



Funktionelle Gestaltung metallischer Zifferblätter durch laserinduzierte Oxidation (FUZION)

Abschlussbericht über ein Entwicklungsprojekt,
gefördert unter dem AZ 33722/01 von der
Deutschen Bundesstiftung Umwelt

Von
Prof. Dr. Sigurd Schrader
Dr. Mandy Hofmann
Torsten Döhler
Christoph Düvel
Dr. Philipp Menny

September 2018

Projektkennblatt
der
Deutschen Bundesstiftung Umwelt



Az	33722	Referat	21	Fördersumme	EUR 117.441,00
----	--------------	---------	-----------	-------------	-----------------------

Antragstitel **Funktionelle Gestaltung metallischer Zifferblätter durch Laser induzierte Oxidation (FUZION)**

Stichworte

Laufzeit	Projektbeginn	Projektende	Projektphase(n)
15,5 Monate	15.03.2017		

Zwischenberichte	29. Januar 2018
------------------	-----------------

Bewilligungsempfänger	Schätzle & Cie. GmbH	Tel	07621 9356742
		Fax	07621 9356743
	Berner Weg 25 79539 Lörrach	Projektleitung	Dr. Philipp Menny
		Bearbeiter	Dr. Philipp Menny

Kooperationspartner Technische Hochschule Wildau [FH]

Hochschulring 1
15745 Wildau

Zielsetzung und Anlass des Vorhabens

Das Ziel des Projekts ist die Entwicklung eines laserbasierten Beschichtungsverfahrens zur Fertigung langzeitstabiler und farblich variierbarer Oberflächen auf Uhrenzifferblättern. Die hier im Fokus des Projekts stehende technologische Entwicklung soll es dem Antragsteller Schätzle & Cie. ermöglichen, den belastenden Einfluss der herkömmlichen Verfahren zur Zifferblattbeschichtung, das heißt der Galvanik und des Lackierens, auf die Umwelt zu reduzieren.

Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden

Zur laserbasierten Gestaltung von metallischen Oberflächen wurden zu einen die bestehenden Anlagen der TH Wildau, dem wissenschaftlichen Partner des Projekts, modifiziert, z. B. mit geeigneten Reaktionskammern. Zum anderen wurde ein industrieller Versuchsaufbaus bei der Firma Schätzle & Cie. konzipiert und implementiert. Außerdem wurde die für das Projekt erforderliche Messtechnik implementiert.

Das Projekt ist in zwei Projektphasen gegliedert. Gegenstand der ersten Projektphase ist die Projektvorbereitung, die Durchführung von Machbarkeitsanalysen und die Durchführung von Vorversuchen zur weiteren Präzisierung der nachfolgenden Arbeitspakete. Zielsetzung dieser Phase ist die Formulierung von Materialkennwerten, Festlegung von Vorparametersätzen und Diagnostikmöglichkeiten sowie die Ermittlung von Prozessparametern aus Vorversuchsprobensätzen.

In der zweiten Projektphase liegt der Fokus auf die Detailkonzeption, Systemplanung und die Entwicklung der neuen Beschichtungstechnologie sowie die Durchführung der Tests an Probekörpern. Ergebnis dieser Projektphase ist ein anwendungsorientierte Parameterrahmen sowie die Erstellung industrienaheer Prototypen und die Konzeption der relevanten Mess- und Prüftechniken.

Ergebnisse und Diskussion

Die Projektergebnisse zeigen, dass die Laser-Oxidation bei der Bearbeitung von Zifferblättern eine valide Alternative zu den beiden herkömmlichen Verfahren der galvanischen Beschichtung und des Lackierens darstellt. Die analysierten Eigenschaften dieser Oxidschichten sind in Bezug auf eine produktnahe Implementierung des Verfahrens vielversprechend.

Zum einen lässt sich eine Vielzahl optisch ansprechender Farbtöne erzielen, die mit einer hohen Prozesssicherheit und Farbkonstanz reproduziert werden können. Zum anderen zeigen die Untersuchungsergebnisse, dass diese Schichten eine hohe Beständigkeit gegenüber externen Einflüssen wie z. B. mechanischer Beanspruchung oder UV-Strahlung aufweisen.

Das Projekt hat gezeigt, dass Titanoberflächen ein deutlich größeres Farbspektrum erlauben und sich durch ihre schnelle Reaktionsfähigkeit leichter auf Basis der Laser-Oxidation bearbeiten lassen. Allerdings können bereits mit deutlich günstigeren und mechanisch besser bearbeitbaren Materialien wie Neusilberlegierungen Oberflächen mit optisch ansprechenden Farbtönen generiert werden.

Anzumerken ist, dass die Laser-Oxidation insbesondere bei den klassischen, in der Produktion von Zifferblättern verwendeten Materialien wie Neusilber oder Messing lange Bearbeitungszeiten erfordert. Dies erschwert eine für Kunden attraktive Preisgestaltung für laser-bearbeitete Zifferblätter und die wirtschaftliche Markteinführung des Verfahrens. Ein Folgeprojekt sollte folglich die Frage beantworten, wie sich die Laser-Oxidation wirtschaftlich und effizient im Rahmen einer konkreten Produkteinführung umsetzen lässt.

Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation

Auszüge aus den Projektergebnissen wurden bei den Thementagen „Grenz- und Oberflächentechnik“ im März 2018 in Zeulenroda im Rahmen eines Posters sowie eines Vortrags vorgestellt.

Fazit

Die Projektergebnisse legen nahe, dass die Gestaltung von Zifferblättern durch laser-induzierte Oxidation eine relevante Alternative zu den herkömmlichen Beschichtungsverfahren, die gegenwärtig im Unternehmen zur Anwendung kommen, darstellt. Sowohl die optischen Eigenschaften dieser innovativen Laser-Beschichtungen als auch die technischen Eigenschaften der hierbei erzielten Oberflächen bieten ein hohes Vermarktungspotential entsprechender Zifferblätter. Erste Kundenreaktionen auf die in diesem Projekt hergestellten Prototypen unterstreichen die hohe Marktrelevanz der hier untersuchten Technologien.

Die Projektergebnisse zeigen, dass Schätzle & Cie. mit der Substitution herkömmlicher Beschichtungsverfahren durch laser-basierte Technologien die bei der Produktion von Zifferblättern entstehende Umweltbelastung deutlich reduzieren kann. Diese innovativen Technologien helfen somit dem Unternehmen, sich der Herausforderung, etablierte, umweltschädliche Verfahren durch eine umweltverträgliche und innovative Technik abzulösen, zu stellen.

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis

Zusammenfassung

Einleitung

Phase 1 – Vorbereitung, Machbarkeitsstudie und Vorversuche

B_AP 1 – Erarbeitung eines differenzierten Anforderungsprofils, Konkretisieren der Aufgabenstellung

S_AP 2 - Voruntersuchungen an Schichtsystemen herkömmlicher Technologie (galvanisch/Lackieren)

T_AP 2 – Vorversuche zur Laserkonversion an Probekörpern, Anpassung und Test der begleitenden Diagnostik

S_AP 3 – Anwendungsnahe Materialcharakterisierung - Untersuchungen, Definition und Bestimmung relevanter Kenngrößen

T_AP 3 – Spezielle Kennwertermittlung der Vorversuchsprobensätze - Untersuchungen, Bestimmung, Definition von Parametern, Übertragen von Parametern auf nachfolgende Versuche

Phase 2 – Detailkonzeption, Systemplanung, Entwicklung einer neuen Beschichtungstechnologie, Durchführung der Tests an Probekörpern

T_AP 4 – Spezifizierte Bearbeitungsreihe mit vordefinierten anwendungsnahen Parameterbereichen

S_AP 4 - Charakterisierung der Laser-prozessierten Schichten

S_AP 5 - Konzeption der Versuchsanlage, Übertrag der Daten zur Festlegung der Prozessführung des Verfahrens

T_AP 5 – Konzeption der Mess- und Prüftechnik der Versuchsanlage und zusätzlich benötigter Module

Fazit

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Aufbau der Reflektionsfarbmessung (diffus)

Abbildung 2: "Colorcatch" - Nano, Messgerät zur Ermittlung von Farbwerten in unterschiedlichen Farbräumen

Abbildung 3: Konzept zur Laser- Arbeitskammer an der TH Wildau

Abbildung 4: Probensätze der Materialien Titan bzw. Edelstahl, entsprechend präpariert und mit unterschiedlichen Parametersätzen gelasert

Abbildung 5: Titan gelasert diffuse Reflektion, Leistung 50%, Frequenz 150kHz, Fokus -20, Scangeschwindigkeit 80mm/s

Abbildung 6: Edelstahl gelasert diffuse Reflektion, Leistung 50%, Frequenz 150kHz, Fokus -50, Scangeschwindigkeit 80mm/s

Abbildung 7: Beispiel für eine Parameterfarbmatrix für unbearbeitetes Titan, Versuchssätze der TH Wildau

Abbildung 8: Messung der Oberflächenspannung

Abbildung 9: Korrosion durch Salzwasser

Abbildung 10: Korrosion durch Regenwasser

Abbildung 11: Zeichnung/ Original einer Fräsprobe mit variiertem Durchmesser und variiertem Frästiefe

Abbildung 12: Löcher verursacht durch „Laserkeyholes“ (FIB MICRION 9100)

Abbildung 13: Beispiel für einen qualitativ relativ guten Randbereich, leichte Inhomogenität im Bereich der Laserspuren in lateraler Richtung auf der Substratoberfläche (FIB MICRION 9100)

Abbildung 14: Beispiel für eine vergleichende Betrachtung für mit dem Laser un-/ bzw. bearbeitet (l.o. bearbeitet, l.u. unbearbeitet (Digitalmikroskop VHX 600), rechts betrachtet mit Ionenstrahlmikroskop – Schmelzkugeln und Rückstände, gute Kantenqualität)

Abbildung 15: Vergleich unterschiedlicher Titanoxidmodifikationen, die aufgrund unterschiedlicher Herstellungsprozesse entstehen.

Abbildung 16: Untersuchung der Änderungen des Reflexionsverhalten und der Oxidbildung aufgrund unterschiedlicher Laserprozessparameter bei Neusilber und Tantal

Abbildung 17: Laserparameter

Abbildung 18: Dokumentierte Veränderung des Kontaktwinkels bzw. der Oberflächenspannung

Abbildung 19: Kontaktwinkelmessung einer Titanprobe nach Verwendung von Waschmittel

Abbildung 20: Wirkung von Haushaltsmitteln auf behandelte Proben (II)

Abbildung 21: Wirkung von Haushaltsmitteln auf behandelte Proben (III)

Abbildung 22: Wirkung von Zitronensäure

Abbildung 23: Analyse auf der Basis von Testtinten

Abbildung 24: Probensatz Neusilber

Abbildung 25: Probensatz Titan (II)

Abbildung 26: Probensatz Titan (III)

Abbildung 27: Tests zur Bearbeitung von Aluminium-Zifferblättern

Abbildung 28: Versuchsreihe auf poliertem Neusilber (Ergebnis: schwarze und bronzartige Färbung)

Abbildung 29: Test lasermodifiziertes Schwarznickel Zifferblatt (Ergebnis: goldfarbenedes Zifferblatt)

Abbildung 30: Reflektionsanalyse unterschiedlich beschichteter Proben

Abbildung 31: Vermessung von Farbwerten von Probezifferblätter, durchgeführt mit dem „Colorcatch Nano“

Abbildung 32: Klimadauertest an 4 Materialien mit 4 unterschiedlichen Parametersätzen
in einem Klimaschrank "Memmert 110L"

Abbildung 33: Übersicht der Prozessparameter der Probensätze für die Verwendung im Klimadauertest

Abbildung 34: Vergleich der Wirkung eines Dauerklimatetestes auf die Veränderung des Reflexionsspektrums bei einer bestimmten
Wellenlänge

Abbildung 35: Laserparameter der verwendeten Proben für den Hemmhofstest

Abbildung 36: Beispiel einer beimpften mit Laserproben belegten Probenplatte

Abbildung 37: Durchmesser der Hemmhöfe und prozentuale Veränderung im Vergleich.

Abbildung 38: Durchführung einer Testreihe praxisrelevanter Bauteile

Abbildung 39: Aufbau der Versuchsanlage

Abbildung 40: Bearbeitungsraum der Versuchsanlage

Abbildung 41: Benutzeroberfläche der Versuchsanlage

Abbildung 42: Aufbau der Bearbeitungskammer (II)

Abbildung 43: Aufbau der Bearbeitungskammer (III)

Zusammenfassung

Zielsetzung und Anlass des Vorhabens

Das Ziel des Projekts ist die Entwicklung eines laserbasierten Beschichtungsverfahrens zur Fertigung langzeitstabiler und farblich variierbarer Oberflächen auf Uhrenzifferblättern. Die hier im Fokus des Projekts stehende technologische Entwicklung soll es dem Antragsteller Schätzle & Cie. ermöglichen, den belastenden Einfluss der herkömmlichen Verfahren zur Zifferblattbeschichtung, das heißt der Galvanik und des Lackierens, auf die Umwelt zu reduzieren.

Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden

Zur laserbasierten Gestaltung von metallischen Oberflächen wurden zu einen die bestehenden Anlagen der TH Wildau, dem wissenschaftlichen Partner des Projekts, modifiziert, z. B. mit geeigneten Reaktionskammern. Zum anderen wurde ein industrieller Versuchsaufbaus bei der Firma Schätzle & Cie. konzipiert und implementiert. Außerdem wurde die für das Projekt erforderliche Messtechnik implementiert.

Das Projekt ist in zwei Projektphasen gegliedert. Gegenstand der ersten Projektphase ist die Projektvorbereitung, die Durchführung von Machbarkeitsanalysen und die Durchführung von Vorversuchen zur weiteren Präzisierung der nachfolgenden Arbeitspakete. Zielsetzung dieser Phase ist die Formulierung von Materialkennwerten, Festlegung von Vorparametersätzen und Diagnostikmöglichkeiten sowie die Ermittlung von Prozessparametern aus Vorversuchsprobensätzen.

In der zweiten Projektphase liegt der Fokus auf die Detailkonzeption, Systemplanung und die Entwicklung der neuen Beschichtungstechnologie sowie die Durchführung der Tests an Probekörpern. Ergebnis dieser Projektphase ist ein anwendungsorientierte Parameterrahmen sowie die Erstellung industrienaher Prototypen und die Konzeption der relevanten Mess- und Prüftechniken.

