

Fallstudie zur Bildung einer Oberflächenlegierung auf gesintertem Wolframkarbid mit ultrakurzen MHz- bis GHz-Burstimpulsen

Philipp Rebentrost¹⁾, Andy Engel¹⁾, Daniel Metzner¹⁾, Steffen Weißmantel¹⁾

¹⁾Laserinstitut Hochschule Mittweida, Mittweida, Deutschland

Die Autoren dieser Arbeit berichten über die Erzeugung und Nutzung von hochfrequenten kombinierten MHz- und GHz- Bursts aus ultrakurzen Laserpulsen, um eine Oberflächenlegierung auf dem Verbundwerkstoff WC - Co zu bilden. Die resultierenden Topographien, Abtragtiefen und chemischen Zusammensetzungen der bestrahlten Materialoberflächen wurden im Hinblick auf die Modifikation der Oberfläche des gewählten Verbundwerkstoffes charakterisiert, dessen Elemente Wolframkarbid (WC) und Kobalt (Co) die Bildung einer Oberflächenlegierung nur in einer gemeinsamen metastabilen flüssigen Phase zulassen. Die Ergebnisse dieser Fallstudie zeigen, dass mit hochfrequenten Bursts ultrakurzer Laserpulse im untersuchten Parameterbereich die Bildung einer Oberflächenlegierung möglich ist, ohne dass sich die chemische Zusammensetzung von WC und Co tendenziell ändert.

1. Einleitung

In den Untersuchungen von Metzner et al. wurde der Verbundwerkstoff Wolframkarbid (WC - Co) mit ultrakurzen Laserpulsen im Burstmodus bestrahlt, wobei Burstpuls - Wiederholfrquenzen von 80 MHz [1] und 5 GHz [2] verwendet wurden. Anhand von REM - Aufnahmen konnte gezeigt werden, dass im bestrahlten Bereich die Metallmatrix (Co) und die als Verstärkung dienenden WC - Partikel nicht mehr zu unterscheiden waren. Analysen der chemischen Zusammensetzung ergaben, dass sich das Verhältnis von Co zu WC nach der Bestrahlung nicht verändert hatte. Die Autoren begründeten dieses Phänomen mit der Entstehung einer überhitzten Schmelze, da bei einer vergleichsweise langsamen Erwärmung das Kobalt verdampfen würde, bevor sich das Wolframkarbid in der Schmelzphase befindet [3, 4]. In [1] wurden jedoch Risse im erstarrten Schmelzfilm beobachtet, die auf eine hohe Wärmeakkumulation aufgrund der langen Wechselwirkungszeit des gesamten MHz - Bursts (80 MHz, bis zu acht Pulse pro Burst und eine Fluenz von 0,5 bis 2,5 J/cm²) von etwa 90 ns zurückgeführt wurden. Bei der Verwendung von GHz - Bursts (5 GHz, bis zu 25 Pulse pro Burst) wurden diese Risse aufgrund der viel kürzeren Wechselwirkungszeit des gesamten Burstpulszuges von wenigen Nanosekunden und der hohen Plasmaabschirmung zwar vermieden, aber eine erkennbare Topographie der erstarrten Schmelze bildete sich erst bei einer sehr hohen Anzahl von Pulsen pro GHz-Burst aus. Außerdem konnte die Energieverteilung der GHz - Burstpulse in [2] nicht eingestellt werden, was zu einer schwierigen Interpretation bzw. Vergleichbarkeit der Ergebnisse in Abhängigkeit von der Fluenz pro Puls und dem zeitlichen Energieeintrag innerhalb eines GHz - Bursts führte. Beide Studien konzentrierten sich auf optimale Laserparameter im Hinblick auf maximale Abtragseffizienz und minimale Oberflächenrauheit. Die Tatsache, dass es in bestimmten Parameterbereichen zu einem Aufschmelzen und Vermischen der Elemente des

Verbundwerkstoffs kommt, wurde eher beiläufig beschrieben und nicht im Detail diskutiert.

Das Ziel dieser Fallstudie ist eine detaillierte Charakterisierung des erstarrten Schmelzfilms hinsichtlich einer möglichen Legierungsbildung auf zementiertem Wolframkarbid unter Verwendung ultrakurzer Burstpulse in Abhängigkeit von der Fluenz pro Puls und den Intra-Burst - Pulswiederholfrquenzen im MHz- und GHz- Bereich. Diese Fallstudie baut auf den Erkenntnissen aus [1] und [2] auf und konzentriert sich auf eine detaillierte Charakterisierung der umgeschmolzenen Schicht, sowohl in Bezug auf die erzeugte Topographie als auch auf die Dicke der Schicht. Als wissenschaftliche Neuheit werden verschiedene Burst - Modi kombiniert. Der erste Modus ist der MHz - Burst, der in [1] zu einer besonders hohen Wärmeakkumulation führte. Nach den Erkenntnissen von [2] wird jeder einzelne MHz - Burstpuls in einen Doppelpuls aufgespalten, dessen Wiederholrate höher ist, als die des MHz - Bursts, um Rissbildung durch übermäßige thermische Belastung zu vermeiden. Darüber hinaus wurde in dieser Arbeit und in dieser Burst - Kombination zum ersten Mal die Fluenz pro Puls in einem Bereich unterhalb und oberhalb der Ablationsschwelle variiert. Diese Variationen ermöglichen es, zu untersuchen, inwieweit freie Konvektion (Fluenzen unterhalb der Ablationsschwelle) und erzwungene Konvektion (oberhalb der Ablationsschwelle) einen Einfluss auf die Schmelzdyamik der erzeugten Topographie haben, und Einblicke in diese zu gewinnen.

2. Experimentelle Details und analytische Methoden

2.1 Optischer Aufbau

Für die Experimente wurde ein Festkörperlaser (Fuego™, Time Bandwidth) mit einer maximalen mittleren Leistung P_{avg} von 40 W, einer Pulsdauer von 10 ps und einer Wellenlänge λ von 1064 nm verwendet. Der Laser war in der Lage, Bursts mit einer bestimmten Anzahl n_{int} von bis zu acht Pulsen pro Burst mit einer Burst - Pulswiederholungszeit von 12 ns zu erzeugen, was einer Wiederholungszeit von 80 MHz entspricht (Abbildung 1 (b)).

