Florian Senn

Lokale Gefügeänderung von Lithium Aluminium Silikat (LAS) mittels ultrakurzer Laserpulse

Aachener Berichte Fügetechnik
Herausgeber: Prof. Dr.-Ing. U. Reisgen

Band 2/2020 Shaker Verlag

„Lokale Gefügeänderung von Lithium Aluminium Silikat (LAS) mittels ultrakurzer Laserpulse“

„Influencing the Micro Structure of Lithium Aluminosilicate (LAS) locally by Ultrashort Pulsed Laser Irradiation“

Von der Fakultät für Maschinenwesen der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Ingenieurwissenschaften genehmigte Dissertation

vorgelegt von

Florian Andreas Senn

Berichter: Univ.-Prof. Dr.-Ing. Uwe Reisgen

Univ.-Prof. Dr. rer. nat. Ghaleb Natour

Datum der mündlichen Prüfung: 06. März 2020

Florian Senn

Lokale Gefügeänderung von Lithium Aluminium Silikat (LAS) mittels ultrakurzer Laserpulse

Aachener Berichte Fügetechnik
Herausgeber: Prof. Dr.-Ing. U. Reisgen

Band 2/2020 Shaker Verlag

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek
Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über http://dnb.d-nb.de abrufbar.

Zugl.: D 82 (Diss. RWTH Aachen University, 2020)

Copyright Shaker Verlag 2020
Alle Rechte, auch das des auszugsweisen Nachdruckes, der auszugsweisen oder vollständigen Wiedergabe, der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen und der Übersetzung, vorbehalten.

Printed in Germany.

ISBN 978-3-8440-7407-9
ISSN 0943-9358

Shaker Verlag GmbH • Am Langen Graben 15a • 52353 Düren
Telefon: 02421 / 99 0 11 - 0 • Telefax: 02421 / 99 0 11 - 9
Internet: www.shaker.de • E-Mail: info@shaker.de

Kurzfassung

Lithium Aluminium Silikat (LAS) gehört zu den am weitesten verbreiteten Glaskeramiken weltweit. Durch die richtige Wahl von Wärmebehandlung und Zusammensetzung des Grundwerkstoffes können die verschiedensten optischen und mechanischen Eigenschaften kombiniert werden. Hohe Transparenz gepaart mit extremer Thermoschockbeständigkeit oder eine weisse Färbung verbunden mit hoher Bruchzähigkeit sind mögliche Beispiele. Da die Wärmebehandlung in einem elektrischen Ofen stattfindet, können diese Eigenschaften immer nur homogen im gesamten Werkstoff eingestellt werden. Bisher ist noch kein effizientes Verfahren bekannt, um glaskeramische Werkstoffe mit lokal unterschiedlichen Werkstoffeigenschaften herzustellen.

Durch starke Fokussierung von ultrakurzgepulster Laserstrahlung im Inneren von LAS kann der Werkstoff durch die Effekte der nichtlinearen Absorption lokal modifiziert werden. Die Energie der Photonen wird in Form von Wärme im Werkstoff absorbiert und führt zur Bildung von Schmelzzonen, Mikrorissen oder Leerstellen. In dieser Arbeit wurde untersucht, ob es möglich ist, die mechanischen und optischen Werkstoffeigenschaften von LAS durch eine genau definierte Laserbearbeitung im Volumen lokal zu verändern.

Durch das Erzeugen von laserinduzierten Modifikationen (LIM) in Form von Schmelzzonen ist es möglich, das Gefüge von Glaskeramik lokal zu beeinflussen. Nach einer ersten Wärmebehandlung im Ofen, welche die Keimbildung und eine erste Kristallisationsstufe im Werkstoff anregt, erfolgt die Laserbearbeitung. Dabei wird der Werkstoff im Fokusbereich lokal über die Schmelztemperatur T_L erhitzt und kühlt anschliessend aufgrund von Wärmeleitung sehr schnell wieder ab, ohne eine Kristallisationsstufe zu durchlaufen. Eine thermische Simulation ermöglichte die Abschätzung der im Werkstoff entstehenden Temperaturen im Fokusbereich. Nach der Abkühlung liegt somit eine lokal definierte, amorphe Phase vor. In einer nachfolgenden Wärmebehandlung im Ofen wird der Werkstoff zum Endprodukt kristallisiert. Dabei bildet sich in der lasermodifizierten Zone ein Gefüge, welches sich sehr stark von der unbehandelten Zone unterscheidet. Der Anteil der Glasphase ist vor allem im Zentrum der modifizierten Zone sehr hoch. Im Randbereich sind die vorherrschenden kristallinen Phasen (nadelförmiges Lithiumdisilikat und runde LAS Kristalle) stark vergröbert.

