

## Charakterisierung von Partikelemissionen bei der Materialbearbeitung mit Ultrakurzpulslasern Characterizing particulate matter during ultrashort-pulse laser processing

**J. Walter<sup>a</sup>, J. Düsing<sup>a</sup>, T. Hansen<sup>b</sup>, S. Schumacher<sup>c</sup>, K. Schwarz<sup>b</sup>, A.M. Todea<sup>c</sup>, D. Ritter<sup>b</sup>, C. Asbach<sup>c</sup>, P. Jäschke<sup>a</sup>, S. Kaierle<sup>a,d</sup>**

<sup>a</sup> Laser Zentrum Hannover e. V. (LZH), Hollerithallee 8, 30419 Hannover, Deutschland

<sup>b</sup> Fraunhofer-Institut für Toxikologie und Experimentelle Medizin (ITEM), Nikolai-Fuchs-Straße 1, 30625 Hannover, Deutschland

<sup>c</sup> Institut für Umwelt & Energie, Technik & Analytik e.V. (IUTA), Bliersheimer Str. 58 – 60, 47229 Duisburg, Deutschland

<sup>d</sup> Leibniz Universität Hannover, Institut für Transport- und Automatisierungstechnik (ITA), An der Universität 2, 30823 Garbsen, Deutschland

Schlagworte: Ultrakurzpulslaser, Feinstaub, Partikelausbreitung, toxikologische Analyse  
Keywords: Ultrashort-pulse laser; particulate matter; particle flow, toxicological analyses

### Zusammenfassung

Das Forschungsprojekt "FUMe" zielt darauf ab, wichtige Wissenslücken im Zusammenhang mit Feinstaubemissionen während der Materialbearbeitung mit Ultrakurzpulslasern (UKPL) zu schließen. Dazu gehören auch Fragen zur Verteilung von Partikeln am Arbeitsplatz und zu Ablagerungen auf Werkstücken und Maschinenoberflächen. Die Ergebnisse und die daraus abgeleiteten Maßnahmen bieten Möglichkeiten zur Emissionsreduzierung. Dies kann durch Optimierung der Strömungsbedingungen im Arbeitsraum, einschließlich der Luftzufuhr und Luftableitung, sowie durch Beeinflussung der Partikelagglomeration erreicht werden.

Ein wichtiger Aspekt des Projekts ist die Untersuchung der toxikologischen Auswirkungen von UKPL-Staub, insbesondere von Nanopartikeln, um das tatsächliche Risiko abzuschätzen. Berücksichtigt werden UKPL-Prozesse in offenen und geschlossenen Systemen, einschließlich Vorbereitung und Wartung. Dazu werden Messungen der Emissionsrate von den Laserprozessquellen und der räumlichen und zeitlichen Exposition der A- und E-Staubfraktionen sowie der inhalationsexponierten chemischen Zusammensetzung in Abhängigkeit von den UKPL-Prozessparametern durchgeführt. Begleitend erfolgt die Bewertung von Fluidströmungen, die Partikel enthalten, mithilfe von CFD-Modellierung.