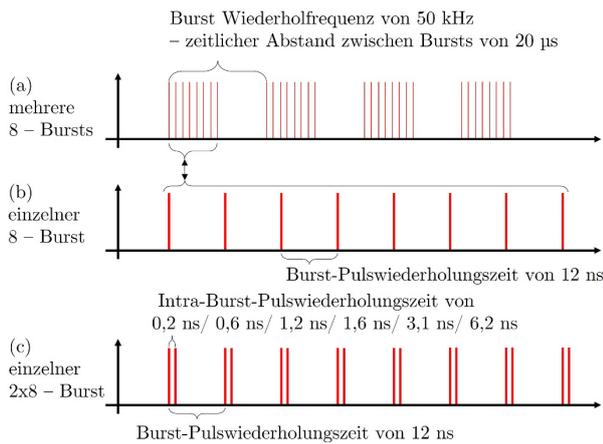


Abbildung 1: Von der Laserstrahlquelle erzeugte Mehrfachbursts (a), anfänglicher MHz - Burst mit acht Burstspulsen (b), Aufteilung jedes MHz - Burstpulses in einen Doppelpuls (2x8 Burst) mit Hilfe der externen Verzögerungsstrecke (c).

Die interne FlexBurst - Technologie realisiert eine Gleichverteilung der gesamten Burstenergie Q_{Burst} auf die Anzahl der Pulse pro Burst. Der zeitliche Abstand zwischen den einzelnen Bursts wird durch die Burst - Wiederholungszeit f_b beschrieben (Abbildung 1 (a)). Die Realisierung externer Doppelpulse erfolgte durch Aufspaltung jedes Pulses der Anzahl n_{int} in einem MHz - Burst in zwei Teilpulse der Anzahl n_{ext} (Abbildung 1 (c)). Daher wurde, wie in Abbildung 2 schematisch dargestellt, eine externe Verzögerungsstufe nach dem Prinzip eines Michelson - Interferometers verwendet. Die geometrische Überlagerung der erzeugten Burstpulse wurde mit Hilfe des „Video - Modes“ eines Primes Microspot - Monitors vor und nach der Strukturierung überprüft. Die Gesamtzahl der Pulse n pro Burst entsprach der Anzahl $n_{ext} = 2$ multipliziert mit der Anzahl n_{int} , die in dieser Arbeit als $2 \times n_{int}$ - Burst bezeichnet wurde. Ein f - Theta - Objektiv mit einer Brennweite von 100 mm wurde verwendet, um die Laserstrahlung auf der Materialoberfläche auf einen Radius ω_0 von 15 μm zu fokussieren (gemessen mit Primes MicrospotMonitor nach ISO 11146). Zur Ablenkung der Laserstrahlung auf der Probenoberfläche wurde ein Galvanometer - Scannerkopf der Firma Aerotech GmbH verwendet.

2.2 Gewählte Parameter

Für die Charakterisierung der erstarrten Schmelze wurden Flächen mit einer Abmessung von 5 mm Länge und

12 mm Breite erzeugt. Um eine homogene Oberflächenbestrahlung mit einem Strahltaillendurchmesser von 30 μm zu gewährleisten, wurde ein geometrischer Burst und ein Linienversatz von 3 μm gewählt (Abbildung 3). Die verwendete Burst - Wiederholungszeit $f_b = 50$ kHz mit dem verwendeten Burstabstand ergab eine Scangeschwindigkeit von 15 cm/s. Die Begrenzung des Parameterbereichs erfolgte in Bezug auf die Anzahl der Pulse pro Burst, den zeitlichen Burst - Pulsabstand und die Fluenz pro Puls. Ein 2x8 - Burst, bestehend aus $n_{ext} = 2$ und $n_{int} = 8$, wurde verwendet, was zu $n = 16$ Pulsen pro Burst führte. Der untersuchte Bereich der Verzögerungszeiten, die auch als Intra-Burst - Pulswiederholungszeit bezeichnet wird, war auf 0,2 ns bis 6,2 ns begrenzt, was um ein Vielfaches kürzer ist als die von der Laserquelle bereitgestellte interne Verzögerungszeit von 12 ns. Die Fluenz pro Puls eines Bursts, gegeben durch Gleichung (1)

$$H_0 = \frac{2Q_{burst}}{n\pi\omega_0^2} = \frac{2P_{avg}}{n\pi\omega_0^2 f_B} \quad (1)$$

wurde von 0,17 J/cm² bis 0,32 J/cm² gewählt. Somit wird ein Fluenzbereich abgedeckt, der sowohl unterhalb als auch oberhalb der Multipuls - Ablationsschwelle von zementierten Wolframkarbid bei etwa 0,25 J/cm² [5] liegt. Um den Einfluss der Anzahl der Überfahrten auf die resultierende Topographie zu untersuchen und genaue Messungen der Ablationstiefen zu gewährleisten, wurde die Anzahl der Überfahrten bis zu zehn variiert. Eine detaillierte Übersicht über den untersuchten Parameterbereich findet sich in Tabelle 1.

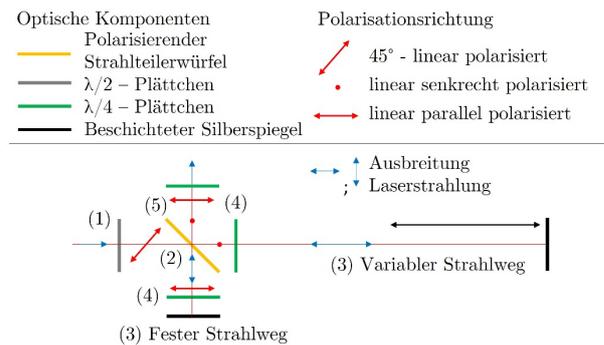


Abbildung 2: Schematischer Aufbau zur Bursterzeugung aus einem Einzelpuls mit stufenlos einstellbarer Verzögerung sowie Energieverteilung zwischen den 2 Burstspulsen.

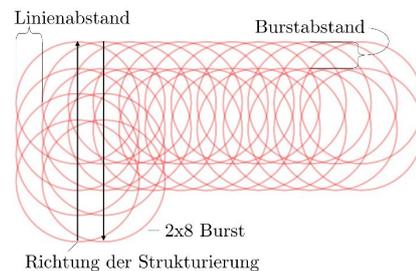


Abbildung 3: Schematische Darstellung der Bestrahlung der Materialoberfläche.