Ergebnisse und Diskussion

Die Projektergebnisse zeigen, dass die Laser-Oxidation bei der Bearbeitung von Zifferblättern eine valide Alternative zu den beiden herkömmlichen Verfahren der galvanischen Beschichtung und des Lackierens darstellt. Anzumerken ist, dass die Laser-Oxidation insbesondere bei den klassischen, in der Produktion von Zifferblättern verwendeten Materialien wie Neusilber oder Messing lange Bearbeitungszeiten erfordert.

Fazit

Die Projektergebnisse legen Nahe, dass die Gestaltung von Zifferblättern durch laserinduzierte Oxidation eine relevante Alternative zu den herkömmlichen Beschichtungsverfahren, die gegenwärtig im Unternehmen zur Anwendung kommen, darstellt.

Die Projektergebnisse zeigen, dass Schätzle & Cie. mit der Substitution herkömmlicher Beschichtungsverfahren durch laser-basierte Technologien die bei der Produktion von Zifferblättern entstehende Umweltbelastung deutlich reduzieren kann. Diese innovativen Technologien helfen somit dem Unternehmen, sich der Herausforderung, etablierte, umweltschädliche Verfahren durch eine umweltverträgliche und innovative Technik abzulösen, zu stellen.

Einleitung

Das an das Projekt formulierte Ziel ist die Entwicklung eines laserbasierten, umweltfreundlichen Verfahrens zur Generierung langzeitstabiler, farblich in weiten Grenzen variierbarer Beschichtungen von Uhrenzifferblättern auf Titan und anderen Metalloberflächen.

Zur farblichen Behandlung von Uhrenzifferblättern werden derzeit zum Einen das Lackieren und zum Anderen das galvanische Beschichten angewendet. Diese belasten die Umwelt und sollen teilweise durch das zu entwickelnde Verfahren substituiert werden. Die aus dem Projekt gewonnenen Erkenntnisse und entwickelten Beschichtungsverfahren sollen umweltrelevante Probleme, aber auch die handwerklichen Schwierigkeiten und die technischen Probleme der zurzeit genutzten Beschichtungsverfahren reduzieren.

Gegenstand des Projekts ist die Entwicklung eines laserbasierten Verfahrens zur Oberflächenmodifikation unter Anwendung einer selektiven Oberflächenoxidation. Als Ergebnis sollen nicht nur die Eigenschaften der Zifferblätter verbessern, sondern es wird auch ein neues Verfahren in der Branche etabliert, das im Vergleich zum Stand der Technik eine deutlich verbesserte Umweltbilanz zeigt. Mit Blick auf die sehr hohen Qualitätsanforderungen in der Uhrenherstellung soll das Projekt dem Unternehmen Schätzle & Cie. GmbH helfen ein Alleinstellungsmerkmal zu entwickeln, das erstmalig eine industrielle, lasergestützte Anlassmarkierung etabliert, mit der unterschiedlichste Farben auf Zifferblättern in einem einzigen Prozessschritt dargestellt werden können. Diese Schichten weisen eine sehr hohe Beständigkeit, Haftfestigkeit und lokale Farbbrillanz auf und können überdies sehr energie- und ressourceneffizient hergestellt werden.

Kernelemente des Projekts sind die Bestimmung der Verfahrensparameter, die Konzeption der Prüf- und Messaufbauten sowie das Einrichten und Fertigen eines Gebrauchsmusters für das Verfahren, sowie die Versuchsdurchführung und die Erarbeitung der Laserprozesstechnologie für die spezielle Zifferblattbearbeitung.

Neben der Erarbeitung des eigentlichen Prozesses ist die Entwicklung eines Verfahrens zur Prozesscharakterisierung und Prozessdiagnostik inkl. der Untersuchung von Prozessparametern und Kenndaten von Bedeutung.

Die wissenschaftliche Begleitung des Projekts erfolgt durch den Projektpartner TH Wildau, der in diesem Gebiet der Oberflächenbearbeitung umfangreiche Erfahrung vorweisen kann und auf langjährige Erfahrungen in der Durchführung von Forschungs- und Entwicklungsprojekten mit Industriepartnern zurückgreifen kann.

Phase 1 – Vorbereitung, Machbarkeitsstudie und Vorversuche

B_API – Erarbeitung eines differenzierten Anforderungsprofils und Konkretisierung der Aufgabenstellung

In dieser Projektphase wurden das Lastenheft und Pflichtenheft erstellt. Außerdem wurde die statistische Versuchs- sowie Projektplanung erstellt.

Außerdem erfolgte die statistische Versuchs- sowie Projektplanung.

Die relevanten (technischen und wirtschaftlichen) Kriterien wurden spezifiziert (Farb- bzw. Schwarz/Graumodifikationen unterschiedlichen Metalle z.B. Titan, Edelstahl, Niob, Tantal (TH), Neusilber, Messing, Aluminium sind möglich).

Es wurden Einsatzszenarien und Funktionalitäten (relevante Parameter, Einsatzbereiche Uhren/Zifferblätter, Armaturen, usw.) analysiert und geprüft.

S_AP 2 - Voruntersuchungen an Schichtsystemen herkömmlicher Technologie (galvanisch/lackiert)

In diesem Abschnitt des Projekts wurden Messplätze ausgewählt, beschafft und eingerichtet (siehe Abbildung 1 für einen Messplatz zur Reflektionsfarbmessung).

Vor einem Übertrag von Reflexionsspektren in standardisierte Farbräume (siehe zweiter

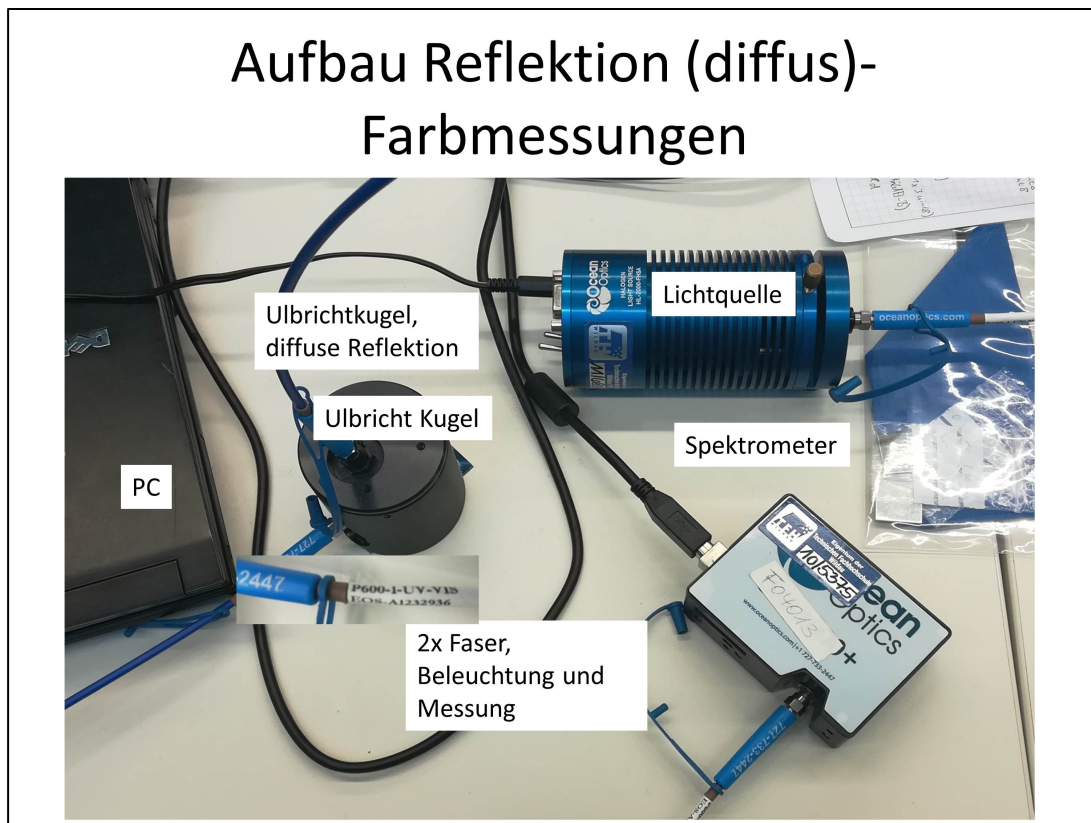


Abbildung 1: Aufbau der Reflektionsfarbmessung (diffus).

Abschnitt) ist es immer erforderlich reine Spektren aufzunehmen und diese mit Hilfe einer Referenzprobe (hier: Silizium) zu normieren. Damit kann bei unterschiedlichen Messungen bzw. Bedingungen sichergestellt werden einen einheitlichen Bezug und somit eine Vergleichsmöglichkeit zwischen den Probensätzen oder Messplätzen zu erhalten.

Messungen von Reflektionsspektren der Proben wurden standardmäßig durchgeführt, ein Übertrag der Spektren in Farbräume ist erfolgt. Für den Übertrag der Spektren in Farbräume wurde das Gerät „Color Catch“ der Firma RAL Farben beschafft. Dieses Gerät erlaubt eine Messung von Proben mit Hilfe einer Normlichtbeleuchtung und Messung von Farbwerten mittels einer Kamera und entsprechender Auswertesoftware. Es konnten eine Reihe von Untersuchungen an ausgewählten Probensätzen durchgeführt werden. Dabei wurden vergleichbar zu „Farbkarten“ die RAL Farbräume, sRGB und CMYK Daten dokumentiert.

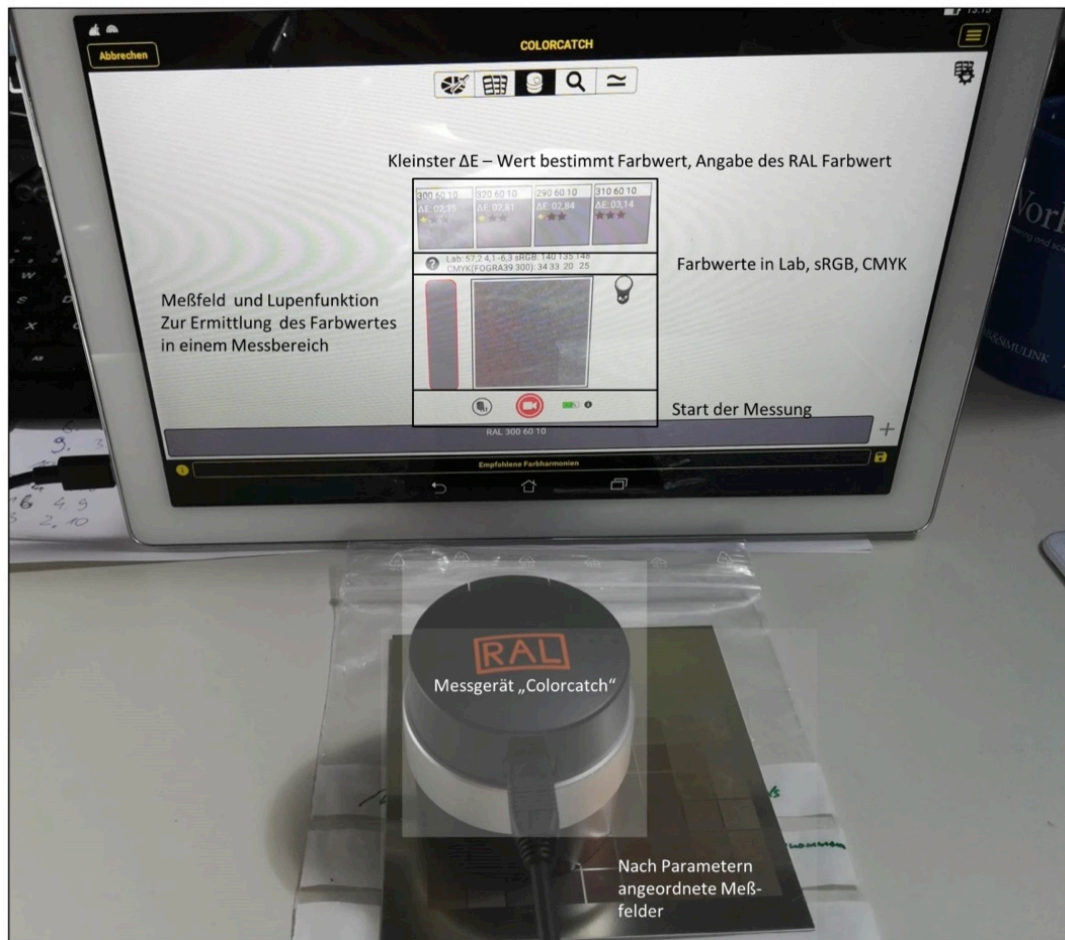


Abbildung 2: "Colorcatch" – Nano, Messgerät zur Ermittlung von Farbwerten in unterschiedlichen Farbräumen.

Ermittlung von Eigenschaften z.B. Haftfestigkeit, Härte, Korrosionsstandzeiten herkömmlicher Proben und Vorbereitung der Hardware, die Schichten lösen sich nicht ab, bzw. sind atomar an die Oberfläche gebunden, siehe „Tesa Schnelltest“ bzw. „Bleistiftscratching“

T_AP 2 – Vorversuche zur Laserkonversion an Probekörpern, Anpassung und Test der begleitenden Diagnostik

Die folgende Abbildung zeigt das Konzept für die Laser-Arbeitskammer als Bestandteil der Versuchsanlage, wie sie an der TH Wildau im Rahmen des Projekts konzipiert, aufgebaut und getestet wurde.