Es wurden lokale (diskrete) Modifikationen ohne eine Bewegung des Werkstückes hergestellt. Weiter wurden auch kontinuierliche Modifikationen erzeugt, bei welchen das Werkstück durch die Fokuszone des Lasers bewegt wurde. 4-Punkt-Biegeversuche nach DIN EN ISO 6872 zeigten, dass durch eine schichtweise Anordnung von kontinuierlichen LIM die Biegefestigkeit σ_B um über 5 Prozent erhöht werden konnte. Durch ein Netzwerk aus LIM in Form von Mikrorissen sollte die Propagation eines wachsenden Risses abgelenkt werden, was eine Erhöhung der Bruchzähigkeit K_IC zur Folge haben sollte. Messungen nach ISO 23146 zeigten jedoch keine Verbesserung der Bruchzähigkeit.

Durch das Überlagern von mehreren kontinuierlichen Modifikationen konnten grössere amorphe Zonen im kristallisierten Werkstoff erzeugt werden. Dadurch war es möglich, lokal die Transmission des Werkstoffes zu erhöhen. Messungen der Transmission im sichtbaren Wellenlängenbereich mittels Spektrometer ergaben eine Steigerung von bis zu 18 Prozent (bei 650 nm) zwischen behandelten und unbehandelten Zonen.

Die lokale Beeinflussung der mechanischen Eigenschaften kann überall dort auf Interesse stossen, wo höchste Anforderungen an Werkstoffe mit geringem Wärmeausdehnungskoeffizient gestellt werden. Als Beispiel kommen die Raumfahrt oder hochpräzise Messsysteme in Frage. Mögliche Anwendungen der erhöhten Transmission liegen im Bereich Lichtwellenleiter (Waveguides) in Glaskeramiken für integrierte optische Systeme.

Abstract

Lithium Aluminosilicate (LAS) is one of the most widely used glass ceramics on the planet. The right choice of heat treatment and composition of the base material enables the combination of various optical and mechanical properties, which can not be realized with any other material. The heat treatment is performed in an electrical furnace. Therefore, all properties are uniform over the whole workpiece. So far, no efficient method is known to produce glass ceramics with locally different properties.
By tightly focusing ultrashort pulsed laser radiation inside LAS, local modifications can be produced through the effects of nonlinear absorption. The energy of the photons is absorbed by free charge carriers and transferred to the lattice in form of heat. This leads to an increase ot the temperature and the formation of melting zones, micro cracks or voids. This thesis examined if it is possible to change the material properties of LAS locally, by a precise in-volume laser treatment.
Through the production of laser-induced modifications (LIM) in form of melting zones, it is possible to change the microstructure of LAS locally. After a first heat treatment in an electrical furnace, nucleation and a first stage of crystal growth is generated. A subsequently laser treatment leads to temperatures above the melting point T_L in the focal area. A fast cooling of the melt through heat conduction prevents the formation of a second nucleation or crystal growth. After cooling, a locally defined amorphous phase remains. A second heat treatment in an electrical furnace is applied to achieve the desired glass ceramic. The final microstructure in the laser treated area differs from the untreated areas. The amount of glass phase in the centre of the modification is very high. At the boundary zone, whisker shaped Lithium Disilicate and round LAS crystals are present. Both crystal phases are much larger compared to the untreated area.
Discrete modifications were produced without moving the workpiece. Continuous modifications were realized by a continuous movement of the workpiece through the focal area. Four-point flexural tests after DIN EN ISO 6872 of samples containing continuous modifications showed an increase of the flexural strength σ_B by 5 percent compared to untreated samples.
Samples containing a network of discrete micro cracks in the volume were analysed by fracture toughness measurements. Through the deflection of the growing crack by laser-induced microcracks an increase of the fracture toughness K_IC should be achieved. Measurements of the fracture toughness after ISO 23146 showed no improvement between laser treated und untreated samples.
By overlaying multiple layers of continuous modifications, large areas with amorphous phase were produced. This led to a local increase of transparency. Measurements in the visible spectra showed an increase of transparency by 18 percent (at 650 nm) between treated and untreated areas.
Locally influencing the mechanical properties of glass ceramics can become a striking process for high performance applications, were low thermal expansion is necessary. Possible examples are space industry or high precision measurement tools. Glass ceramics with locally enhanced transmission can be used for waveguides in integrated optical systems.