Tabelle 1: Untersucher Parameterbereich in Bezug auf die Verzögerungszeit zwischen den extern erzeugten Doppelpulsen (1) in ns, die Fluenz pro Puls (2) in J/cm² und die Anzahl der Überfahrten (3)

(1)	0,2	0,6	1,2	1,6	3,1	6,2
(2)	0,17	0,21	0,24	0,28	0,32	
(3)	1	4	10			

2.3. Probencharakterisierung und Analysemethoden

Die Versuche wurden mit dem Metallmatrix - Verbundwerkstoff WC - Co (Feinkorn Carbideur 902, Carbideur Hartmetall AG), bestehend aus 90 % WC als keramische Verstärkung und 10 % Co als Bindephase, durchgeführt. Die Verwendung konfokaler Laserscanning - Mikroskopie (Olympus Lext 3D OLS4100) diente der quantitativen Analyse der resultierenden Ablationstiefen und der gemittelten Oberflächenrauigkeit S_a nach ISO 25178. Alle Messungen wurden mit einer Grenzwellenlänge von 30 μm (entsprechend dem Strahltaillendurchmesser $2 \omega_0$) durchgeführt, um das Welligkeitsprofil aus den Werten zu entfernen. Darüber hinaus wurden qualitative Analysen mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) sowie Analysen der chemischen Zusammensetzung mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) durchgeführt (Jeol JSM - 6512 V mit Xflash® Detektor 5010). Es ist zu beachten, dass gemäß ISO 25178 die Oberflächenrauheit S_a eine Größe ist, die aus einer Flächenmessung ermittelt wird. Rauheit und Welligkeit werden durch eine vordefinierte Grenzwellenlänge unterschieden. Die Rauheitsdaten der konfokalen Laser - Scanning - Mikroskopie werden daher nicht durch Unterschiede in der Welligkeit der Topographie beeinflusst, die durch REM - Bilder sichtbar gemacht werden. Um die Tiefe des erstarrten Schmelzfilms zu charakterisieren, wurden die Proben geschnitten und in Harz (Technovit® 5071) eingebettet. Nach dem Aushärten des Harzes erfolgte das Schleifen und Polieren in drei Schritten: Das erste Schleifen erfolgte mit Schleifpapier (SiC 320), gefolgt von einer Diamantschleiflösung (monokristalliner Diamant 9 μm und 3 μm , Struers GmbH Dia - Duo) und abgeschlossen mit einer Oxidpoliersuspension (SiO₂, Struers GmbH OP - S NonDry).

3. Ergebnisse und Diskussion

In dieser Studie wurden die Diskussionen und Interpretationen der bestrahlten WC - Co - Oberfläche durch die Klassifizierungen in Gruppen hinsichtlich der erzeugten Topographie der erstarrten Schmelze und des Einflusses des Schmelzfilms auf die nicht bestrahlte, geschliffene Materialoberfläche in Abhängigkeit von der Fluenz pro Puls, der Anzahl der Überfahrten und der Pulsfolgezeit innerhalb des Pulses vorgenommen. Die Klassifizierung in Gruppen wurde nach folgenden Punkten durchgeführt:

- 1) Im Vergleich zur Bulk - Oberfläche bleibt die resultierende Topographie tendenziell unverändert, geringe Dicke der Schmelzschicht, keine

messbare Ablationstiefe.

- 2) Bildung von selbstorganisierten Porenstrukturen. Aufgrund der großen Rauheit und Welligkeit sind keine Aussagen über eine gemittelte Ablationstiefe möglich.
- 3) Geschlossener erstarrter Schmelzfilm mit Erhöhungen entsprechend dem geometrischen Burst- und Linienversatz. Höchste Ablationstiefen.

Bei der Einteilung der Gruppen (1) bis (3) ist zu beachten, dass es im untersuchten Parameterbereich keine scharfen Übergänge von Gruppe (1) zu (2) oder von Gruppe (2) zu (3) gab. So existierten Parametervariationen, bei denen Strukturen der Gruppe (1) bereits erste Merkmale der Gruppe (2) aufwiesen. Es dominierten aber die Merkmale der Gruppe (1), sodass eine Zuordnung zur Gruppe (2) nicht sinnvoll war. Gleiches gilt für die Grenzen zwischen den anderen Gruppen.

3.1 Ergebnisse der Oberflächenanalyse

Im untersuchten Parameterbereich wurden die ermittelten Ergebnisse nach den beschriebenen Gruppen klassifiziert, wie in Abbildung 4 dargestellt ist. Durch die Verwendung einer Überfahrt können die Gruppen (1) und (3) unterschieden werden, wobei die Gruppe (1) den Fluenzbereich pro Puls kleiner bis gleich und die Gruppe (3) größer als die in Lickschat et al. [5] vorgestellte Multi - Puls - Ab-

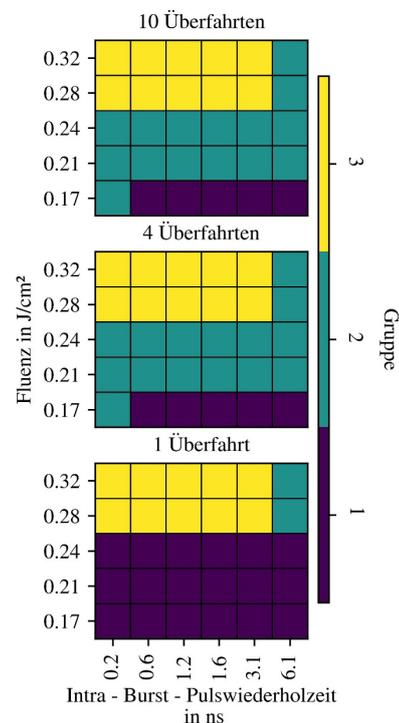


Abbildung 4: Einteilung der Ergebnisse in die drei vorgestellten Gruppen in Abhängigkeit von der Anzahl der Überfahrten, der Intra-Burst - Pulswiederholungszeit und der Fluenz pro Puls.

tionsschwelle darstellt. Folglich wurden, wie in Abbildung 5 gezeigt, Ablationstiefen nur bei 0,28 J/cm² und 0,32 J/cm² für Gruppe (3) gemessen. Bei der Verwendung von vier

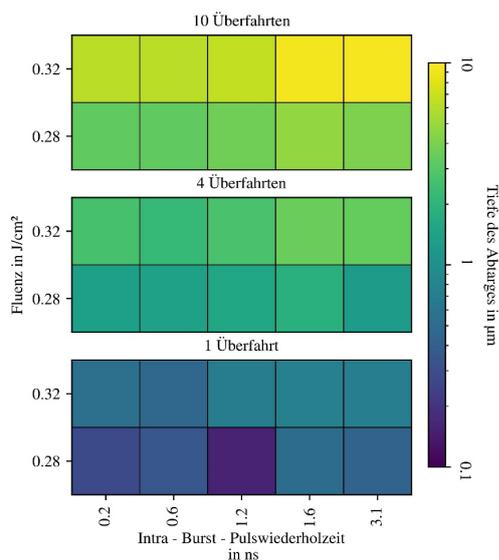


Abbildung 5: Gemessene Ablationstiefen in Abhängigkeit von der Fluenz pro Puls, der Anzahl der Überfahrten und der Intra-Burst-Pulswiederholungszeit.