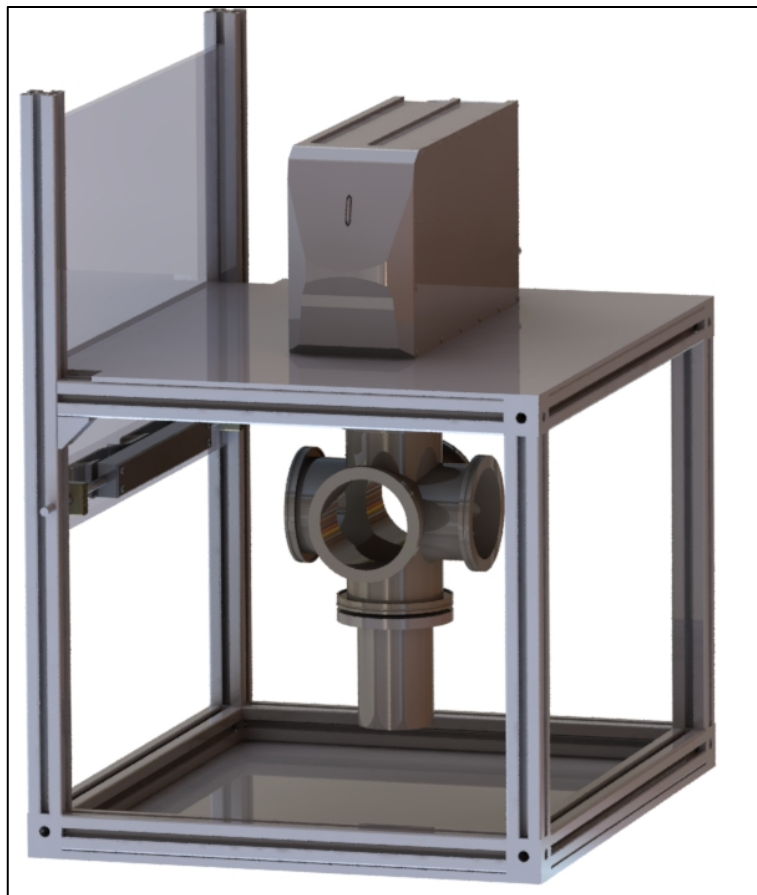


Abbildung 3: Konzept zur Laser- Arbeitskammer an der TH Wildau.

Anschließend erfolgten Vorversuche an relevantem Material wie Titan und Edelstahl mit unterschiedlich eingestelltem Rauheitsgrad. Die Ergebnisse der Laserbearbeitungen sind in Abbildung 4 zu sehen.

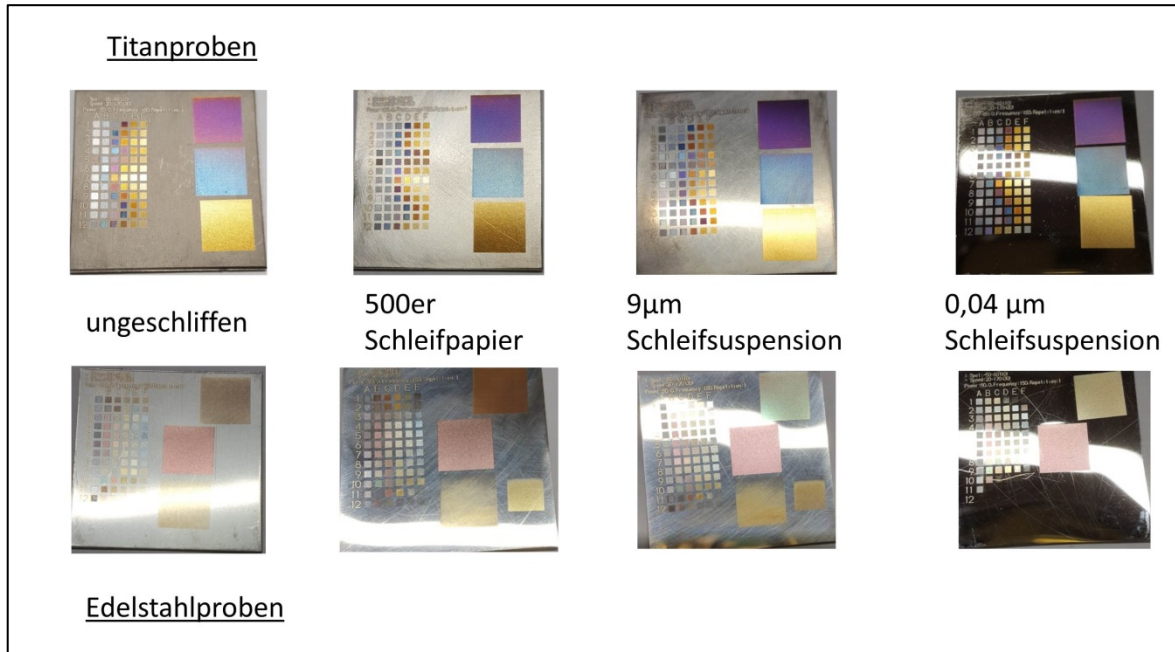


Abbildung 4: Probensätze der Materialien Titan bzw. Edelstahl, entsprechend präpariert und mit unterschiedlichen Parametersätzen gelasert

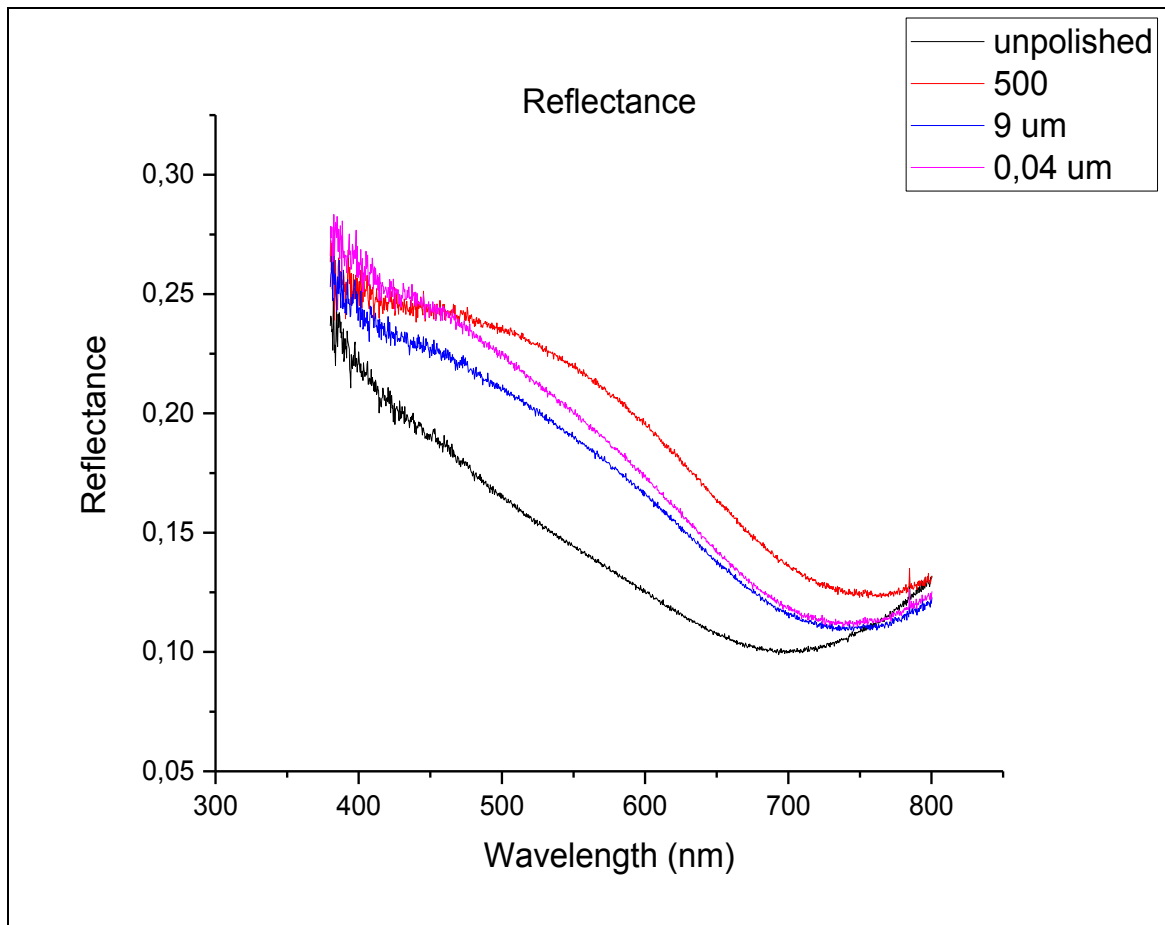


Abbildung 5: Titan gelasert diffuse Reflektion, Leistung 50%, Frequenz 150kHz, Fokus -20, Scangeschwindigkeit 80mm/s

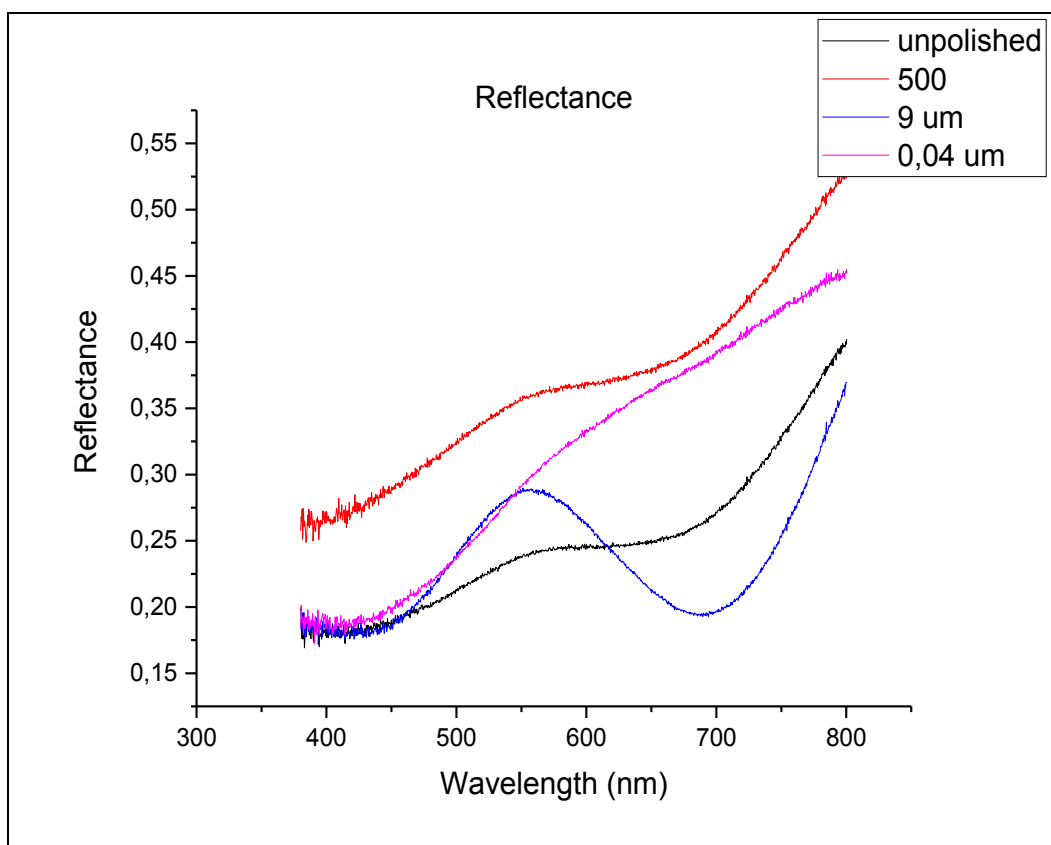


Abbildung 6: Edelstahl gelasert diffuse Reflektion, Leistung 50%, Frequenz 150kHz, Fokus -50, Scangeschwindigkeit 80mm/s

Fokuslage/Geschwindigkeit	Farbeindrücke Titan ~90° Betrachtungswinkel, Laserleistung 50%, Frequenz 150 kHz, Linienabstand 40µ						
	20	50	80	110	140	170 [mm/s]	
-50	grau	grau	grau	lila/orange	orange	gelb	
-40	grau	grau	hellblau	orange	orange-gelb	gelb	
-30	grau	grau	dunkelblau	orange	gelb	metallisch-gelb	
-20	grau	grau	graublau	blau	dunkles orange	orange	
-10	dunkelgrau	grau	grau	grau-blau	metallisch-pink	metallisch-pink	
0	dunkelgrau	dunkelgrau	dunkelblau	dunkles orange	metallisch orange	metallisch orange	
10	grau	türkisblau	dunkles orar	metallisch orar	metallisch gelb	metallisch gelb	
20	grau	graublau	dunkles orar	orange	gelb	gelb	
30	dunkelgrau	grau	blau	orange	orange-gelb	gelb	
40	grau	grau	grau	dunkelblau	orange	gelb	
50	grau	grau	grau-lila	hell blau	orange	gelb	
60	grau	grau-blau	dunkelgrau	dunkles gelb	gelb	gelb	

Abbildung 7: Beispiel für eine Parameterfarbmatrix für un bearbeitetes Titan, Versuchssätze der TH Wildau

Kontaktwinkel/Oberflächenspannung

Im Rahmen dieser Projektphase wurde unter anderem die Oberflächenspannung bei Veränderungen der Rauheit der Oberflächen und einer anschließenden Lasermodifikation der Titanoberfläche analysiert. Bei dieser Untersuchung wurde der Kontaktwinkel eines Tropfens auf der Oberfläche betrachtet. Dazu wurden zwei Flüssigkeiten benutzt. Beim verwendeten Gerät Surfens (OEG GmbH) wurden nacheinander Wasser bzw. Dijodmethan, bei Raumtemperatur, auf die zu prüfende Oberfläche aufgebracht und die Software

berechnete anschließend die Oberflächenspannung. Die Berechnung erfolgte über die Methode des liegenden Tropfens und über die „youngsche Gleichung“.

Die in der Grafik zu sehenden Messwerte sind zum einen nicht laserbearbeitete polierte Titanoberflächen und entsprechend laser-modifizierte Proben. Die nicht laserbearbeiteten Proben zeigen eine Oberflächenspannung zwischen 44-49 mN/m. Die laserbearbeiteten Proben liegen dagegen im Bereich 36-42 mN/m. Die Laserbearbeitung wurde mit konstanter Leistung, Frequenz und Geschwindigkeit durchgeführt. Es wurden nacheinander der Bearbeitungsabstand und die Fokusslage verändert. Bei höheren Linienabständen (80-60 μm) ist im Vergleich zu niedrigeren Abständen (40-20 μm) eine niedrigere Oberflächenspannungswert gemessen worden. Über die Laserparameter und die Rauheit der Oberfläche kann die Benetzbarkeit ggü. verschiedenen Medien beeinflusst werden, was letztlich Einfluss auf die Korrosionsanfälligkeit der gefertigten Produkte hat.