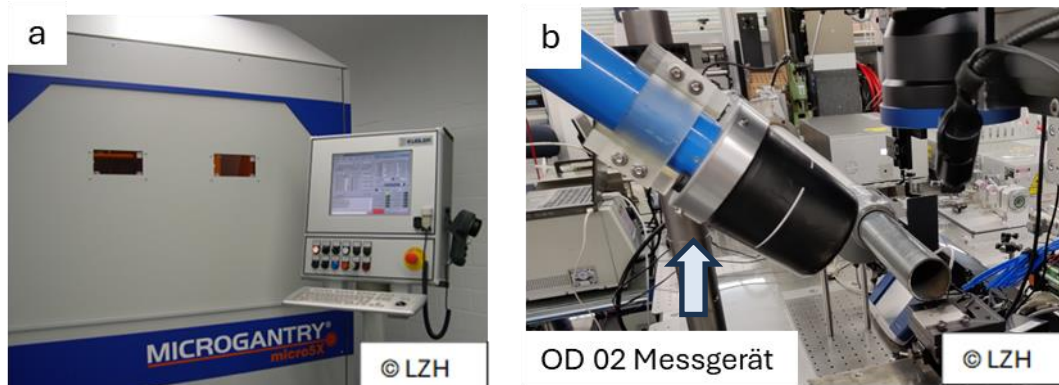
Im Rahmen dieser Publikation werden erste Testergebnisse zu den Emissionen aus dem UKPL-Abtragsprozess von Stahl, Aluminium, Keramik und Kunststoff vorgestellt. Die Gefährdungen werden hinsichtlich ihrer Menge und potenziellen Wirkung charakterisiert. Die Partikelgrößenverteilung wird bestimmt und Unterschiede in der Verteilung sowie der Dynamik der erhaltenen Partikel werden analysiert. Die Probenahme im Abgas wird an die toxikologischen Testsysteme angepasst, um innerhalb einer angemessenen Probenahmezeit (< 120 Minuten) ausreichende Partikelemissionen (> 100 mg) zu erhalten. Toxizitätsanalysen an UKPL-Staubproben durch In-vitro-Exposition gegenüber menschlichen Alveolarepithelzellen und Bestimmung der Zellebensfähigkeit sind geplant. Ergänzend werden sowohl die Befunde der Abgaszusammensetzung als auch die Raumluftkonzentrationen potenzieller Gefahrstoffe vorgestellt und bewertet.

Die gewonnenen Erkenntnisse über Gefahrstoffkonzentrationen und ihre toxikologischen Auswirkungen werden zukünftig bei der Entwicklung von UKPL-Technologielösungen genutzt. Ziel ist die Optimierung des Gesundheitsschutzes sowie die Reduzierung des Ressourcenbedarfs bei der Nachbearbeitung von Werkstücken und bei der Reinigung von UKPL-Systemen von Partikelrückständen.

## Einleitung

Die Materialbearbeitung mit UKPL-Strahlung ist eine innovative Methode zur Erzeugung extrem kleiner (nanoskaliger) Strukturen mit hoher Bearbeitungsqualität. Das Verfahren kann auf eine Vielzahl von Werkstoffen angewendet werden, was es für zahlreiche industrielle Anwendungen, auch in der Serienfertigung, interessant macht. Bekannte Beispiele sind die Erzeugung von Mikrolöchern in Turbinenschaufeln oder Einspritzdüsen, das Schneiden von Stents aus Metall oder Biopolymeren und die Oberflächenfunktionalisierung.

Durch die Wechselwirkung ultrakurzer Laserpulse mit sehr hoher Spitzenleistung mit dem zu bearbeitenden Material oberhalb der Abtragschwelle werden ultrafeine Partikel (UFP) in die Atmosphäre oberhalb der Prozesszone freigesetzt. Je nach Material und Prozessparametern können auch gasförmige Nebenprodukte oder grobe Partikel aufgrund mechanischer Spannungen im behandelten Material freigesetzt werden. Dies kann zu einer erheblichen Schadstoffexposition am Arbeitsplatz führen. Das ist der Fall sowohl bei offenen Systemen, die aufgrund der für die Bearbeitung erforderlichen Flexibilität häufig in Forschungseinrichtungen eingesetzt werden, als auch bei geschlossenen Systemen, die vor allem in der industriellen Produktion eingesetzt werden, wenn diese geöffnet werden (siehe Abb. 1). Bei nicht eingehausten, offenen Prozessen besteht außerdem die Gefahr der Exposition durch ionisierende Strahlung. Deshalb wurde zusätzlich ein Detektor (OD 02) zur Überwachung eingesetzt.