und zehn Überfahrten ergaben sich höhere Ablationstiefen, wobei insbesondere bei 10 Überfahrten folgende Charakteristika in Abhängigkeit von der Verzögerungszeit deutlich werden (Abbildung 6 (3)):

0,2 ns bis 1,2 ns:

Die gemessenen Ablationstiefen bei 0,2 ns bis 1,2 ns mit etwa 3 µm bei 0,28 J/cm² und 6 µm bei 0,32 J/cm² waren tendenziell gleich. In diesem Zeitbereich ist die Abschirmung der Pulsenergie des zweiten Pulses auf ein durch den ersten Puls induziertes dichtes Plasma besonders hoch [6, 7], was die Abtragsrate deutlich reduziert [2, 8, 9].

1,6 ns bis 3,1 ns:

Das hochdynamische Plasma dehnt sich weiter aus und wird dünner, so dass in der Intra-Burst-Pulswiederholungszeit von 1,6 ns bis 3,1 ns [10, 11, 12] weniger Pulsenergie des zweiten Pulses abgeschirmt wird. Dadurch deponiert der zweite Puls deutlich mehr Pulsenergie in der Materialoberfläche und die Oberflächentemperatur steigt durch die Wärmeakkumulation. Die höhere Menge an

deponierter Pulsenergie und die Wärmeakkumulation sind der Grund für die höheren gemessenen Ablationstiefen von bis zu 10 µm im Vergleich zu einer Intra-Burst-Pulswiederholungszeit zwischen 0,2 ns und 1,2 ns. Eine zusätzliche Klassifizierung der vorgestellten drei Gruppen erfolgte quantitativ anhand der Oberflächenrauigkeit (S_a) und qualitativ anhand von REM-Bildern der bestrahlten WC - Co - Oberflächen. Die gemessenen S_a - Werte bei einer Überfahrt und einer Fluenz von kleiner oder gleich 0,24 J/cm² ergaben vergleichbare Werte bei einer Intra-Burst-Pulswiederholungszeit von 0,2 ns im Vergleich zur nicht bestrahlten Oberfläche ($S_a = 216$ nm) (Abbildung 6, links). Eine weitere Erhöhung der Intra-Burst-Pulswiederholungszeit führte zu einem leichten Anstieg der Oberflächenrauigkeit bis auf 311 nm. Auf den in Abbildung 7 (A, B) dargestellten REM-Bildern ist bei einer Überfahrt und Fluenzen pro Puls, die kleiner als die Ablationsschwelle sind, ein erstarrter Schmelzfilm zu erkennen. Die Glättung der bestrahlten Oberfläche bei Fluenzen pro Puls unterhalb der Ablationsschwelle wird durch freie Konvektion aufgrund von Dichte- und Spannungsunterschieden im Schmelzbad verursacht, die durch hohe Temperaturgradienten entstehen. Die Glättung der Oberfläche durch freie Konvektion, die auch als Marangoni - Effekt bekannt ist, hängt stark von der Dicke des Schmelzfilms ab (siehe [13, 14]). Da in dieser Studie die Topographie der Schleifrippen auf der unbestrahlten Materialoberfläche nach der Bestrahlung mit einer einzigen Überfahrt (Abbildung 7 A, B) noch zu sehen sind, wird angenommen, dass der Schmelzfilm für eine vollständige Glättung durch freie Konvektion zu dünn ist. Aufgrund der geringen Dicke des Schmelzfilms und der nahezu unveränderten Oberfläche wird dieser Parameterbereich der Gruppe 1 zugeordnet. Die Topographie in Form von Schleifriefen der Bulk - Oberfläche ist jedoch noch erkennbar, daher wurde dieser Parameterbereich der Gruppe (1) zugeordnet (Abbildung 4). Die Verwendung einer Überfahrt und Fluenzen pro Puls oberhalb der Ablationsschwelle führte zu einer Reduktion der Oberflächenrauigkeit auf ein Minimum von 140 nm in einem Zeitbereich von bis zu 3,1 ns (Abbildung 6, links). Die Verringerung der Oberflächenrauigkeit durch die Verwendung von GHz-

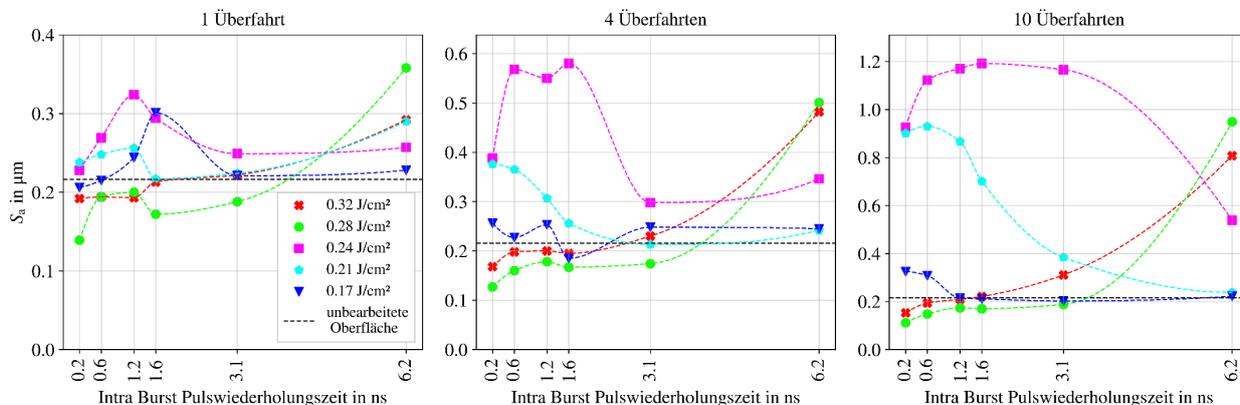


Abbildung 6: Oberflächenrauigkeit S_a in µm in Abhängigkeit von der Fluenz pro Puls, der Intra-Burst-Pulswiederholungszeit innerhalb des Bursts und der Anzahl der Überfahrten. Die gestrichelte Linie bezieht sich auf die Oberflächenrauigkeit des nicht bestrahlten Materials.