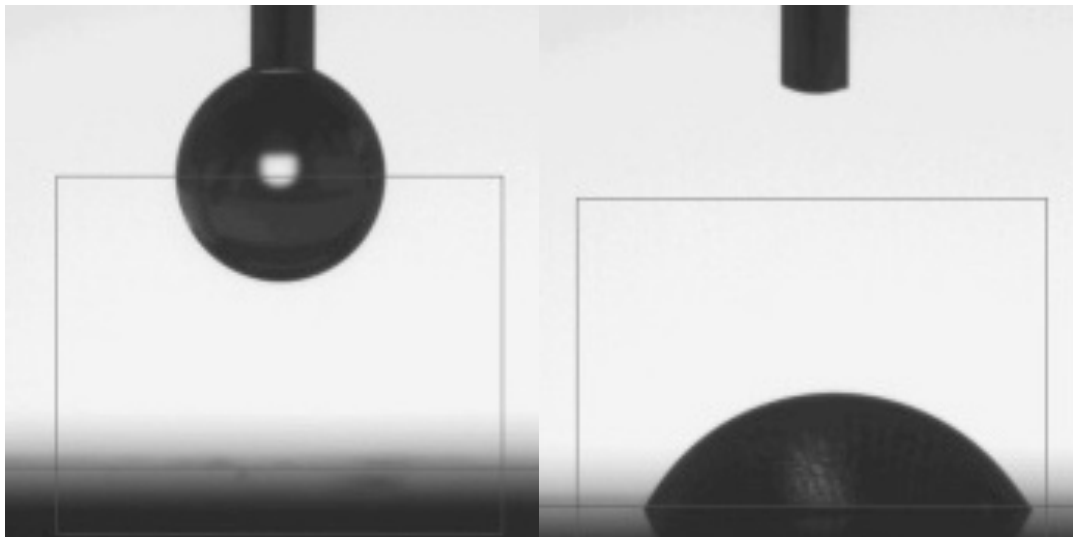


Abbildung 8: Messung der Oberflächenspannung

S_AP 3 – Anwendungsnahe Materialcharakterisierung - Untersuchungen, Definition und Bestimmung relevanter Kenngrößen

Ermittlung von Standzeiten der Schichtsysteme: Laser-basierte vs. herkömmliche Fertigung

Über die Standzeiten der unterschiedlichen Beschichtungssysteme ist bislang noch keine differenzierte Aussage möglich. Die Ergebnisse der nachfolgenden Versuche deuten jedoch daraufhin, dass laser-markierte Oberflächen gegenüber herkömmlichen Beschichtungen mindestens ebenso gute Eigenschaften im Hinblick auf Langlebigkeit zeigen. Teilweise wird erkennbar, dass die Eigenschaften von laser-markierten Oberflächen Vorteile gegenüber herkömmlichen Oberflächen zeigen.

Korrosionsuntersuchungen

Die im Versuchsaufbau markierten Zifferblätter wurden unterschiedlichen Korrosionstests unterzogen.

Zum einen wurde ein Testblatt aus Neusilber für zwei Stunden einer mit Salz angereicherten Wasserlösung ausgesetzt. Danach wurde das Zifferblatt 12 Stunden an normaler Raumluft getrocknet und anschließend gereinigt. Im Anschluss wurde das Zifferblatt einer optischen Analyse unterzogen.

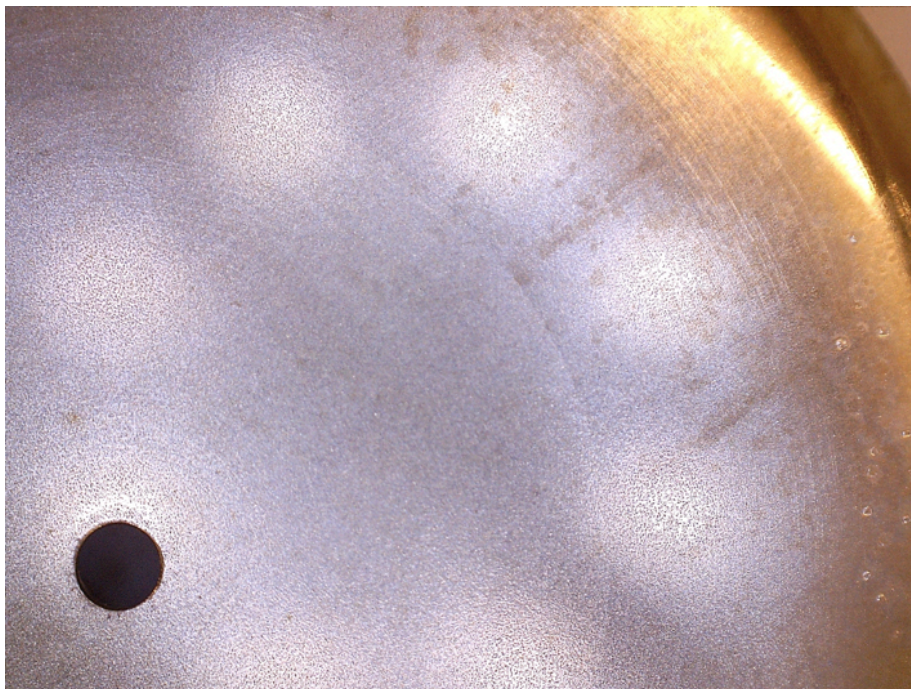


Abbildung 9: Korrosion durch Salzwasser

Das Zifferblatt zeigt in beiden Bereichen, sowohl dem angelassenen Bereich als auch dem unbearbeiteten Bereich, deutlichen Korrosionsspuren (bräunliche Flecken). Allerdings lässt sich feststellen, dass im Bereich der Markierung deutlich weniger Korrosion stattgefunden hat und die Oberfläche weniger stark durch die Salzlösung angegriffen wurde.

Zum anderen wurde ein markiertes Testzifferblatt für zwei Stunden in eine mit Regenwasser gefüllte Schale getaucht und anschließend, analog zum Vorversuch, für 12 Stunden in herkömmlicher Raumluft getrocknet und zum Abschluss gereinigt.

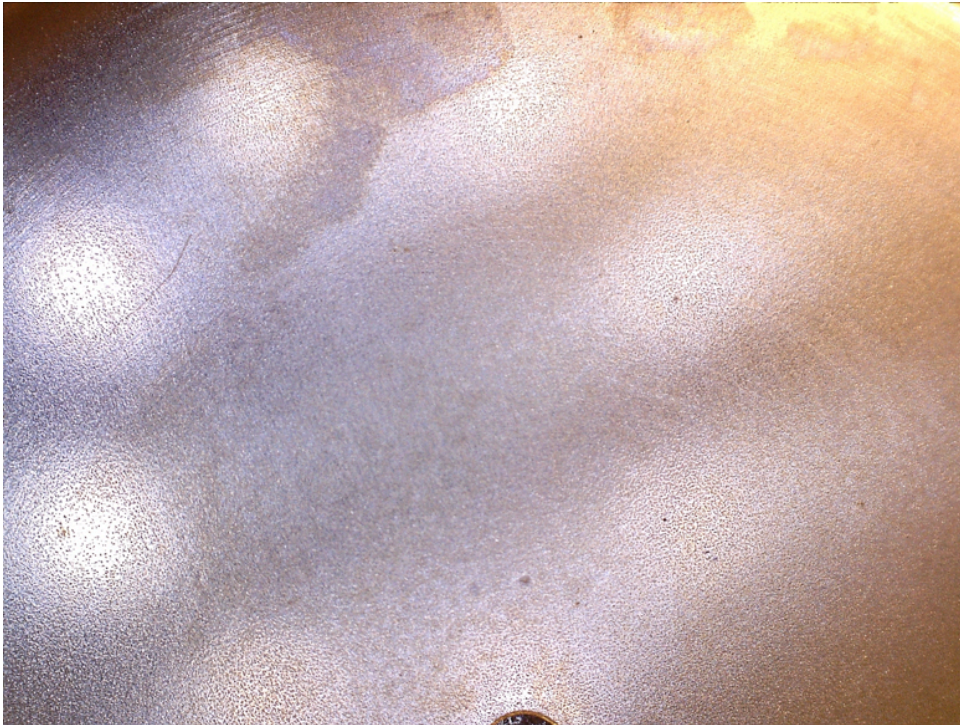


Abbildung 10: Korrosion durch Regenwasser

Die optische Begutachtung des Testblatts zeigte, dass auch in beiden Bereichen das Zifferblatt angelauten ist. Allerdings sind wie beim Salzwassertest die Auswirkungen auf den nicht markierten Bereich deutlich ausgeprägter. Markante Korrosionserscheinungen konnten lediglich auf der nicht markierten Oberfläche identifiziert werden.

Die Ergebnisse beider Korrosionstests legen nahe, dass das Lasermarkieren von Neusilberoberflächen eine Schutzwirkung in Bezug auf Korrosion herbeiführt und die Auswirkungen korrosiver Umgebungen deutlich reduzieren kann.

Freibewitterung

Aktuell laufen Langzeittests zur Bewertung der photooxidativen Alterung und der Wirkung von schwefelsaurem Regen auf unterschiedliche Schichtsysteme.

Mechanische Eigenschaften

Es wurden „Tesa“ Abzugstests und Bleistiftscratchtests durchgeführt, die keine besondere Wirkung auf den lasergenerierten Schichten zeigten.

T_AP 3 – Spezielle Kennwertermittlung der Vorversuchsprobensätze - Untersuchungen, Bestimmung, Definition von Parametern, Übertragen von Parametern auf nachfolgende Versuche

Untersuchung der Ränder von gefrästen Strukturen nach der Laserbehandlung

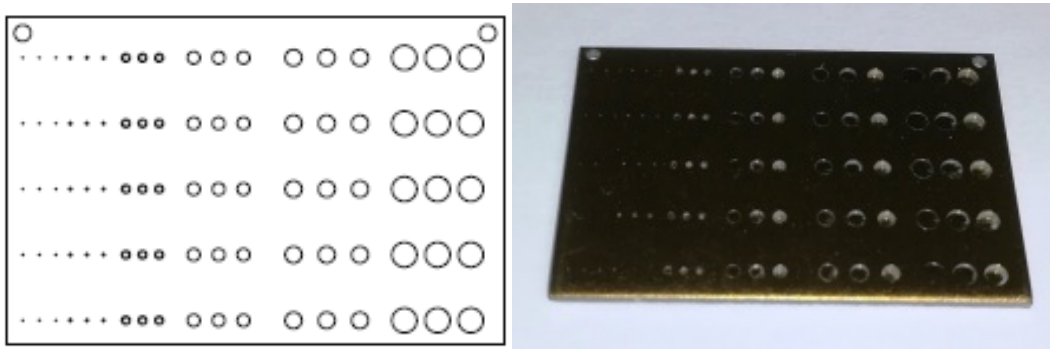


Abbildung 11: Zeichnung/Original einer Fräsprobe mit variiertem Durchmesser ($d=100,200,500,750,1000,1500\mu\text{m}$), und variiertes Frästiefe ($t=50,200,500\mu\text{m}$)

Es wurde festgestellt, dass sich mit zunehmender Tiefe der Löcher vermehrt erstarre oder kondensierte Partikel zeigen. Das liegt daran dass mit steigender Tiefe die verdampften Materialbestandteile von der Absaugung nicht mehr abgesaugt werden.

Vereinzelt treten am Rand der Löcher „Keyholes“ auf. Das sind Löcher die sich bilden wenn sich der Dampf in der Schmelze einer einzelnen Laserkapillare ausdehnt und die Schmelze dann erstarrt.

Allgemein zeigt sich eine mittlere bis gute Kantenqualität, vereinzelt sind jedoch auch schlechte bzw. unbrauchbare Ergebnisse zu erwarten.

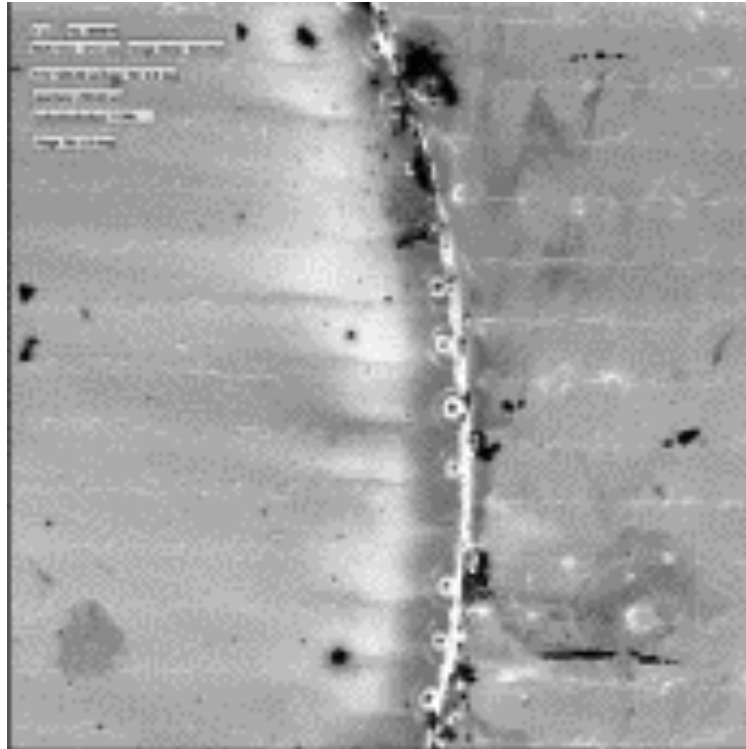


Abbildung 12: Löcher verursacht durch „Laserkeyholes“ (FIB MICRION 9100)