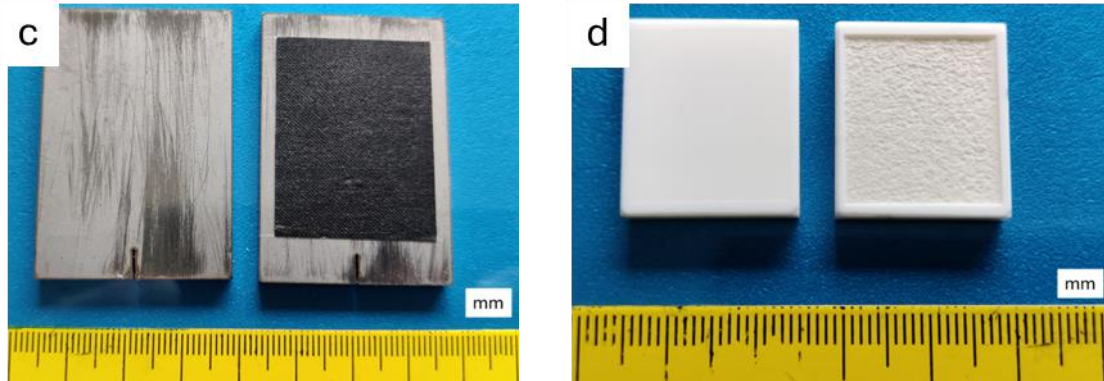
**Abb. 1:** (a) geschlossenes UKPL-System in der Industrie,  
(b) offenes UKPL-System in der Forschung / mit OD 02 Messgerät (Pfeil)

Andererseits verunreinigt der aus der UKPL-Prozesszone freigesetzte Feinstaub nicht nur die Anlagen oder offene Arbeitsbereiche, sondern auch die bearbeiteten Bauteile. Dadurch ist neben der Verschmutzung von zugänglichen Oberflächen oder gar der Beschädigung von Anlagenteilen wie Achsensystemen und Optiken unmittelbar eine Minderung der Bearbeitungs- oder Produktqualität zu erwarten. Dies führt zu deutlich höheren Kosten für die Reinigung der Anlagen und die Nachbearbeitung der gefertigten Bauteile, mit entsprechenden wirtschaftlichen Nachteilen.

## Durchführung der Experimente

Am LZH wurde eine erste Messkampagne auf einem Laborprüfstand durchgeführt, um geeignete Laserparametereinstellungen zu definieren. Es stellte sich heraus, dass nur der untere

Parameterbereich mit niedrigem Energieeintrag ( $\leq 63 \mu\text{J}$ ) zugänglich war, da die Konzentrationen sonst ohne zusätzliche Verdünnungsmaßnahmen für die Online-Messgeräte zu hoch waren. Es wurden verschiedene Online-Messungen und Probenahmen der Partikel auf Filtern zur späteren Offline-Analyse bei unterschiedlichen Laserparametern durchgeführt (Tabelle 1). Erste Tests wurden an Stahl (1.4310) und Keramik ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) als Materialien für den Laserabtrag durchgeführt (Abb. 2).



**Abb. 2:** Werkstückproben vor und nach der Bearbeitung mit UKPL-Systemen  
(c) Stahl 1.4310      (d) Keramik  $\text{Al}_2\text{O}_3$

Das Screening mit konventioneller Online-Partikelerfassung dient der qualitativen Charakterisierung der physikalischen Eigenschaften (zeitlicher Verlauf der Emissionsrate, Konzentration, Partikelgröße und -zusammensetzung) von Partikelemissionen für die industriell relevanten Werkstoffe Metall und Keramik, die exemplarisch für das Gefährdungspotenzial stehen.

**Tabelle 1:** Variation der Prozessparameter für die Emissionscharakterisierung

Parameter	Variationen
Material	Stahl (1.4310) und Keramik ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )
Abtastrichtung in Bezug auf den Luftstrom	Mit und entgegen der Strömungsrichtung
Wellenlänge	1035 nm (konst.)
Pulsrepetitionsrate	1 bis 755 kHz
Pulsenergie	1 bis 66 $\mu\text{J}$
Puls zu Puls Abstand	1 bis 100 $\mu\text{m}$
Pulsdauer	252 fs