Burstpulsen und Fluenzen oberhalb der Ablationsschwelle wurde bereits in mehreren Studien nachgewiesen [2, 11, 15]. Der Hauptmechanismus wurde auf eine periodische Anregung eines dichten Plasmas zurückgeführt, wobei die Wechselwirkung von geschmolzenem Material und Plasmapdruckwellen eine thermomechanische Glättung der Materialoberfläche bewirkt. Diese erzwungene Konvektion wird in der Visualisierung der Topographie in Abbildung 7 - (C) deutlich. Die einzelnen runden Strukturen der erstarrten Schmelze wurden nach dem „Piston“ - Effekt [16, 17] durch Zwangskonvektion gebildet, wobei die Schmelze symmetrisch nach außen gedrückt wird und am Rand der Kavität als Wulst erstarrt. Der Abstand zwischen den einzelnen Ausbuchtungen und der Abstand zwischen den Ausbuchtungslinien entspricht dem vordefinierten Burst-

oder gleich der Ablationsschwelle (bis $0,24 \text{ J/cm}^2$) stiegen die gemessenen S_a - Werte bei allen untersuchten Intraburst - Pulswiederholungszeiten an. Das Maximum von $1,2 \mu\text{m}$ befand sich bei $0,24 \text{ J/cm}^2$, zehn Überfahrten und $1,6 \text{ ns}$. Dieser signifikante Anstieg der Oberflächenrauheit bei vier und zehn Überfahrten wird durch die Bildung einer selbstorganisierten Porenstruktur erklärt, wie in Abbildung 7 (B) dargestellt und folglich der Gruppe (2) zugeordnet ist (Abbildung 4). Dieses Phänomen wurde auch in der Studie von Metzner et al. [18] bei der Burst - Bestrahlung von CoCrMo und TiAlV mit Fluenzen pro Puls unterhalb der Ablationsschwelle und einer Pulswiederholungszeit innerhalb eines Bursts von 80 MHz beobachtet. Eine grundlegende Erklärung für diese Porenbildung ist jedoch nicht Stand der Technik. Anhand der vergrößerten Darstellung

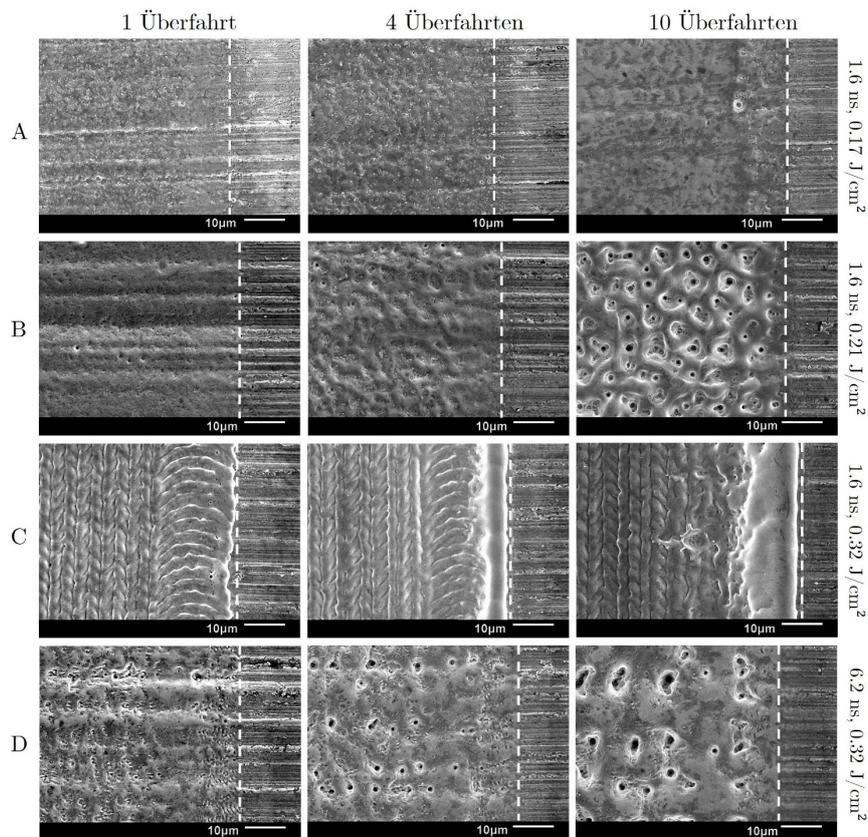


Abbildung 7: REM - Bilder der bestrahlten und teilweise unbestrahlten Materialoberfläche unter Verwendung von 2×8 Bursts bei $1/4/10$ Überfahrten mit Fluenzen pro Puls und Intraburst - Pulswiederholungszeiten: (A) $0,17 \text{ J/cm}^2$ und $1,6 \text{ ns}$, (B) $0,21 \text{ J/cm}^2$ und $1,6 \text{ ns}$, (C) $0,32 \text{ J/cm}^2$ und $1,6 \text{ ns}$. Nicht bestrahlte und bestrahlte Oberfläche sind beispielhaft durch eine gestrichelte Linie getrennt.

und Linienversatz von $3 \mu\text{m}$. Folglich wurde dieser Parameterbereich von $0,28 \text{ J/cm}^2$ und $0,32 \text{ J/cm}^2$ der Gruppe (3) bis zu einer Intraburst - Pulswiederholungszeit von $3,1 \text{ ns}$ zugeordnet (Abbildung 4). Bei $6,2 \text{ ns}$ wurden im Vergleich zu kürzeren Intraburst - Pulswiederholungszeiten deutlich höhere S_a - Werte mit bis zu 360 nm für eine Überfahrt gemessen (Abbildung 6, links). Dieser Anstieg der Oberflächenrauheit kann auf einen inhomogenen erstarrten Schmelzfilm zurückgeführt werden (Abbildung 7 (D)). Abbildung 6 zeigt ebenfalls den Einfluss der Anzahl der Überfahrten auf die Oberflächenrauigkeit der bestrahlten WC - Co - Oberfläche. Im Parameterbereich mit Fluenzen kleiner