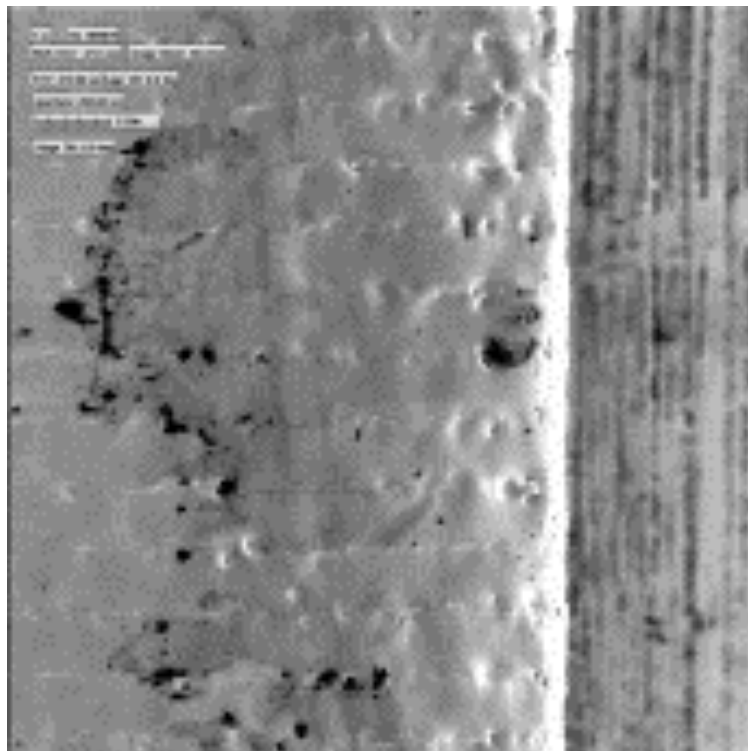


Abbildung 13: Beispiel für einen qualitativ relativ guten Randbereich, leichte Inhomogenität im Bereich der Laserspuren in lateraler Richtung auf der Substratoberfläche (FIB MICRION 9100)

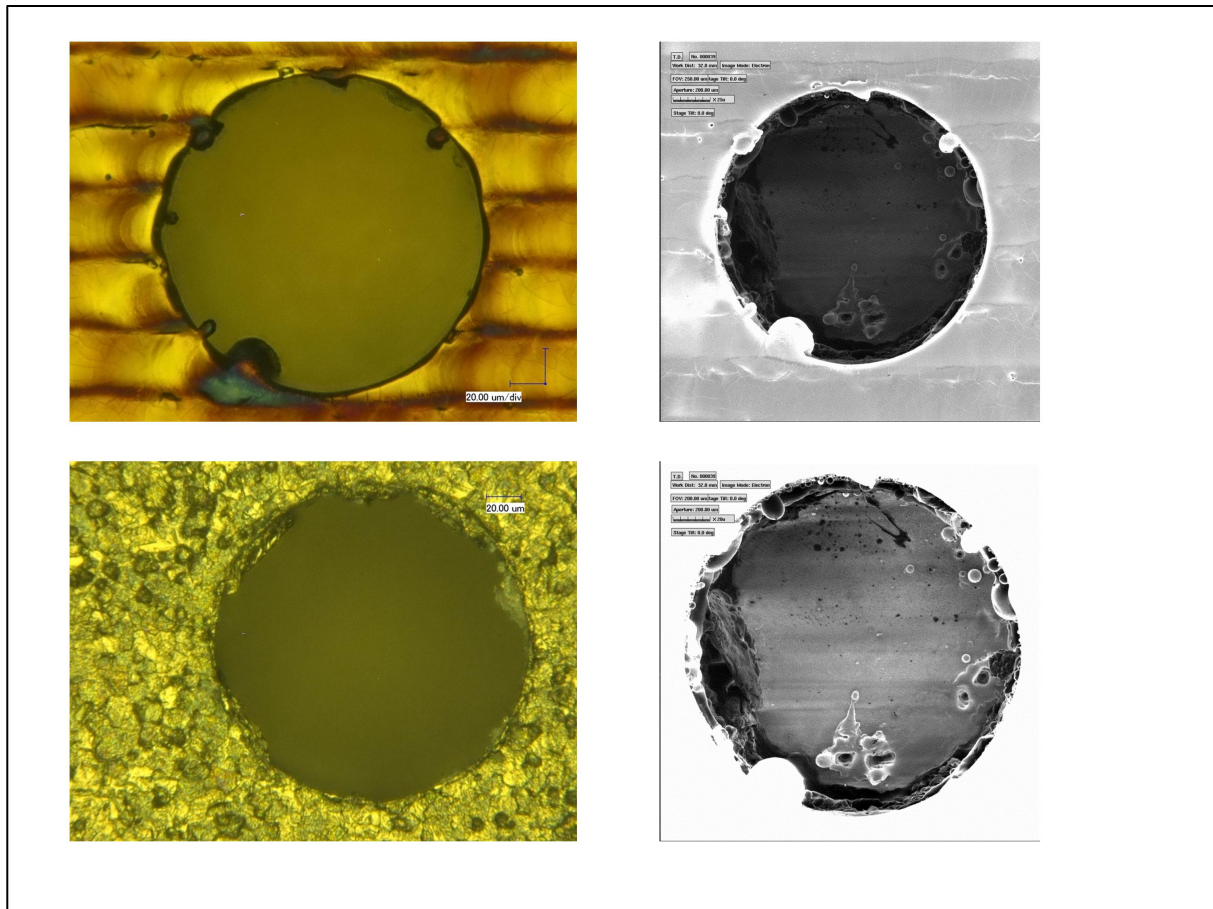


Abbildung 14: Beispiel für eine vergleichende Betrachtung für mit dem Laser un-/ bzw. bearbeitet (l.o. bearbeitet, l.u.unbearbeitet (Digitalmikroskop VHX 600), rechts betrachtet mit Ionenstrahlmikroskop – Schmelzkugeln und Rückstände, gute Kantenqualität)

Raman-Spektroskopie (Modifikationen Rutil, Anatas, Brookit am Beispiel von Titanoxid)

Die Auswertung der Raman Spektren zeigt im Vergleich zu ebenfalls gemessenen gesputterten TiO_x Schichten, welche nahezu in der Modifikation Anatas vorliegen, dass die gelaserten Schichten aus einer Rutil/Anatas Mischung vorliegen. Da Rutil die stabilste Komponente des Titanoxid ist und über die Zeit die anderen Modifikationen wieder in Rutil übergehen können erste Annahmen zur hohen Beständigkeit und Farbbrillanz (Höchster Brechungsindex bei Rutil) bestätigt werden. Anhand von Vergleichsproben in Form einer reaktiv gesputterten (TiO₂ 170nm), einer geheizten (1 h bei 400°C/500°C) und einer gelaserten (Power: 10,5W, v= 100mm/s, F=150kHz) konnten die Unterschied bzw. Vor- und Nachteile für bestimmte Modifikationen festgestellt werden.

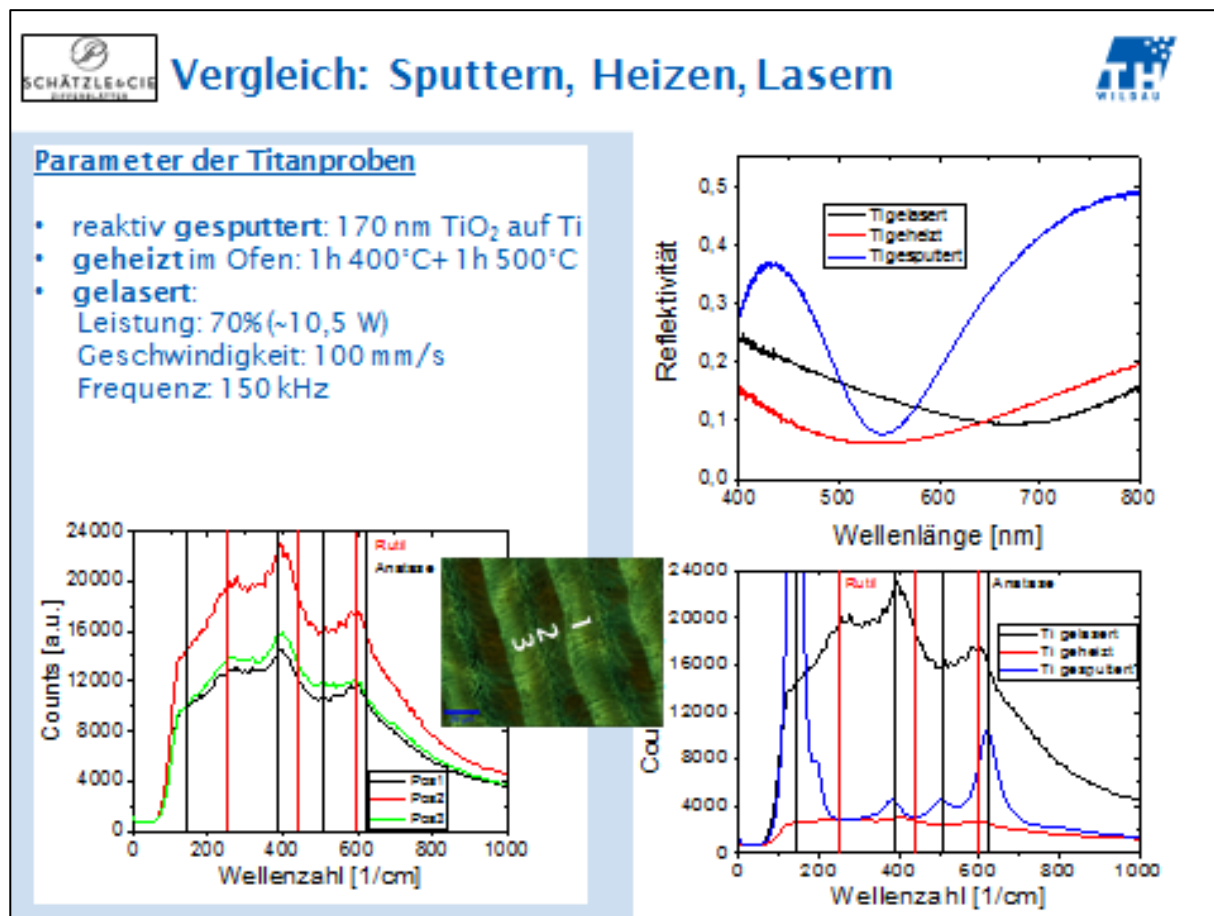


Abbildung 15: Vergleich unterschiedlicher Titanoxidmodifikationen, die aufgrund unterschiedlicher Herstellungsprozesse entstehen.

Anhand der oberen Abbildung ist zu sehen, dass sich 1. (oben rechts) die Reflektionsspektren von den unterschiedlichen Proben sehr unterscheiden. Die Untersuchung der gelaserten Titanprobe, unten links, zeigt einen hohen Rutil Anteil. Im Vergleich zu den anderen beiden Titanoxidproben, unten links, wird deutlich das andere Herstellungsverfahren, also Heizen und Sputtern, nicht oder nur wenig Rutil, aber deutlich mehr Anatas bilden. Damit kann die Aussage getroffen werden, dass das Laserverfahren hervorragend dazu geeignet ist, stabile Rutilsschichten zu erzeugen.

Es wurde weiterhin auch die Oxidbildung bei Neusilber untersucht. Es sind keine Oxidmodifikationen bekannt, deshalb wurde nur das reine Vorkommen der Oxide der bekannten Inhaltsstoffe, bei unterschiedlichen Prozessbedingungen, untersucht. Dabei wurde Kupfer-,Zink und Nickeloxid festgestellt.



Vergleich: unterschiedliche Materialien

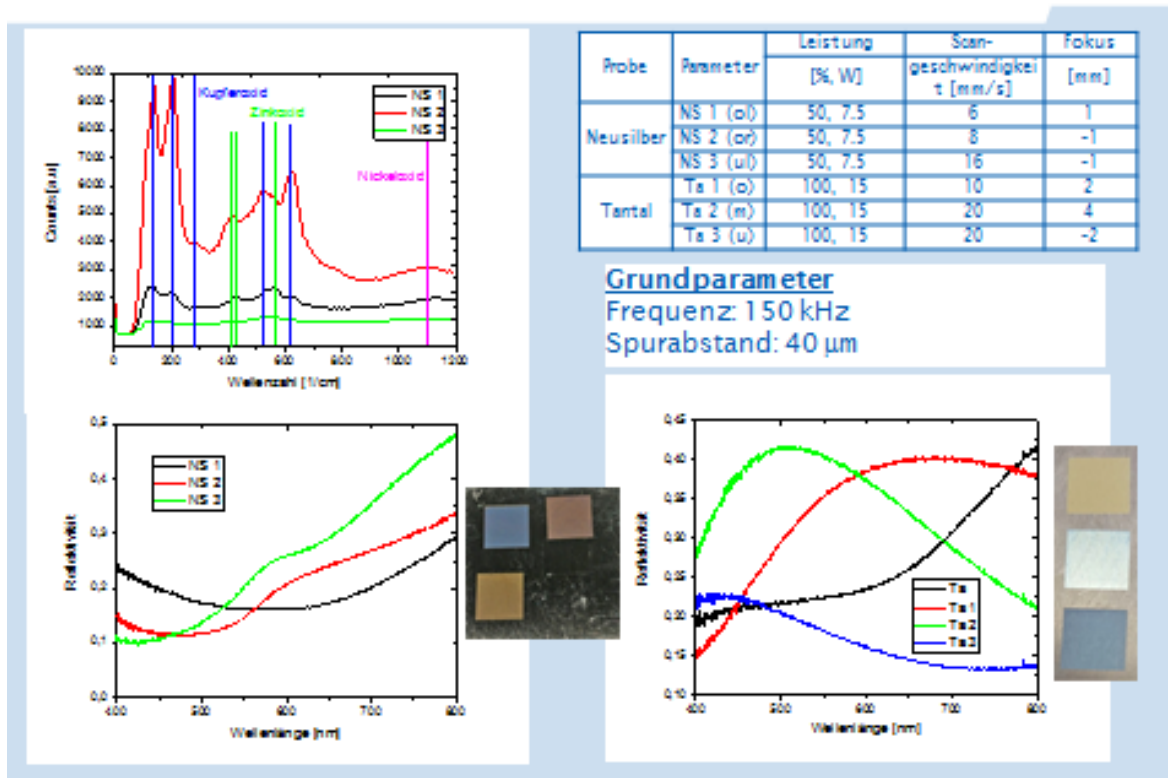


Abbildung 16: Untersuchung der Änderungen des Reflexionsverhalten und der Oxidbildung aufgrund unterschiedlicher Laserprozessparameter bei Neusilber und Tantal

Wirkung von Gebrauchsflüssigkeiten

Um die Wirkung von Haushaltschemikalien auf den gelaserten Oxidschichten zu testen, wurden gelaserte Neusilber- und Titanoxidschichten den Mitteln Backofenspray, Kleberentferner, Waschmittel, Geschirrspülsalz, und verschiedenen Säuren (CH₃COOH, HNO₃, HCl, H₂SO₄, C₆H₈O₇ und Basen (KOH). Die Konzentrationen lagen bei jeweils 10% bei einer Einwirkdauer von einer Stunde.