Die verwendeten Messgeräte ELPI™ (Electrical Low Pressure Impactor) und FMPS™ (Fast Mobility Particle Sizer) haben unterschiedliche Messprinzipien. Der Impactor bestimmt den aerodynamischen Durchmesser, der Mobilitätsanalysator den elektrischen Mobilitätsdurchmesser. Der aerodynamische Durchmesser ist definiert als der Durchmesser eines kugelförmigen Teilchens mit einer Dichte von  $1 \text{ g/cm}^3$ , das die gleiche Sinkgeschwindigkeit hat wie das betrachtete Teilchen. Der aerodynamische Durchmesser berücksichtigt nicht nur die geometrische Größe des Partikels, sondern auch seine Dichte und Form, da kugelförmige Partikel bei thermischen Prozessen aus der Gasphase kondensieren. Der elektrische Beweglichkeitsdurchmesser ist definiert als der Durchmesser eines kugelförmigen Teilchens, das durch eine äußere Kraft in einem elektrischen Feld beschleunigt wird, dem die Reibungskraft in einem Medium entgegenwirkt, so dass die Beschleunigung zum Stillstand kommt und das Teilchen

detektiert wird und eine Anzahlhäufigkeit bestimmt werden kann. Der aerodynamische Durchmesser berücksichtigt die physiologischen Auswirkungen des Partikelstroms (z.B. Lungenatmung) und der Mobilitätsdurchmesser berücksichtigt nur den technischen Aspekt.

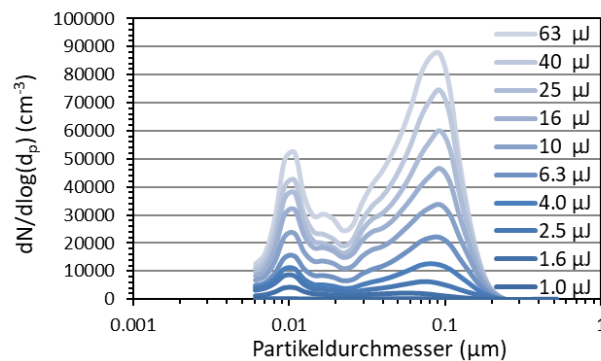
### Ergebnisse und Diskussion

Erste Ergebnisse zeigen, dass die Partikelbildung oberhalb einer bestimmten Schwellenenergie beginnt, die bei Aluminiumoxid deutlich höher ist als bei Stahl.

**Tabelle 2:** Laser-Schwellenenergie für den Abtrag von Stahl und Keramik

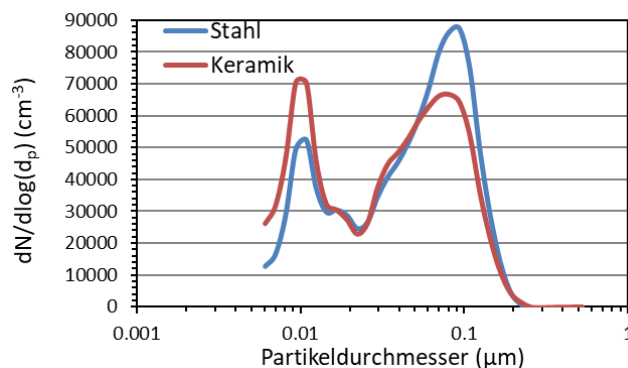
Material	Abtragschwelle	
	Pulsenergie / $\mu\text{J}$	Rep. Rate / kHz
Stahl (1.4310)	> 1	100
Keramik ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )	> 6,3	100

Mit zunehmender Energie nimmt die Konzentration der emittierten Partikel logarithmisch zu, während zwischen der Konzentration und der Pulsfrequenz eine lineare Beziehung besteht. Die Größenverteilung der erzeugten Partikel ist bimodal mit Maxima um 10 nm und 90 nm (Abb. 3), die unabhängig von der Pulsenergie, aber abhängig von der Art des Materials sind (Abb. 4).