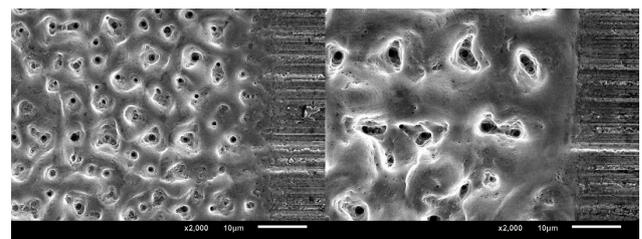


Abbildung 8: REM-Aufnahmen der erzeugten Porenstruktur (Gruppe (2)) bei zehn Überfahrten, einer Intraburst-Pulsfolgezeit von $1,6 \text{ ns}$ und $0,21 \text{ J/cm}^2$ (links)/ $0,24 \text{ J/cm}^2$ (rechts)

der erstarrten Schmelze in Abbildung 8 bei einer Fluenz pro Puls von $0,21 \text{ J/cm}^2$ und $0,24 \text{ J/cm}^2$ ist die resultierende Dimension der Porenstruktur nicht nur von der Anzahl der Überfahrten, sondern auch von der Fluenz abhängig. Bei Fluenzen pro Puls oberhalb der Ablationsschwelle ($0,28 \text{ J/cm}^2$ und $0,32 \text{ J/cm}^2$), wie in Abbildung 6 dargestellt, wurden nahezu unveränderte S_a - Werte bei Intraburst - Puls wiederholungszeiten bis zu 3.1 ns in Abhängigkeit von der Anzahl der Überfahrten gemessen, was zu der in Gruppe (3) kategorisierten Topographie der Schmelzaufwürfe führte (Abbildung 7 (C)). Ausgehend von einer Überfahrt und einem inhomogenen erstarrten Schmelzfilm bei $6,2 \text{ ns}$ wurde mit einer weiteren Zunahme der Anzahl der Überfahrten eine Porenstruktur erzeugt, die der Gruppe (2) zugeordnet wurde.

3.2 Ergebnisse der Querschnittsanalysen

Die ausgewählten Parametervariationen und die von ihnen erzeugten Strukturen, die in diesem Abschnitt dargestellt und diskutiert werden, sind repräsentativ für die zuvor genannten Gruppen und wurden ausgewählt, weil sie keine Merkmale anderer Gruppen aufweisen. Es wird über die Ergebnisse der Querschnittsanalysen berichtet. In Parameterbereichen, die den resultierenden Topographien der bestrahlten WC - Co - Oberflächen in Gruppe (1) entsprechen, wurden sehr dünne Tiefen erstarrter Schmelze von wenigen Nanometern beobachtet (Abb. 9), was im Wesentlichen der energetischen Eindringtiefe der Laserstrahlung entspricht [5]. Die bestrahlten Materialoberflächen der Gruppe (2) zeigten sehr inhomogene Tiefen der erstarrten Schmelze von wenigen Nanometern (Abbildung 10, rote Markierung) bis zu mehreren Mikrometern (Abbildung 10, grüne Markierung) aufgrund von Porenbildung. Die Topographien der Gruppe (3) zeigten im Vergleich zu Gruppe (2) einen deutlich homogeneren erstarrten Schmelzfilm und im Vergleich zu Gruppe (1) eine deutlich dickere umgeschmolzene Schicht mit einem Maximum von $1 \mu\text{m}$ (Abbildung 11). Die periodische Agglomeration der erstarrten Schmelze entspricht dem Prozessparameter des geometrischen Linienversatzes von $3 \mu\text{m}$. Die Analysen der chemischen Zusammensetzung wurden an Querschnitten der Gruppe (2) an den größtmöglichen Mengen erstarrter Schmelze durchgeführt (Abbildung 13). In dieser Abbildung stellen die roten Markierungen den unbeeinflussten Bereich und die grünen Markierungen die erstarrte Schmelze dar. Die Verteilung der Verstärkungsphase (WC - Partikel) und der Metallmatrix (Co) ist in den nicht beeinflussten Bereichen des Verbundwerkstoffs aufgrund der visuellen Unterscheidung zwischen ihnen eindeutig erkennbar (Abbildung 12 (a)). Die in Abschnitt 2.3 angegebenen Konzentrationen von 90% für WC und 10% für Co beziehen sich auf die Angaben des Herstellers aus einer makroskopischen, gemittelten Mengenverteilung bei der Herstellung des Komposits. Die EDX - Analysen wurden jedoch an Querschnittsprofilen mit einer Messfläche im Mikrometerbereich durchgeführt (Abbildung 12 (a)-(d)). Daher wurden die in der erstarrten

Schmelze (grünes Rechteck) ermittelten Elementkonzentrationen nicht mit den Herstellerangaben verglichen, sondern mit den Messwerten aus dem unbeeinflussten Bereich (rotes Rechteck) auf derselben Messfläche derselben Probe. Die in Tabelle 2 angegebenen Konzentrationen sind für WC (W+C) 89% und Co $10,6 \%$ im unbeeinflussten Bereich. Im Bereich der erstarrten Schmelze wurden $89,4 \%$ für WC und $10,4 \%$ für Co ermittelt. Die Feinkorngröße der WC - Partikel liegt im Bereich von $0,8$ bis $1,3 \mu\text{m}$. Die mikro-

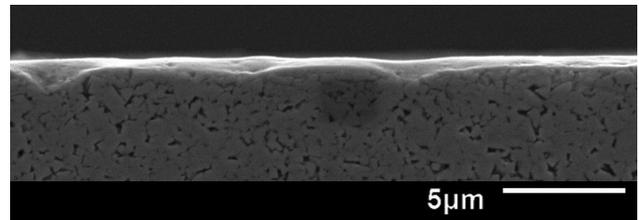


Abbildung 9: REM-Aufnahme des Querschnitts der strukturierten Oberflächen. Parameter: $3,1 \text{ ns}$, $0,24 \text{ J/cm}^2$, 1 Überfahrt.

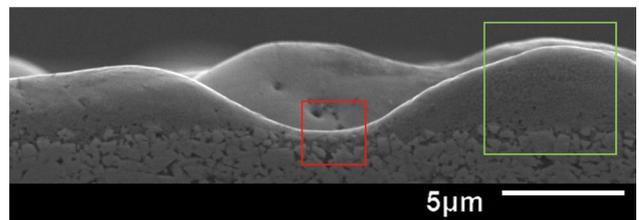


Abbildung 10: REM-Aufnahme des Querschnitts der strukturierten Oberflächen. Parameter: $3,1 \text{ ns}$, $0,24 \text{ J/cm}^2$, 10 Überfahrten.