Es wurden für die Tests eine Reihe von identischen Probenflächen (5x5mm), mit den gleichen Parametern gefertigt, benutzt.



Titan		Blau	Rot	Gelb	Blank
		v=80	v=80	v=110	v=320
		ss=-20	ss=10	ss=20	ss=-30
Neusilber		Blau	Grün	Braun	Weiß
		v= 6 mm/s	v= 1 mm/s	v= 11 mm/s	v= 6 mm/s
		ss= -30	ss= -10	ss= -30	ss= -40

Abbildung 17: : Laserparameter

Ergebnisse:

Das Waschmittel beeinflusste die TiO Schicht und die Rauheit wurde herabgesetzt. Der Kontaktwinkel der Probe war sehr klein und die Oberfläche wird sehr hydrophil.

Im Fall der anderen Haushaltsmittel wurde ebenfalls eine Senkung beobachtet, doch bei weitem nicht so extrem wie im Fall des Waschmittels.

Farbe	Ohne Chemikalien	Speziessalz Geschirrspüler	Ohne Chemikalien	Backofenspray	Klebereste Entferner	Waschmittel
Blau	83,2	66,34	70,52	32,8	35,12	-
Rot	87,86	69,76	69,02	20,88	27,86	-
Blank	84,2	45,02	78,48	-	23,22	-
Gelb	86,68	70,8	85,72	32,42	21,14	-

Abbildung 18: Dokumentierte Veränderung des Kontaktwinkels bzw. der Oberflächenspannung



Abbildung 19: Kontaktwinkelmessung einer Titanprobe nach Verwendung von Waschmittel.

Im Falle von Neusilber kam es bei visueller Betrachtung der behandelten Proben zu folgenden Ergebnissen:

Ohne Chemikalien	Backofen-spray	Kleberentferner	Waschmittel
			
Bemerkungen	Die Farben sind heller	Die Farben sind heller	Farbänderung : Blau → Grau mit Orangen Reflexen Grün → Lila Braun → Silber Blank → Grau

Abbildung 20: Wirkung von Haushaltsmitteln auf behandelte Proben, am Beispiel von Neusilberproben.

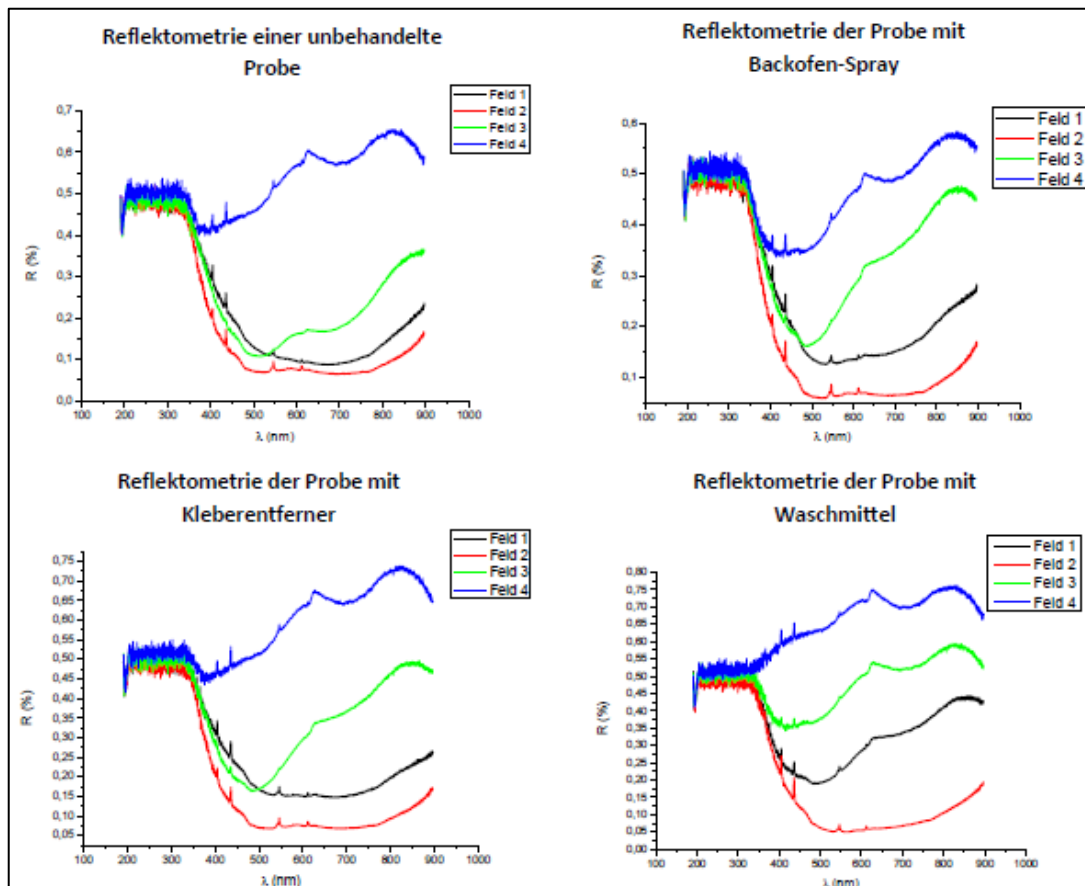


Abbildung 21: Wirkung von Haushaltsmitteln auf behandelte Proben.

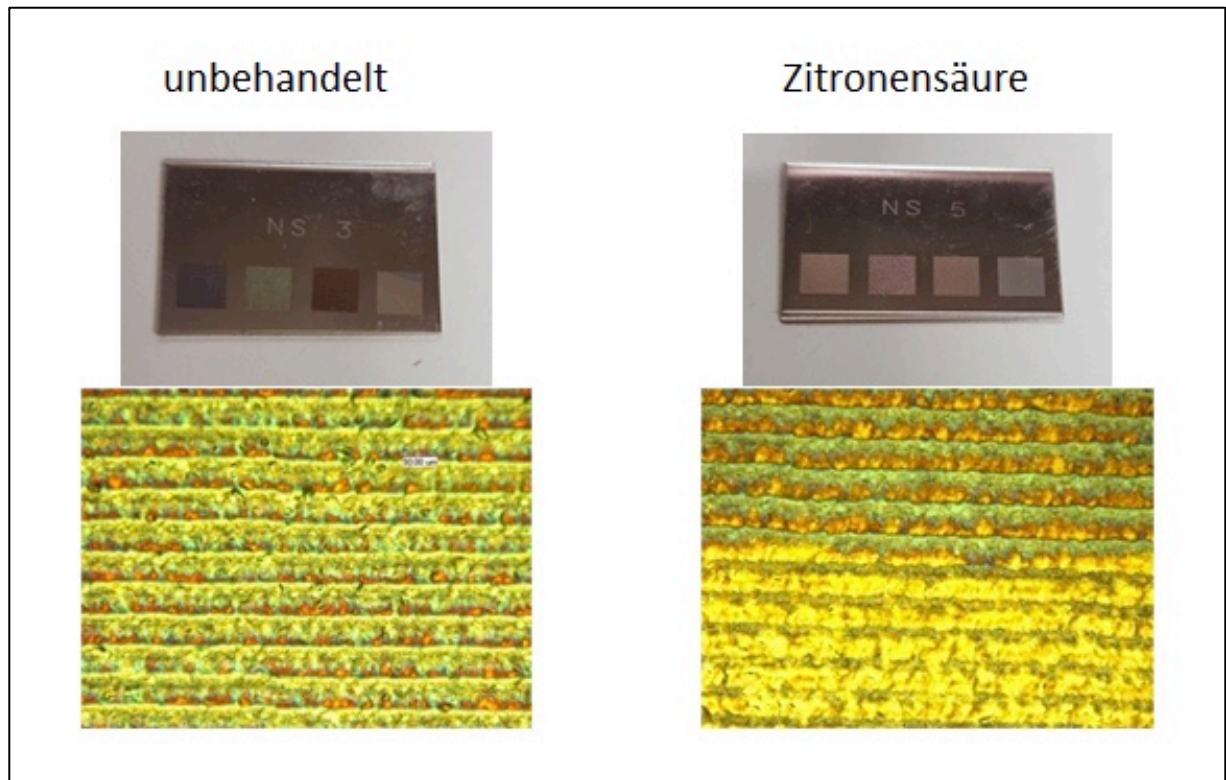


Abbildung 22: Wirkung von Zitronensäure am Beispiel einer Neusilberprobe

Abbildung 22 zeigt den Vergleich einer mit Zitronensäure behandelten Neusilberprobe und einer unbehandelten Probe. Die behandelten Bereiche zeigen eine deutliche optische Aufhellung als Ergebnis der Säureeinwirkung.

Klimatests: UV Beständigkeit

Es wurden drei gelaserte Proben aus Edelstahl (P50%, SG10mm/s, Fokus-10 μ m, F150Khz, Lla40 μ m), Neusilber (P50%, SG120mm/s, Fokus-30 μ , F150Khz, Lla40 μ m), und Titan (P50%, SG180mm/s, Fokus-10 μ , F150Khz, Lla40 μ m), für 13 Tage in einer Klimakammer bei ca. 55°Celsius und 60% Luftfeuchte mit einer intensiven UV Lampe, im Abstand ~15cm bestrahlt. Die Lampe hat eine Hauptwellenlänge bei 365 nm und eine Leistung von 400 Watt. Die spektrale UVA Emission der Lampe beträgt 1200 mW/m .

Die Abbildung 23 zeigt die Spektren (diffuse Reflexion) der drei Proben zu unterschiedlichen

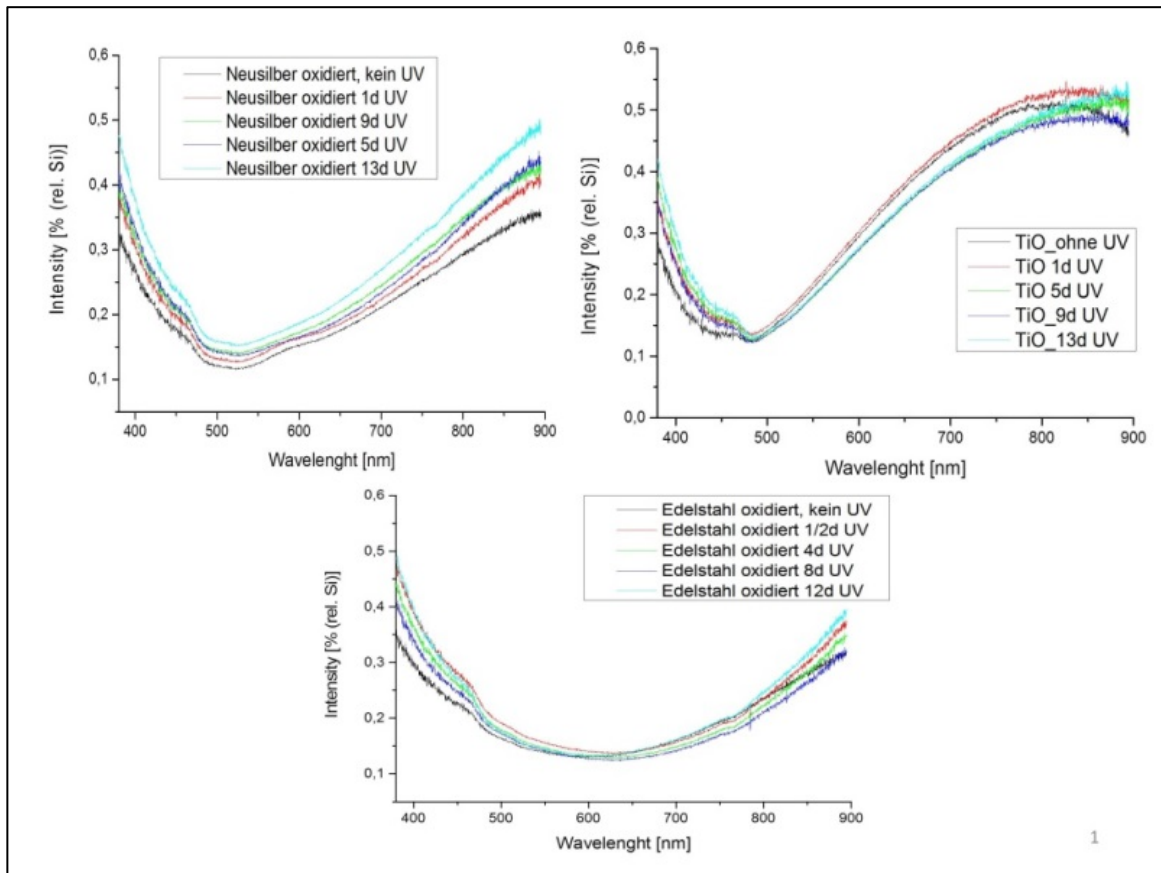


Abbildung 23: Reflexionspektren der lasergenerierten Passivierungsschichten

Zeiten während der UV Bestrahlung.

Es ist zu erkennen, dass die Reflexionsintensität über den gesamten Wellenlängenbereich zunimmt. Im UV nahem und infrarot nahem Gebiet ist die Änderung größer als im visuellen Spektrum. Die Änderungen im visuellen Bereich reichen nicht aus, um eine sichtbare Änderung im Vergleich zu einer unbehandelten Probe zu erreichen. Der Anstieg der Reflektion bzw. die Abnahme der Absorption ist in der Einlagerung von in erster Linie sauerstoffhaltigen Gruppen, wie Hydroxyl (-OH), Carbonyl (-CO) und Carboxyl (-COOH), in die obersten Moleküllagen eingebunden, abhängig. Dieser Sachverhalt wird auch sichtbar bei der Verwendung von Testtinten (38mN/m), die zeigen dass die entsprechende Flüssigkeit bei den bestrahlten Proben etwas besser verteilt wird.



Abbildung 24: Analyse auf der Basis von Testtinten.