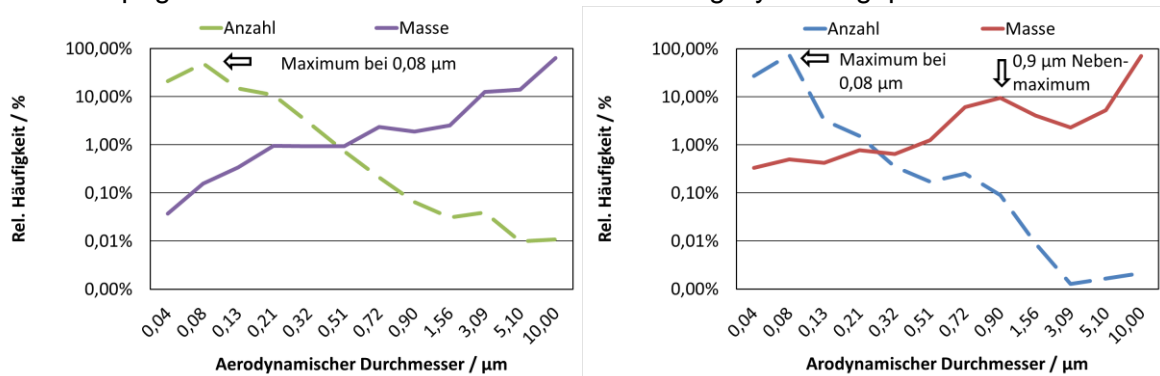
**Abb. 3:** Partikelgrößenverteilung während des UKPL-Abtrags von Stahl

Die Position der Peaks ist nur geringfügig vom bearbeiteten Material und den Laserparametern wie Pulsrepetitionsrate und Pulsenergie abhängig. Die Konvergenz der Messwerte wird in der Abbildung 5 zwischen dem Kaskadenimpaktor und dem Mobilitätsspektrometer gezeigt, wo sich die Messbereiche überschneiden. Ein lokales Maximum tritt bei 0,08  $\mu\text{m}$  (ELPI) und 0,09  $\mu\text{m}$  (FMPS) auf. Bei Keramik tritt ein zusätzliches sekundäres Maximum bei 0,9  $\mu\text{m}$  (ELPI) auf.



**Abb. 4:** Partikelgrößenverteilung während des UKPL-Abtrags von Stahl und Keramik

Größere Partikel werden nur in sehr geringem Umfang emittiert. Allerdings konnten bisher nur Werte im unteren Prozessparameterbereich gefahren werden, da die hohen Anzahlkonzentrationen schnell zu Koinzidenzeffekten der eingesetzten Messtechnik führten. Für die nächste Messkampagne ist daher der Einsatz eines Verdünnungssystems geplant.



**Abb. 5:** Partikelgrößenverteilung während des UKPL-Abtrags von Stahl (links) und Keramik (rechts) gemessen mit dem ELPI, Prozessparameter 66 µJ und 100 kHz

Anschließend wurden die gesamten Aerosolemissionen über einen längeren Prozess auf Filtern und Messzeitraum zur Anpassung der Bestimmungsgrenzen mit einem Planfilter beprobt und die Quellstärken und Massenkonzentrationen in der Abluft in Abhängigkeit von den Prozessparametern bestimmt (Tabelle 3)

**Tabelle 3:** Gesamtaerosol in der Abluft während des UKPL-Abtrags

Stahl (1.4310)					
Prozessparameter		Messwerte / (Grenzwerte)			
Energie/ µJ	Frequenz/ kHz	Gesamtaerosol Emissionsrate/ mg/s		Massenkonzentration/ mg/m <sup>3</sup>	
10	95	0,034	(Ni: 0,7) (Cr/Mn: 1,4)	0,92	(Ni: 0,5) (Cr/Mn: 1)
66	95	0,11		3,0	
66	755	0,71		20	
Keramik (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )					
10	95	0,067		1,85	
66	95	0,013	(Al: 200)	3,7	(Al: 20)
66	755	0,63		17	
Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft – TA Luft: Kapitel 5.2.1 Gesamtstaub, inkl. Feinstaub (Aluminium) Kapitel 5.2.2 Staubförmige anorganische Stoffe / Klasse II (Ni) Kapitel 5.2.2 Staubförmige anorganische Stoffe / Klasse III (Cr, Mn)					