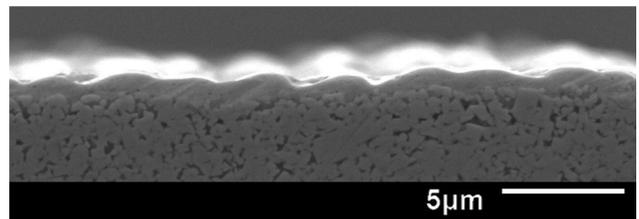


Abbildung 11: REM-Aufnahme des Querschnitts der strukturierten Oberflächen. Parameter: 1.2 ns , 0.32 J/cm^2 , 4 Überfahrten.

skopische Inhomogenität zwischen der Metallmatrix und der darin enthaltenen Verstärkungsphase kann bei einer mikroskopischen EDX - Analyse eines geschliffenen Querschnittsprofils zu einer leichten Erhöhung oder Verringerung des WC- und Co-Gehalts führen, je nachdem, wo der Querschnitt erstellt wurde. In den Bereichen der erstarrten Schmelze ist eine visuelle Unterscheidung der WC - Körner und des Co im Vergleich zum unbeeinflussten Bereich kaum möglich (Abbildung 12 (a) und (d)). Berücksichtigt man die Messabweichungen, so ist die chemische Zusammensetzung der erstarrten Schmelze im Vergleich zum unbeeinflussten Bereich tendenziell gleich. Aufgrund der homogenen Verteilung der untersuchten Elemente im Querschnitt der erstarrten Schmelze und der nahezu unveränderten Zusammensetzung kann der Schluss gezogen werden, dass sich während der Bestrahlung WC - Co mit 2×8 Bursts sowohl die Metallmatrix Co als auch die WC - Körner gleichzeitig in einer flüssigen Phase befanden und durch

freie bzw. erzwungene Konvektion vermischt wurden.

Tabelle 2: Prozentuale Konzentration der Elemente bezogen auf das normierte Atomgewicht für den unbeeinflussten Bereich sowie den resultierenden Bereich der erstarrten Schmelze.

El.	unb. Material		erstarrte Schmelze	
	norm. C [wt. %]	Error (1 σ) [wt. %]	norm. C [wt. %]	Error (1 σ) [wt. %]
W	86.7	0.9	85.7	0.7
C	2.3	0.3	3.7	0.1
Co	10.6	0.5	10.4	0.5

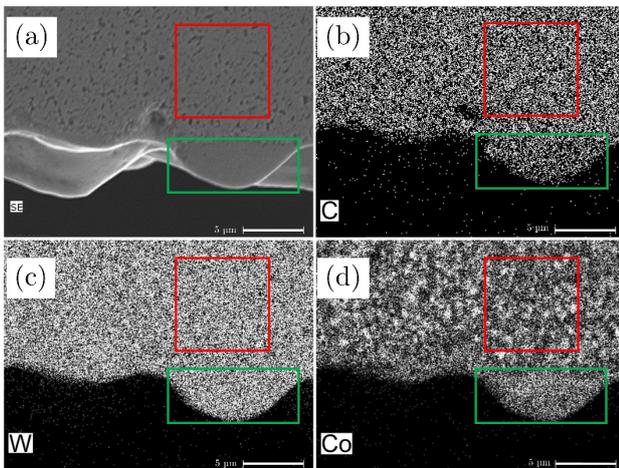


Abbildung 12: SEM - Bild a) und EDX - Analyse eines Querschnitts, 2x8 - Burst mit einer Intraburst - Pulswiederholungszeit von 1,2 ns, einem Linien- und Burstabstand von 3 μm , einer Fluenz von 0,24 J/cm² sowie 10 Überfahrten für die Elemente Kohlenstoff b), Wolfram c) und Kobalt d).

4. Zusammenfassung und Ausblick

Das Ziel dieser Fallstudie war die Charakterisierung der erstarrten Schmelze auf dem Verbundwerkstoff WC - Co, die durch die Verwendung von Burst - Pulsen erzeugt wurde. Ausgehend von acht ultrakurzen Pulsen in einem Burst mit einer Pulswiederholungszeit von 12 ns wurde eine externe Verzögerungsstufe verwendet, um die Pulsenergie jedes Pulses gleichmäßig in einen Doppelpuls zu teilen, der als 2x8 - Burst bezeichnet wird. Die Intraburst - Pulswiederholungszeit zwischen den Doppelimpulsen innerhalb des Bursts wurde von 0,2 ns bis 6,2 ns variiert. Eine scannende Oberflächenbestrahlung wurde mit einer Pulsdauer von 10 ps und einer Wellenlänge von 1064 nm mit Fluenzen von 0,17 J/cm² bis 0,32 J/cm² durchgeführt, was einem Fluenzbereich entsprach, der kleiner bis größer als die Multipuls - Abtragsschwelle des untersuchten WC - Co war. Um den Einfluss mehrerer Überfahrten auf die resultierende Topographie zu untersuchen, wurde die Anzahl auf bis zu zehn variiert. Die Charakterisierung der bestrahlten Materialoberflächen erfolgte in drei Gruppen, die in erster Linie durch die Abtragstiefen, Oberflächenrauigkeiten und

Topographien definiert wurden. Gruppe (1) umfasste Parameterbereiche, in denen kein Materialabtrag gemessen werden konnte und die erstarrte Schmelze keinen Einfluss auf die Topographie des unbestrahlten Rohmaterials zeigte, die hauptsächlich durch Schleifriefen geprägt war. Der Gruppe (2) wurden Parameterbereiche zugeordnet, in denen sich eine selbstorganisierende Porenstruktur ausbildete, die eine signifikante Erhöhung der Oberflächenrauigkeit bewirkte. Aufgrund dieser Porenstruktur konnte keine Abtragtiefe angegeben werden. Der Parameterbereich, in dem die Fluenz pro Puls höher als die Ablationsschwelle war, führte zu Gruppe (3) mit messbaren Ablationstiefen und einer Topographie aus erstarrten Schmelzaufwürfen. Die Verwendung einer Überfahrt führte hauptsächlich dazu, dass die Gruppen (1) und (3) entstanden, mit dem Bereich des Übergangs von Gruppe (1) in Gruppe (3) nahe der Ablationsschwelle. Eine Erhöhung der Anzahl der Überfahrten führte zu einer teilweisen Verschiebung von Gruppe (1) zu (2) aufgrund der Bildung einer Porenstruktur, deren physikalische Erklärung noch nicht Stand der Technik ist. Die Analysen der Querschnitte ergaben, dass die Poren hauptsächlich durch eine Ansammlung erstarrter Schmelze mit einer Tiefe von einigen Mikrometern gebildet wurden. Im Vergleich zum Rohmaterial, wo eine Differenzierung der Verbundkomponenten aus WC - Körnern und einer Metallmatrix aus Co offensichtlich war, ist die chemische Zusammensetzung der erstarrten Schmelze tendenziell unverändert und eine Differenzierung der Verbundkomponenten in diesem Bereich nicht möglich. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass sich die keramischen und metallischen Komponenten während der Bestrahlung gleichzeitig in einer flüssigen Phase befanden, was zur Bildung einer Oberflächenlegierung durch Konvektion führte. Neuartige Oberflächenlegierungen auf Verbundwerkstoffen, deren Elemente in einer Schmelzphase deutlich unterschiedliche Temperaturbereiche aufweisen, bieten die Möglichkeit völlig neuer Oberflächeneigenschaften in Bezug auf elektrische, chemische und mechanische Eigenschaften. Im Vergleich zu Verbundwerkstoffen, deren Komponenten nur eine makroskopische Homogenität aufweisen, zeichnen sich Legierungen durch eine mikroskopische Homogenität der einzelnen Komponenten aus. In diesem Zusammenhang und auf Basis der Erkenntnisse aus dieser Studie werden in weiteren Studien Untersuchungen zu den tribologischen Eigenschaften der erzeugten Schmelzstrukturen und den Bindungszuständen innerhalb der Oberflächenlegierung durchgeführt.