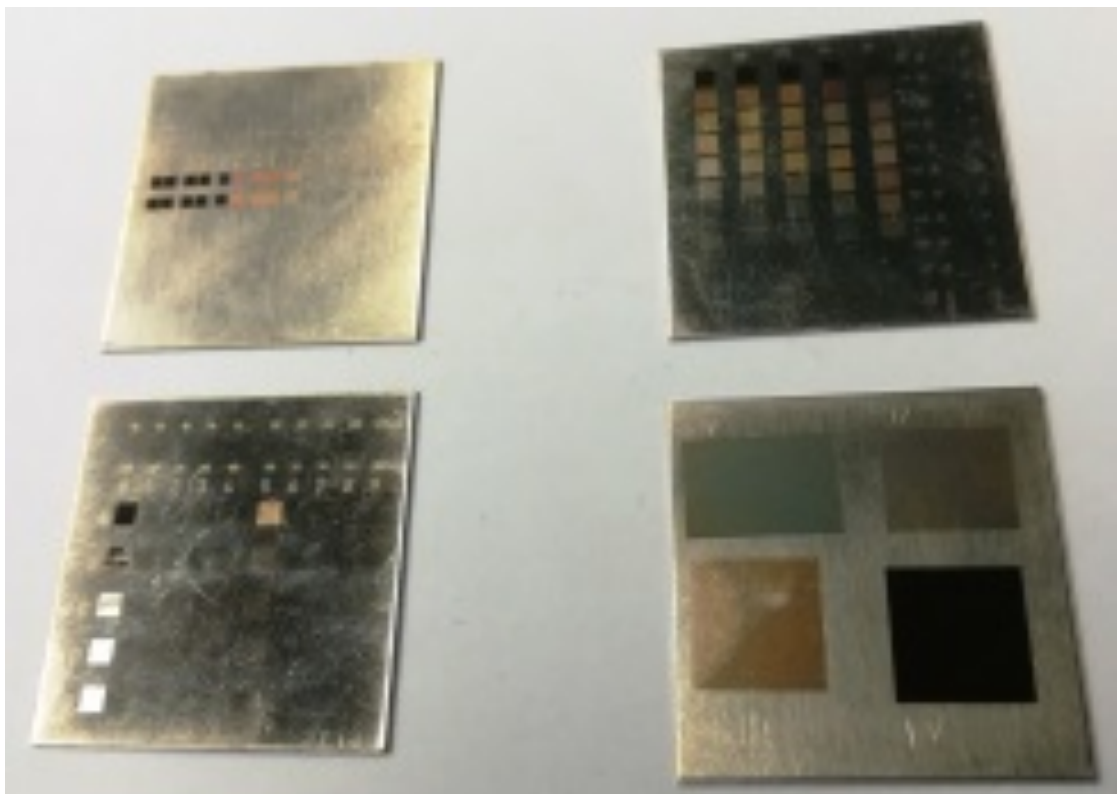


Abbildung 25: Probensatz Neusilber



Abbildung 26: Probensatz Titan 1



Abbildung 27: Probensatz Titan 2

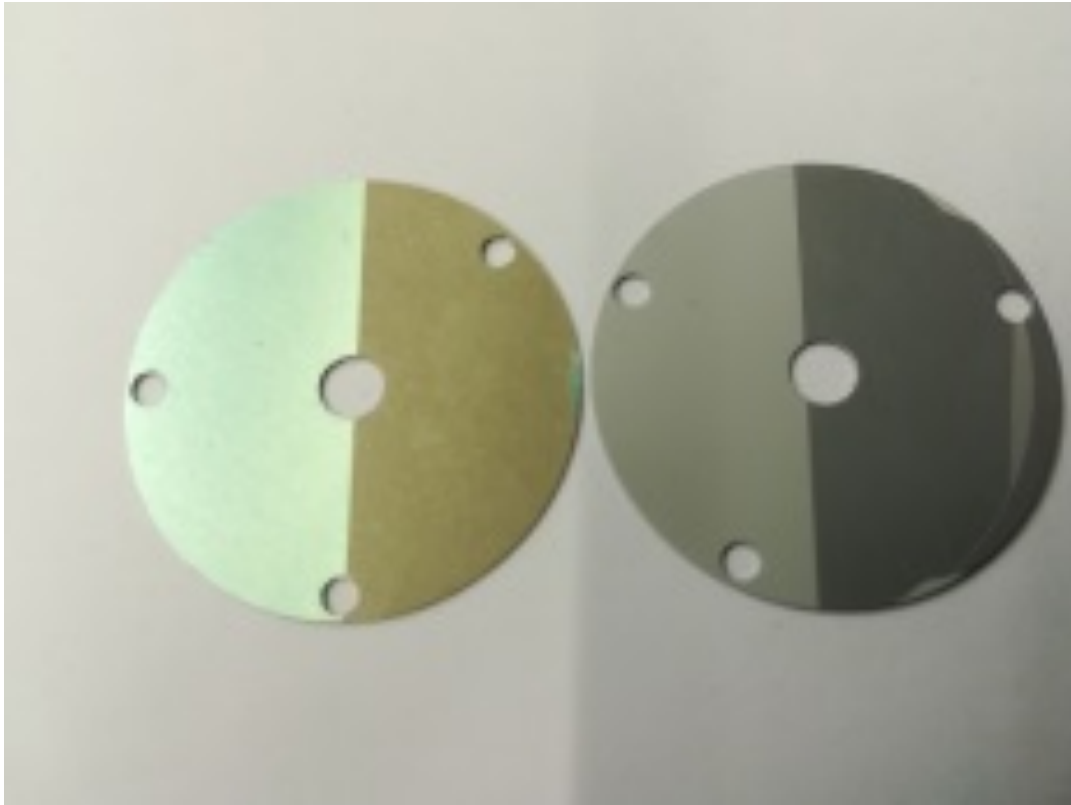


Abbildung 28: Tests zur Bearbeitung von Aluminium-Zifferblättern

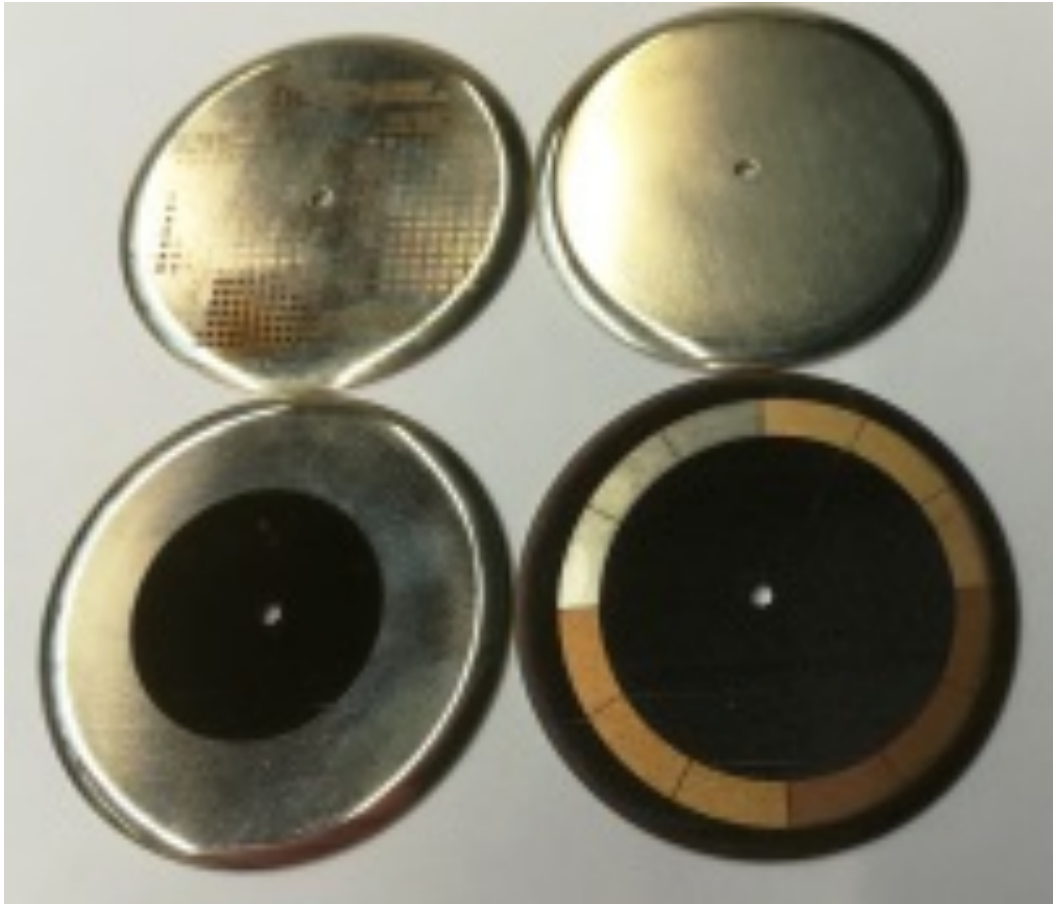


Abbildung 29: Versuchsreihe auf poliertem Neusilber (Ergebnis: schwarze und bronzartige Färbung)



Abbildung 30: Test lasermodifiziertes Schwarznickel Zifferblatt (Ergebnis: goldfarbenes Zifferblatt)

Phase 2 – Detailkonzeption, Systemplanung, Entwicklung einer neuen Beschichtungstechnologie, Durchführung der Tests an Probekörpern

T_AP 4 – Spezifizierte Bearbeitungsreihe mit vordefinierten anwendungsnahen Parameterbereichen

Im Rahmen dieses Arbeitspakets des Forschungsprojekts wurden Laseroxidationen mit erweiterten Verfahrens- Umgebungs- und Materialparametern an realen Probensystemen und praxisnahen Bauteilen durchgeführt. Hierbei kamen auch gestrahlte Proben zum Einsatz.

Es erfolgte die mehrfach gelaserte Fertigung von Probensätzen, Diagnostik, Charakterisierung der hergestellten Schichtsysteme sowie die Farbmessung auf Basis der direkten und diffusen Reflektion.

Abbildung 31 zeigt die Farbwertmessungen von diversen Probezifferblättern

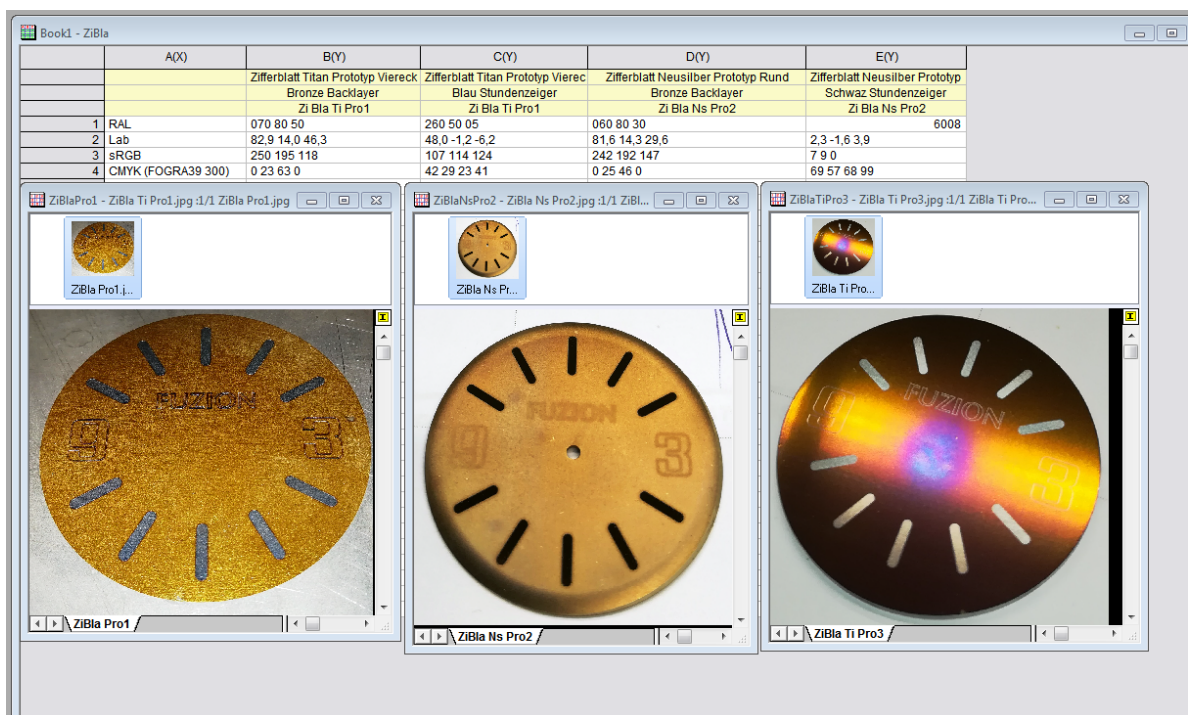


Abbildung 31: Vermessung von Farbwerten von Probezifferblätter, durchgeführt mit dem „Colorcatch Nano“, v.l.n.r. Probe 1– Probe 2– Probe 3

Reflektometrie, Ellipsometrie – Ermittlung optischer Konstanten

Bei der Entstehung von Anlassfarben kann die Oxidationsschichtdicke aufgrund der Farbe bzw. ihrer Komplementärfarbe ($d = \lambda/4$, hierbei ist das λ bezogen auf die Komplementärfarbe) ermittelt werden.

Das heißt für die Schichtdickenermittlung einer blauen Schicht (deren Komplementärfarbe gelb ist) gilt: $\lambda \sim 580 \text{ nm}$ und Berechnung von d ist 145 nm .

S_AP 4 - Charakterisierung der Laser-prozessierten Schichten

Bei den Titanoxidschichten wurden die chemische Resistenz, die Haftung und die Kratzfestigkeit untersucht.

Es wurden erweiterte Klimatests mit unterschiedlichen Probesätzen (Titan, Neusilber, Edelstahl, Tantal) durchgeführt. Die Testparameter sind in der unten stehenden Abbildung dargestellt. Abbildung 32 zeigt die für die Tests genutzte Klimakammer. Einen Überblick über die Testergebnisse ist in Abbildung 33 dargestellt.