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung . . . . . **i**

Abstract . . . . . **iii**

Nomenklatur . . . . . **xi**

Abbildungsverzeichnis . . . . . **xix**

Tabellenverzeichnis . . . . . **xxi**

1. Einleitung **1**

2. Wechselwirkung UKP Laser - Dielektrika **5**
2.1 Fokussierung ultrakurzer Laserpulse 5
2.1.1 Die elektromagnetische Welle 5
2.1.2 Der Gauss Strahl 8
2.1.3 Fokussierung Gaussscher Strahlen 9
2.2 Bändermodell 10
2.3 Lineare Absorption 11
2.4 Nichtlineare Absorption (NLA) 12
2.4.1 Teilmechanismus I: Photoionisation 13
2.4.2 Teilmechanismus II: Avalanche-Ionisation (Stossionisation) 15
2.4.3 Zusammenspiel von Photo- und Avalanche-Ionisation 17
2.4.4 Energieübertragung vom Laser auf den Werkstoff: Einzelpuls 18
2.4.5 Energieübertragung vom Laser auf den Werkstoff: Mehrfachpulse . 20
2.4.6 Einfluss der Pulsbreite auf die Materialmodifikationen 20
2.5 Nichtlineare Propagation 22
2.5.1 Dispersion 22
2.5.2 Selbstfokussierung 22
2.5.3 Filamentation 23
2.5.4 Sphärische Aberration 24
2.6 Optical Breakdown vs. Filamentation 25
2.6.1 Bedingungen für das Auftreten von Optical Breakdown 25
2.6.2 Bedingungen für das Auftreten von Filamentation 25

3. Stand der Technik **27**
3.1 Glaskeramische Werkstoffe 27
3.1.1 Klassifizierung von Glaskeramiken 27
3.1.2 Hauptprozesse der Glaskeramikherstellung 28
3.1.3 Lithium Aluminium Silikat (LAS) 31

3.1.4 Bandlückenenergie von Glaskeramiken . . . 32
3.2 Laserbearbeitung von Glaskeramiken . . . 33
3.2.1 Laserablation von Glaskeramiken . . . 33
3.2.2 Polieren von Glaskeramiken mittels Laser . . . 33
3.2.3 Laserbearbeitung von photostrukturierbarer Glaskeramik . . . 33
3.2.4 Laser-Kristallisation von Glaskeramiken auf der Oberfläche . . . 34
3.2.5 Laser-Kristallisation von Glaskeramiken im Volumen . . . 34
3.3 Fazit . . . 34

4. Problemstellung und Zielsetzung . . . 35
4.1 Problemstellung . . . 35
4.2 Zielsetzung . . . 35

5. Werkstoff, Methoden und Versuchsaufbauten . . . 37
5.1 Untersuchtes LAS System . . . 37
5.1.1 Zusammensetzung . . . 37
5.1.2 Wärmebehandlung . . . 38
5.1.3 Optische Eigenschaften . . . 39
5.1.4 Mikrostruktur . . . 41
5.1.5 Werkstoffdaten . . . 43
5.2 Versuchsdurchführung . . . 44
5.3 Probenherstellung . . . 46
5.3.1 Polieren von Blöcken . . . 46
5.3.2 Herstellung von Biegebalken . . . 47
5.3.3 Herstellung von Absorptionsplatten . . . 48
5.3.4 Herstellung von Single-edge V-notch beam (SEVNB) Proben . . . 49
5.4 Laserbearbeitung . . . 50
5.4.1 Lasersystem . . . 50
5.4.2 Bearbeitungsaufbau . . . 50
5.4.3 Fokussieroptiken . . . 51
5.4.4 Peripherie . . . 52
5.5 4-Punkt-Biegeversuch . . . 54
5.5.1 Einleitung . . . 54
5.5.2 Mechanischer Testaufbau . . . 55
5.5.3 Weibull-Verteilung . . . 56
5.6 Bruchzähigkeit . . . 57
5.6.1 Einleitung . . . 57
5.6.2 Single Edged V-Notched Beam (SEVNB) Verfahren . . . 57
5.6.3 Vickers Indentation Fracture Toughness (VIFT) Verfahren . . . 58
5.7 Rohrofen . . . 59