Danksagung

Die Autoren bedanken sich für die finanzielle Unterstützung durch den Europäischen Sozialfonds für Deutschland (ESF) im Rahmen der Förderprojekte LaNa-Sax Nr. 100649226 und DigiLAS-Sax Nr. 10060265 - REACT-EU: Als Teil der Reaktion der Union auf die COVID-19-Pandemie finanziert.

Literatur

- [1] D. Metzner, P. Lickschat, S. Weißmantel, Investigations of qualitative aspects with burst mode ablation of silicon and cemented tungsten carbide, *Applied Physics A* 125 (6) (2019). doi:10.1007/s00339-019-2696-4.
- [2] D. Metzner, P. Lickschat, S. Weißmantel, High-quality surface treatment using GHz burst mode with tunable ultrashort pulses, *Applied Surface Science* 531 (2020) 147270. doi:10.1016/j.apsusc.2020.147270.
- [3] Y. Zhang, J. R. G. Evans, S. Yang, Corrected values for boiling points and enthalpies of vaporization of elements in handbooks, *Journal of Chemical & Engineering Data* 56 (2) (2011) 328–337. doi:10.1021/je1011086.
- [4] A. S. Kurlov, A. I. Gusev, Tungsten carbides and W-C phase diagram, *Inorganic Materials* 42 (2) (2006) 121–127. doi:10.1134/S0020168506020051.
- [5] P. Lickschat, D. Metzner, S. Weißmantel, Fundamental investigations of ultrashort pulsed laser ablation on stainless steel and cemented tungsten carbide, *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology* 109 (3-4) (2020) 1167–1175. doi:10.1007/s00170-020-05502-8.
- [6] A. Semerok, C. Dutouquet, Ultrashort double pulse laser ablation of metals, *Thin Solid Films* 453-454 (2004) 501–505. doi:10.1016/j.tsf.2003.11.115.
- [7] D. Scuderi, O. Albert, D. Moreau, P. P. Pronko, J. Etchepare, Interaction of a laser-produced plume with a second time delayed femtosecond pulse, *Applied Physics Letters* 86 (7) (2005) 071502. doi:10.1063/1.1864242.
- [8] T. Hirsiger, M. Gafner, S. M. Remund, M. W. Chaja, A. Urniezius, S. Butkus, B. Neuenschwander, Machining metals and silicon with GHz bursts: Surprising tremendous reduction of the specific removal rate for surface texturing applications, in: G. Račiukaitis, C. Molpeceres, A. Narazaki, J. Qiao (Eds.), *Laser Applications in Microelectronic and Optoelectronic Manufacturing (LAMOM) XXV*, SPIE, 01.02.2020 - 06.02.2020, p. 27. doi:10.1117/12.2543948.
- [9] K. Obata, F. Caballero Lucas, K. Sugioka, Material processing at GHz burst mode by femtosecond laser ablation, *Journal of Laser Micro/Nanoengineering* (2021). doi:10.2961/jlmn.2021.01.2004.
- [10] D. J. Förster, S. Faas, S. Gröninger, F. Bauer, A. Michalowski, R. Weber, T. Graf, Shielding effects and redeposition of material during processing of metals with bursts of ultrashort laser pulses, *Applied Surface Science* 440 (2018) 926–931. doi:10.1016/j.apsusc.2018.01.297.
- [11] D. J. Förster, B. Jäggi, A. Michalowski, B. Neuenschwander, Review on experimental and theoretical investigations of ultrashort pulsed laser ablation of metals with burst pulses, *Materials (Basel, Switzerland)* 14 (12) (2021). doi:10.3390/ma14123331.
- [12] Y. Furukawa, S. Inoue, M. Hashida, Temporal change in laser penetration length of titanium and platinum for double-pulse ablation measured by a novel ablation method, *Journal of Laser Applications* 33 (1) (2021) 012023. doi:10.2351/7.0000325.
- [13] H. Shen, Y. Pan, J. Zhou, Z. Yao, Forming mechanism of bump shape in pulsed laser melting of stainless steel, *Journal of Heat Transfer* 139 (6) (2017). doi:10.1115/1.4035710.
- [14] F. Fraggelakis, G. D. Tsibidis, E. Stratakis, Ultrashort pulsed laser induced complex surface structures generated by tailoring the melt hydrodynamics, *Opto-Electronic Advances* 5 (3) (2022) 210052. doi:10.29026/oea.2022.210052.
- [15] D. Metzner, P. Lickschat, S. Weißmantel, Optimization of the ablation process using ultrashort pulsed laser radiation in different burst modes, *Journal of Laser Applications* 33 (1) (2021) 012057. doi:10.2351/7.0000352.
- [16] A. Bogaerts, Z. Chen, D. Bleiner, Laser ablation of copper in different background gases: comparative study by numerical modeling and experiments, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 21 (4) (2006) 384. doi:10.1039/B514313F.
- [17] G. A. J. Markillie, H. J. Baker, F. J. Villarreal, D. R. Hall, Effect of vaporization and melt ejection on laser machining of silica glass micro-optical components, *Applied Optics* 41 (27) (2002) 5660. doi:10.1364/AO.41.005660.
- [18] D. Metzner, P. Lickschat, S. Weißmantel, Surface treatment on cobalt and titanium alloys using picosecond laser pulses in burst mode, *Applied Physics A* 127 (1) (2021). doi:10.1007/s00339-020-04179-w.