Bei der höchsten Bestrahlungsstärke ( $> 10^{17}$  W/m<sup>2</sup>) bei 66 µJ und 755 kHz werden die Grenzwerte für die Emissionsraten für Nickel, Chrom, Mangan und Aluminium eingehalten. Es ist bekannt, dass auch bei diesen Bestrahlungsstärken ionisierende Strahlung auftreten kann. Messungen dazu wurden parallel mittels dem OD 02 Messsystem durchgeführt und pulserende, ionisierende Strahlung nachgewiesen. Die Ortsdosisleistung im Abstand von 0,28 m zum Prozess war dabei  $> 10$  µSv/h. Diese Fragestellung ist jedoch nicht Teil des hier beschriebenen Projekts und dient zusätzlich der Gefährdungsbeurteilung.

## Ergebnisse der Arbeitsplatzmessungen

Um Aufschluss über die Partikelausbreitungspfade sowie Gefahrstoffkonzentrationen in der Luft innerhalb und außerhalb geschlossener und im Umfeld von offenen UKPL-Anlagen zu erlangen, wurde die inhalative Exposition gemessen (TRGS 402). Dazu wurde bei einem industriellen Partner die Raumluft bei geschlossener Anlage und im LZH an einem offenen System bestimmt. Die geschlossene Anlage war nur für den Werkstückwechsel geöffnet. Als Werkstoff wurde der Kunststoff FR 4 bearbeitet. Am LZH wurde nahe der Prozesszone zwar die Luft erfasst und abgesaugt, aber der Prozess war nach oben und den Seiten offen. Es wurden anorganische Werkstoffe (Stahl, Aluminium und Keramik) bearbeitet.

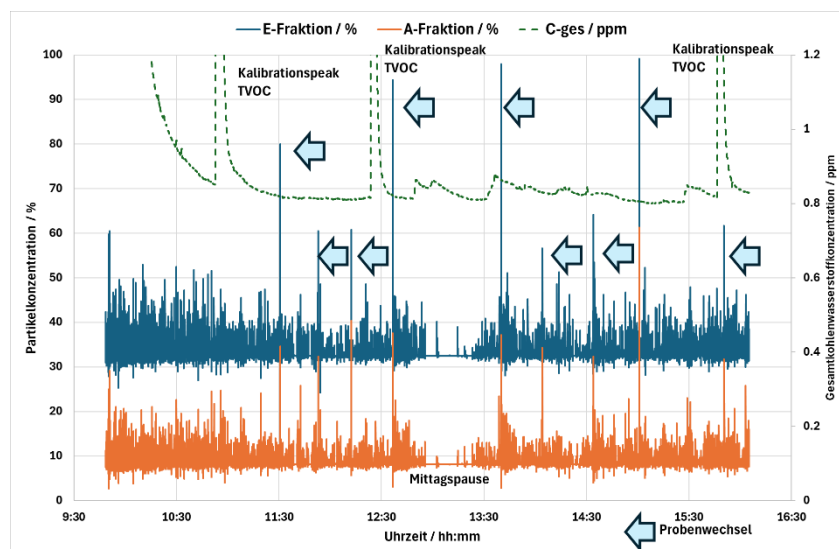
Es wurden sowohl ortsfeste, personenbezogene als auch personengetragene Messungen durchgeführt. Schwerpunkt der Messungen war die A-/E-Staubfraktion. Zusätzlich wurde bei der Bearbeitung von Kunststoff die Kohlenwasserstoffkonzentration (TVOC) im Raum mittels Flammenionisationsdetektor zeitlich aufgelöst gemessen.

Im klimatisierten Labor des industriellen Projektpartners sind die Konzentrationen der A-/E-Staubkonzentration für einen Produktionsbetrieb als niedrig zu bewerten. Die Messwerte im Labor des LZH, das ebenfalls klimatisiert ist, sind erwartungsgemäß höher (Tab. 4). Jedoch werden alle relevanten Grenzwerte eingehalten.