5.7.1 Aufbau . . . 59
5.7.2 Kalibration . . . 60

6. Parameterstudie . . . 61
6.1 Modifikationen mittels Mikroskopobjektiv . . . 62
6.1.1 Diskrete Modifikationen . . . 62
6.1.2 Kontinuierliche Modifikationen . . . 64
6.2 Modifikationen mittels Fokussierlinsen . . . 67
6.2.1 Diskrete Modifikationen . . . 67
6.2.2 Kontinuierliche Modifikationen . . . 69
6.3 Einfluss der Probentemperatur . . . 72
6.4 Fazit . . . 73
6.4.1 Einfluss der Brennweite . . . 73
6.4.2 Einfluss der Kristallisationskeime . . . 74
6.4.3 Einfluss der Ofenbehandlung . . . 75
6.4.4 Parameter für Kristallisationsversuche . . . 75

7. Thermische Simulation . . . 77
7.1 Bestimmung des Brechungsindex von LAS . . . 77
7.2 Bestimmung der nichtlinearen Absorption von LAS . . . 78
7.2.1 Versuchsaufbau . . . 78
7.2.2 Auswertung . . . 80
7.3 Simulationsansatz . . . 82
7.4 Modell . . . 82
7.5 Simulationsergebnisse . . . 84
7.6 Fazit . . . 86

8. Gefügeanalyse . . . 87
8.1 Einleitung . . . 87
8.2 Einordnung im Zeit-Temperatur-Diagramm . . . 88
8.3 Auswertung der Bearbeitung mittels Mikroskopobjektiv . . . 89
8.3.1 REM Aufnahmen mittels Sekundärelektronenkontrast . . . 89
8.3.2 REM Aufnahmen mittels Rückstreuelektronenkontrast (BSE) . . . 90
8.4 Auswertung der Bearbeitung mittels Fokussieroptiken . . . 92
8.5 Einfluss der Modifikationsbreite . . . 94
8.6 Überlagerung von Modifikationen . . . 95
8.6.1 Anordnung der Modifikationen . . . 95
8.6.2 Auswertung der REM Aufnahmen . . . 96
8.7 Einfluss der Kristallisationszeit auf das Gefüge . . . 98
8.7.1 Ohne laserinduzierte Modifikationen . . . 98

8.7.2 Mit einzelnen laserinduzierten Modifikationen . . . 99
8.7.3 Mit sich überlappenden laserinduzierten Modifikationen . . . 100
8.8 Fazit . . . 102

9. Beeinflussung der mechanischen Eigenschaften . . . 105
9.1 Versuchsbeschreibung . . . 105
9.1.1 Biegefestigkeit . . . 105
9.1.2 Bruchzähigkeit . . . 107
9.2 Auswertung . . . 109
9.2.1 Biegefestigkeit . . . 109
9.2.2 Bruchzähigkeit . . . 112
9.3 Fazit . . . 116
9.3.1 Biegefestigkeit . . . 116
9.3.2 Bruchzähigkeit . . . 116

10. Beeinflussung der optischen Eigenschaften . . . 117
10.1 Versuchsbeschreibung . . . 117
10.1.1 Transmissionsmessung mittels Mikroskop . . . 117
10.1.2 Spektrale Analyse des transmittierten Lichtes . . . 118
10.2 Auswertung . . . 119
10.2.1 Transmissionsmessung mittels Mikroskop . . . 119
10.2.2 Spektrale Analyse des transmittierten Lichtes . . . 122
10.3 Fazit . . . 123
10.3.1 Vergrösserung der Fläche der Glasphase . . . 123
10.3.2 Einfluss der Wärmebehandlung . . . 123

11. Zusammenfassung . . . 125

12. Ausblick . . . 129

13. Liste der genehmigten Veröffentlichungen . . . 131
13.1 Schriftliche Publikationen . . . 131
13.2 Vorträge . . . 131

14. Literaturverzeichnis . . . 133

15. Danksagung . . . 149

A. Anhang . . . 151
A.1 Messung der Beugungsmasszahl M^2 . . . 151
A.2 Knife-Edge Messung . . . 153
A.3 Politurprozess . . . 156

A.4 Kontrollmessung Ofen 157
A.5 Transmissions- und Absorptionsmessung 159
A.6 Messung der NLA mit Fokussierlinsen 161
A.7 Projektskizze 162
A.8 Software für Rohrofenregelung - LabVIEW 163
A.9 Software für NLA Messung - LabVIEW 165