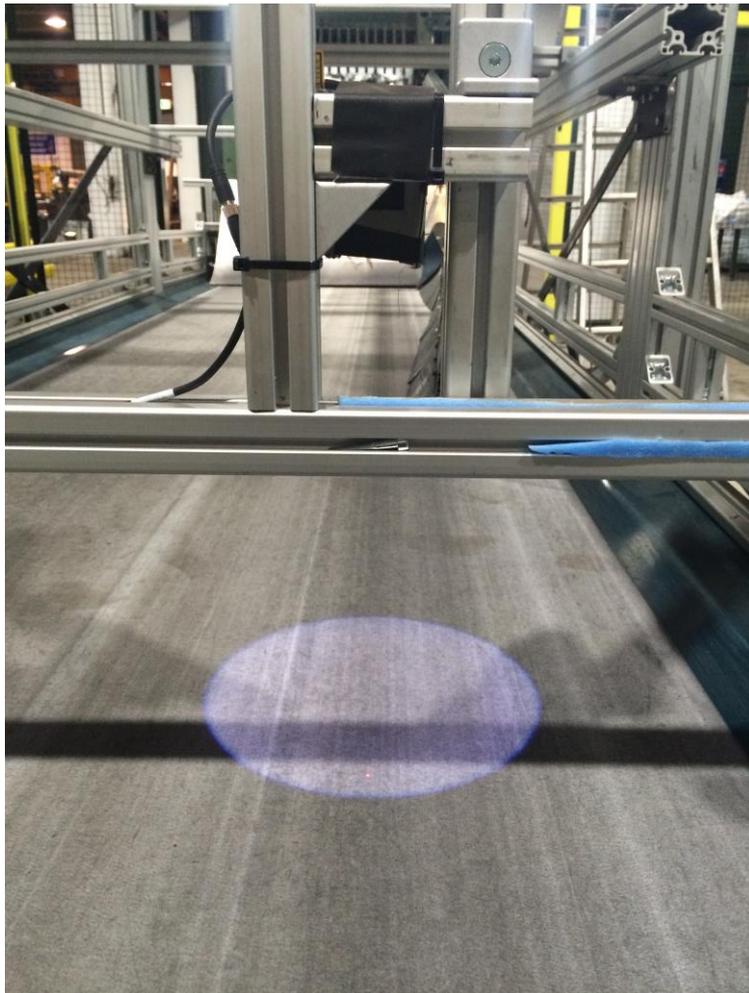


Abbildung 33: Simulation des Scanfelds auf dem Förderband

Die Versuche werden mit verzinkten Stahlschrotten in drei Fraktionen (Klassen) von je 2000 Stücken vorgenommen.

Tabelle 12: Schrottfaktionen

	Klasse 1	Klasse 2	Klasse 3
Kantenlänge [mm]	40 - 120	120 - 300	300 - 500
Mittleres Stückgewicht [g]	37	105	257
Schüttdichte [t/m ³]	0,63	0,38	0,24



Die Zuführrinne wird Eigens für die Versuche umgestaltet (Abbildungen 34 und 35).



Abbildung 34: Zuführrinne für Schrotte < 300 mm Kantenlänge



Abbildung 35: Zuführrinne für Schrotte > 300 mm Kantenlänge

In Versuchsreihen werden die Zusammenhänge zwischen der mechanischen Form der Zuführrinne und ihrer Neigung und den Schwingparametern (Frequenz, Wurfwinkel, Wurfhöhe) so ermittelt, dass die Schrottstücke bei hohen Förderbandgeschwindigkeiten auf kurzer Beruhigungsstrecke auf die abscanbare Bandbreite gelegt werden können und diese einen Abstand in Förder- und Lateralrichtung haben, der den Scanvorgang in der Zeitbilanz zulässt.

Die Versuche zeigen, dass bei den erreichten Mess- und Scanzeiten (Kapitel 4.5.1) wirtschaftliche Durchsätze zu erwarten sind. Sie liegen bei einer Fördergeschwindigkeit von 3 m/sec für Stahlschrotte abhängig von der Korngröße theoretisch zwischen 4 t/h und 6 t/h.