**Tabelle 4:** A-/E-Staubfraktion in der Raumluft beim UKPL-Abtrag

Raumluftmessung	mg/m <sup>3</sup>	
	personengetragen PN-Dauer (210 min.)	ortsfest PN-Dauer (210 min.)
E-Staubfraktion	<b>0,86</b>	<b>0,79</b>
A-Staubfraktion	<b>0,26</b>	<b>0,20</b>
offener Prozess	personenbezogen PN-Dauer (300 min.)	ortsfest PN-Dauer (270 min.)
E-Staubfraktion	<b>1,43</b>	<b>1,20</b>
A-Staubfraktion	<b>0,61</b>	<b>0,27</b>

Eine gute Übereinstimmung zeigte sich zwischen dem zeitlich aufgelösten Verlauf der Staubkonzentration und dem Wechsel der Werkstücke (Abb. 6).



**Abb. 6:** Konzentrationsverlauf von A-/E-Staubfraktion und TVOC-Konzentration beim UKPL-Abtrag von FR 4 – Probenwechsel (Pfeile) bei kurzzeitig offener Anlage detektiert

Für die Kohlenwasserstoffkonzentration wurde ein entsprechender Verlauf bei der geschlossenen Anlage nicht festgestellt. Beim offenen Prozess wurden keine TVOC nachgewiesen.

### **Fazit der Untersuchungen**

Die verschiedenen Messgeräte, die hier zur Aerosolcharakterisierung im Rauchgas der UKPL-Prozesse eingesetzt werden, ergänzen sich gegenseitig. Die mit dem Kaskadenimpaktor und dem Mobilitätsspektrometer gemessenen Partikelgrößenverteilungen sind dort, wo sich die Messbereiche überschneiden, konsistent. Variationen der Pulsenergie haben kaum Einfluss auf die Partikelgrößenverteilung. Allerdings lassen sich die verschiedenen Materialien (hier Stahl und Keramik) anhand der Partikelgrößenverteilung kategorisieren. Dies liefert „Fingerabdrücke“ der Materialien. Die Messungen des Planfilters werden zur quantitativen Bestimmung der gesamten Aerosolemissionsrate und -konzentration verwendet. Es besteht ein linearer Zusammenhang zwischen Leistung und Emissionsmenge. Bei der höchsten hier eingestellten Bestrahlungsstärke ( $2,7 \cdot 10^{17} \text{ W/m}^2$ ) werden die Grenzwerte für die Emissionsraten von Nickel, Chrom VI, Mangan und Aluminium nach TA-Luft im Abgas bei der Bearbeitung von Stahl und Keramik eingehalten. Die Arbeitsplatzgrenzwerte für A-/E-Staub sind eingehalten. Bei großen Bestrahlungsstärken ( $> 10^{17} \text{ W/m}^2$ ) konnte in Abhängigkeit vom Werkstoff ionisierende Strahlung nachgewiesen werden.

Die Untersuchungen werden auf andere Materialien und Prozessparameter ausgeweitet. Darüber hinaus soll das Wachstum der Partikel auf dem Weg aus der Ablationszone genauer untersucht werden. Aus den gemessenen Partikelkonzentrationen können Schätzungen für eine ausreichende Filterprobenahmedauer abgeleitet werden, um sicherzustellen, dass genügend Material für spätere toxikologische Untersuchungen gesammelt wird.

### **Dankesworte**

Diese Arbeiten wurden gefördert durch das Bundesministerium für Wirtschaft und Klimaschutz aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages.

Die Arbeiten erfolgten gemeinsam durch LZH, IUTA und ITEM vornehmlich im Rahmen des AiF-IGF-Forschungsprojektes Nr. 22.936 N „Feinstaub bei der UKPL-Materialbearbeitung“ (FUMe). Die Autoren danken dem Bundesministerium für Wirtschaft und Klimaschutz (BMWK) sowie der Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen „Otto von Guericke“ e. V. (AiF) für die Förderung und der Forschungsvereinigung des Deutschen Verbandes für Schweißen und verwandte Verfahren e. V. (DVS) für die Betreuung des Projektes.

### **Literatur**

**Bliedtner, J.; Schindler, C.; Seiler, M.; Wächter, S.; Friedrich, M.; Giesecke, J.:** Ultra-short Pulse Laser Material Processing – An extension of application variety for ultra-short pulse laser processing of different materials. *Laser Technik Journal* 05/2016, S. 46–50.

**Bunte, J., Barcikowski, S., Püster, T., Burmester, T., Brose, M., Ludwig, T.:** Secondary hazards: particle and X-ray emission. *Top. Appl. Phys.* 96, 309–320 (2004)

**Hustedt, M., Walter, J., Bluemel, S., Jaeschke, P., Kaierle, S.:** Analysis of hazardous substances released during CFRP laser processing. *Proc. SPIE 10097, High-Power Laser Materials Processing: Applications, Diagnostics, and Systems VI*, 100970Q, 2017, 18 Seiten, Doi: doi.org/10.1117/12.2249868.

**Legall, H., Bonse, J., Krüger, J.:** Review of x-ray exposure and safety issues arising from ultra-short pulse laser material processing; *Journal of Radiological Protection* 41 (2021) R28–R42 (15pp)

**Mirza, I.; Bulgakova, N. M.; Tomáščík, J.; Michálek, V.; Haderka, O.; Fekete, L.; Mocek, T.:** Ultrashort pulse laser ablation of dielectrics: Thresholds, mechanisms, role of breakdown. *Scientific Reports* 6, 39133, 2016, 11 Seiten, Internet: <https://doi.org/10.1038/srep39133>.

**Nolte, S.; Schrempel, F.; Dausinger, F. (Hrsg.):** Ultrashort Pulse Laser Technology – Laser Sources and Applications. Springer Series in Optical Sciences, 2016, ISBN 978-3-319-37357-7.

**Offenberg, D.; Langner, R.; Kohlhoff, J.; Reschke, S.:** Ultrakurzpuls laser zur Materialbearbeitung. Werkstoffe in der Fertigung – Das Portal für die Fertigungswelt von morgen, „Werkstofftrends“, Fraunhofer Institut für Naturwissenschaftlich-Technische Trendanalysen, Euskirchen, 2020, Internet: <https://werkstoffzeitschrift.de/ultrakurzpuls laser-zur-materialbearbeitung/>.

**Sonntag, S.; Roth, J.; Gaehler, F.; Trebin, H. R.:** Femtosecond laser ablation of aluminum. Applied Surface Science, 255 (24), 2009, S. 9742-9744, Internet: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.04.062>

**TRGS 402, 2023:** „Technische Regeln für Gefahrstoffe (TRGS) 402: Ermitteln und Beurteilen der Gefährdungen bei Tätigkeiten mit Gefahrstoffen: Inhalative Exposition“, Ausschuss für Gefahrstoffe (AGS), Ausgabe August 2023, geändert und ergänzt durch GMBI 2023, S. 898-920, 11.09.2023 [Nr. 42].

**Vorobyev, A.Y.; Guo, C.:** Direct femtosecond laser surface nano/microstructuring and its applications. Laser and Photonics Reviews 7 (3), 2012, S. 385–407, Internet: <https://doi.org/10.1002/lpor.201200017>.

**Walter, J.; Baumgärtel, A.; Hustedt, M.; Heibisch, R.; Kaierle, S.:** Inhalation exposure to hazardous substances during powder-bed processes. Proc. 10th CIRP Conference on Photonic Technologies (LANE 2018), Procedia CIRP, Volume 74, 2018, S. 295–299, Internet: <https://doi.org/10.1016/j.procir.2018.08.114>.

**Wang, C.; Zhang, L.; Liu, Y.; Cheng, G.; Zhang, Q.; Hua, K.:** Ultra-short pulse laser deep drilling of C/SiC composites in air. Applied Physics A 111 (4), 2013, S. 1213-1219, Internet: <https://doi.org/10.1007/s00339-012-7377-5>.