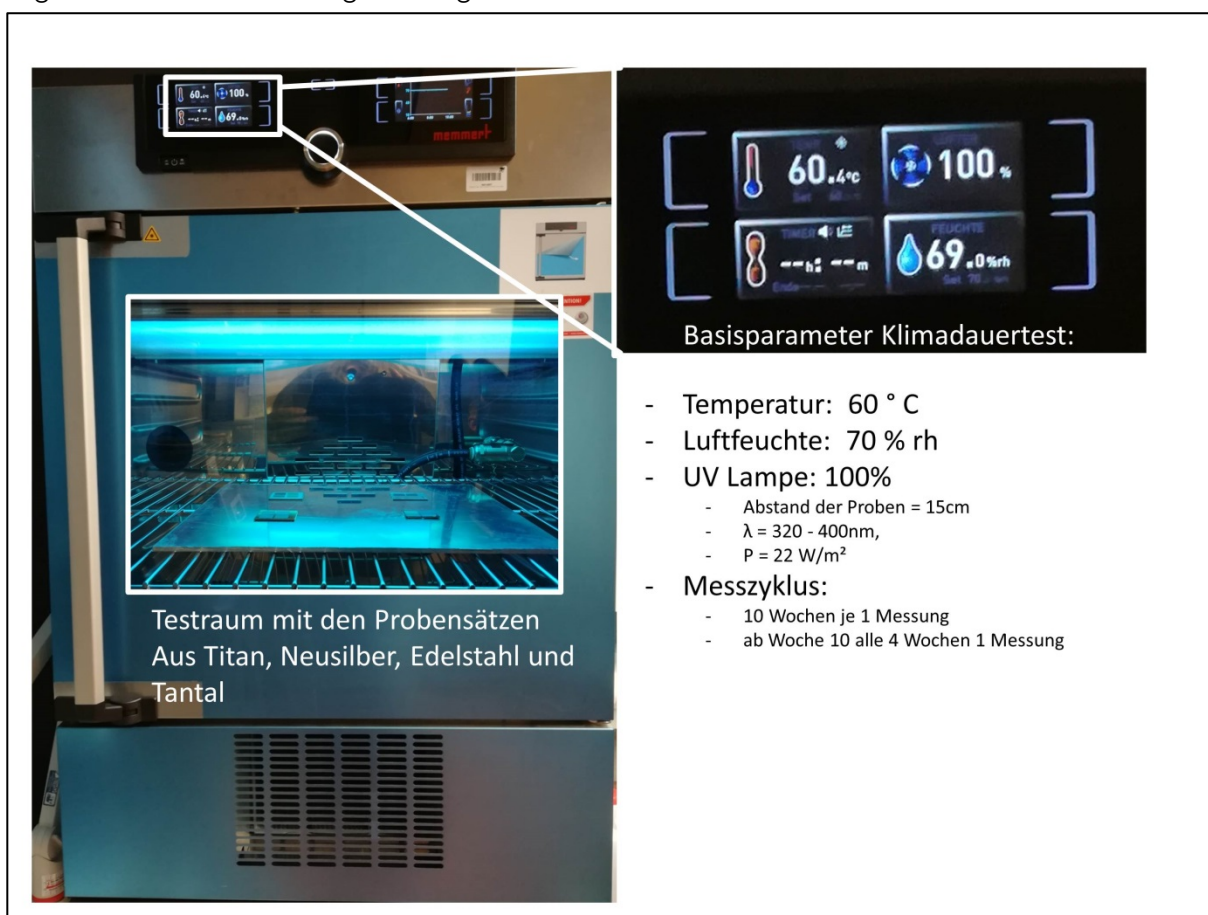


Abbildung 32: Klimadauertest an 4 Materialien mit 4 unterschiedlichen Parametersätzen, in einem Klimaschrank "Memmert 110L"

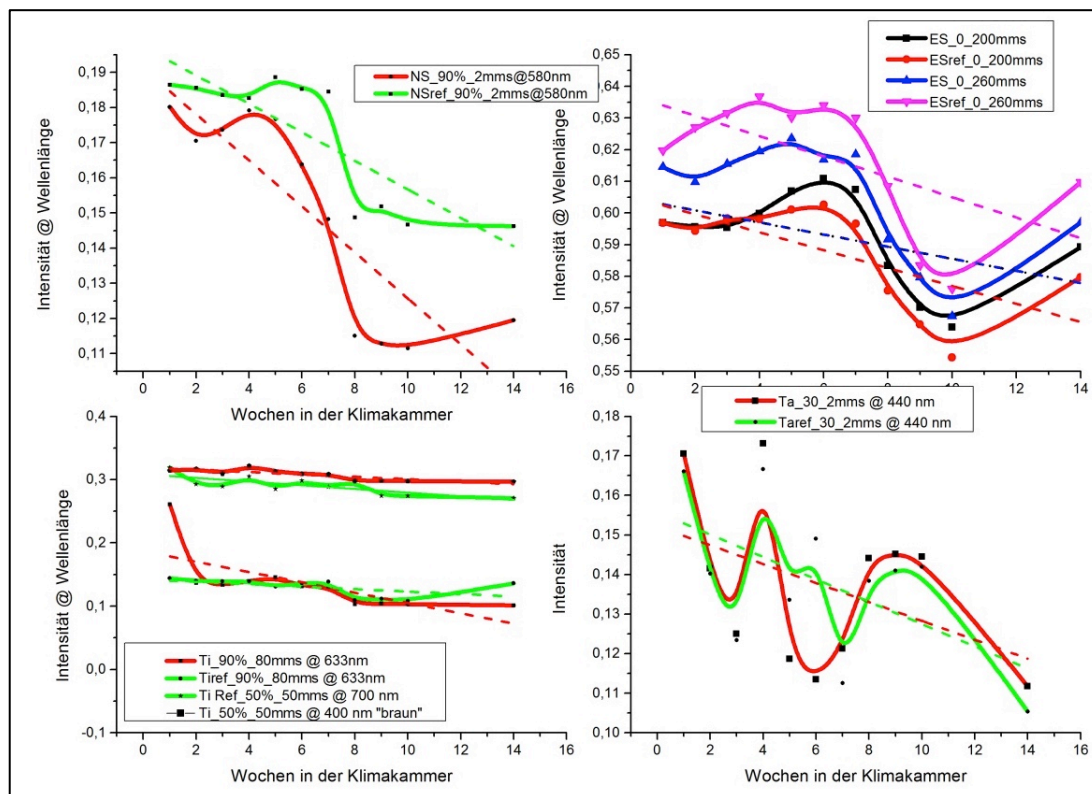


Abbildung 33: Vergleich der Wirkung eines Dauerklimatestes auf die Veränderung des Reflexionsspektrums bei einer bestimmten Wellenlänge (o.l.oxidiertes Neusilber, o.r. oxidiertes Edelmetall, u.l. Titanoxid, u.r. Tantaloxid).

Die Klimatests über mehrere Wochen (bisher 17 Wochen) sollen zeigen, wie sich die unterschiedlichen Materialien bei einem klimatischen Dauertest verhalten.

Dabei wurden die in Abbildung 31 gezeigten Probenkörpern entsprechend laserbehandelt und mittels der in Abbildung 32 gezeigten Klimaparameter in einem Klimaschrank (Memmert ICH-L 110) dauerhaft extremen Einflüssen ausgesetzt.

Dabei greift das Gerät auf eine digital geregelte, aktive Be- und Entfeuchtung von 10 bis 80 % rh in einem Temperaturbereich von - 10 °C bis + 60 °C zurück. Zusätzlich kann nach der Richtlinie: ICH Guidelines Q1B, Option 2 die Photostabilität geprüft werden. Als Lichtquelle dienen Fluoreszenzlampen mit kaltweißem Licht (Tageslicht: Lichtfarbe 865, 6.500 K) sowie UV-Strahlung im Spektralbereich 320 - 400 nm. Tageslicht und UV-Licht entsprechen Normlicht D65. Damit können in einem weiten Rahmen umfangreiche Langzeitstabilitätstests durchgeführt werden.

Aus den Messungen der ersten Woche wird relativ schnell ersichtlich, dass sich die lasergenerierten Schichten verändern. In welchem Maß und mit welcher Intensität das geschieht lässt sich bisher nur schwer abschätzen. Anhand der für jede Messreihe eingefärbten „Degradationslinie“ kann man ablesen wie schnell eine Schicht sich verändert oder eben auch stabil bleibt. Da es für diese Art von Oxidschichten keinerlei Literaturwerte gibt, bleibt nur ein Vergleich der Probenätze untereinander bzw. vergleichend mit

allgemeinen Erkenntnissen und nicht in der Kammer aufbewahrten Art- und prozessgleich hergestellten Referenzproben.

Im allgemeine gelten Metalloxidschichten als chemisch sehr stabil, was sich anhand der gezeigten Proben weitestgehend bestätigt. Die zumeist in grün gehaltenen Referenzproben/Graphen zeigen im allgemeinen Vergleich ein weniger starkes Absinken über die Zeit. Die in der Klimakammer aufbewahrten Proben haben eine stärkeren Abfall. Weiterhin muss zwischen den einzelnen Metalloxidarten unterschieden werden. Die Probensätze aus Titan und Edelstahl scheinen einen ggü. Umwelteinflüssen stabileren Eindruck zu besitzen. Neusilberoxid mit seinem recht hohen Kupferanteil dagegen scheint relativ schnell, sich unabhängig von der Klimakammerbehandlung, zu verändern. Da Kupfer bekannter Weise in der Umwelt relativ schnell eine Oxidschicht bildet, ist der beobachtete Effekt als nachvollziehbar zu betrachten.

Untersuchen der Farbstabilität, Lichtechtheit, Winkelabhängigkeit der gefertigten Schichten sowie Ableiten der Verfahreseigenheiten: Wenn kein weiterer Einfluss auf die Qualität (Farbstabilität, Lichtechtheit) der gelaserten und oxidierten Proben aus Titan, Edelstahl usw. erkennbar ist, dann ist ein weiterer Schutz der Oberfläche nicht zwingend erforderlich

Ermittlung von Prozessparameterfenster: Die in Abbildung 31 dargestellten Proben wurden in vier Feldern gefertigt. Dabei wurde bei allen Proben entsprechend ihrem Reaktionsverhalten die eingebrachte emittierende Laserleistung und Laser Frequenz konstant gehalten. Eine Variation der Leistung auf der Probenoberfläche, wurde durch Veränderung der Scan- oder Verfahrgeschwindigkeit erreicht. Eine Bearbeitung von Titan und Edelstahl erfolgt bei relativ schnellen Geschwindigkeiten zwischen 20 und 220 mm/s, von Neusilber und Tantal zwischen 2 und 20 mm/s Verfahrenweg pro Zeiteinheit. Auftretende Problembereiche wurden identifiziert und beseitigt.

Untersuchung der biologischen Eigenschaften der laserbasierten Beschichtung

Um auch Aussagen über einen biologischen Einfluss der laseroxidierten Proben auf Mikroorganismen zu erhalten, wurde mit einer Reihe von Proben ein sogenannter Hemmhofstest durchgeführt. Zwar haben diese Tests keinen direkten Bezug zu den gewünschten Eigenschaften von Zifferblättern, allerdings können die Erkenntnisse auf andere Uhrenkomponenten übertragen werden, die in direktem Kontakt mit dem Körper stehen und externen Einflüssen ausgesetzt sind.

Dabei wurden die Proben in unterschiedlicher Konstellation auf ein mit Escherichia coli Bakterien beimpftes TSA-Nährmedium in Petrischalen (TSA Ready Plate; Merck KGaA, Darmstadt, Deutschland) gegeben und für 20 Stunden unter konstanten 37°C im Brutschrank gehalten.

Der verwendete Bakterienstamm K12 (Aug. Hedinger GmbH & Co. KG, Stuttgart, Deutschland) gehört zu den nicht gesundheitsgefährlichen Bakterien. Dieser wurde durch Übertragung vom Schrägagar mittels sterilem Zahnstocher in 100 ml LB-Nährmedium (Lennox; Merck KGaA, Darmstadt, Deutschland) für 30 Stunden bei Raumtemperatur und ständigem Rühren kultiviert. Anschließend wurde 200 µl der Kultur neben einer Bunsenbrennerflamme mittels Drigalskispatel auf die Nährmedienplatten gleichmäßig ausgestrichen.

Als Testproben wurden die Materialien Titan, Aluminium, Edelstahl, Tantal, Zink, Neusilber und Kupfer verwendet. Diese wurden vor der Laserbearbeitung mittels Aceton/dest. Wasser/Isopropanol /dest. Wasser gereinigt und in einem Trockenofen bei 60°C für zwei Stunden getrocknet.

Nach diesen Vorbereitungen wurden die Proben mit den in Abbildung 34 gezeigten Laserparametern behandelt.

Name	Probengröße	Feldgröße	Experiment	Laserparameter				
				Leistung	Geschwindigkeit	Frequenz	Spot	Spurabstand
Aluminium	5x5mm	5x5	abk./Hemmhof	50	200	50	0	0,04
Tantal	5x5mm	5x5	abk./Hemmhof	100	20	150	-20	0,04
Edelstahl	5x5mm	5x5	abk./Hemmhof	50	80	150	0	0,04
Zink	5x5mm	5x5	abk./Hemmhof	70	12	150	0	0,04
Neusilber	5x5mm	5x5	abk./Hemmhof	80	10	120	0	0,04
Kupfer	5x5mm	5x5	abk./Hemmhof	50	26	50	0	0,04
Titan	5x5mm	5x5	abk./Hemmhof	60	90	150	0	0,04
Niob	5x5mm	5x5	abk./Hemmhof	75	100	150	0	0,04

Abbildung 34: Laserparameter der verwendeten Proben für den Hemmhofstest.

Die Proben wurden dann in unterschiedlicher Konstellation mehrfach auf den geimpften Nährböden abgelegt und kultiviert.

Anschließend wurden die Durchmesser der Hemmhöfe um jede Probe unter diffusem Durchlicht untersucht. Bei den Proben bei denen ein Einfluss zu erkennen war wurde der Hemmhof nach dem „Vier Augen Prinzip“ gekennzeichnet (vgl. Abbildung 36). Die Auswertung bzw. Vermessung der relevanten Hemmhofdurchmesser erfolgte mit Hilfe des immer beigelegten Maßstabes. Es wurde die Software Image J (U. S. National Institutes of Health, Bethesda, Maryland, USA) verwendet.

Mittels des Lineals kann für jede Probe ein Abstand für eine bestimmte Anzahl Pixel vorgegeben werden und die Durchmesser der Hemmhöfe (vgl. Abbildung 35) ermittelt werden.

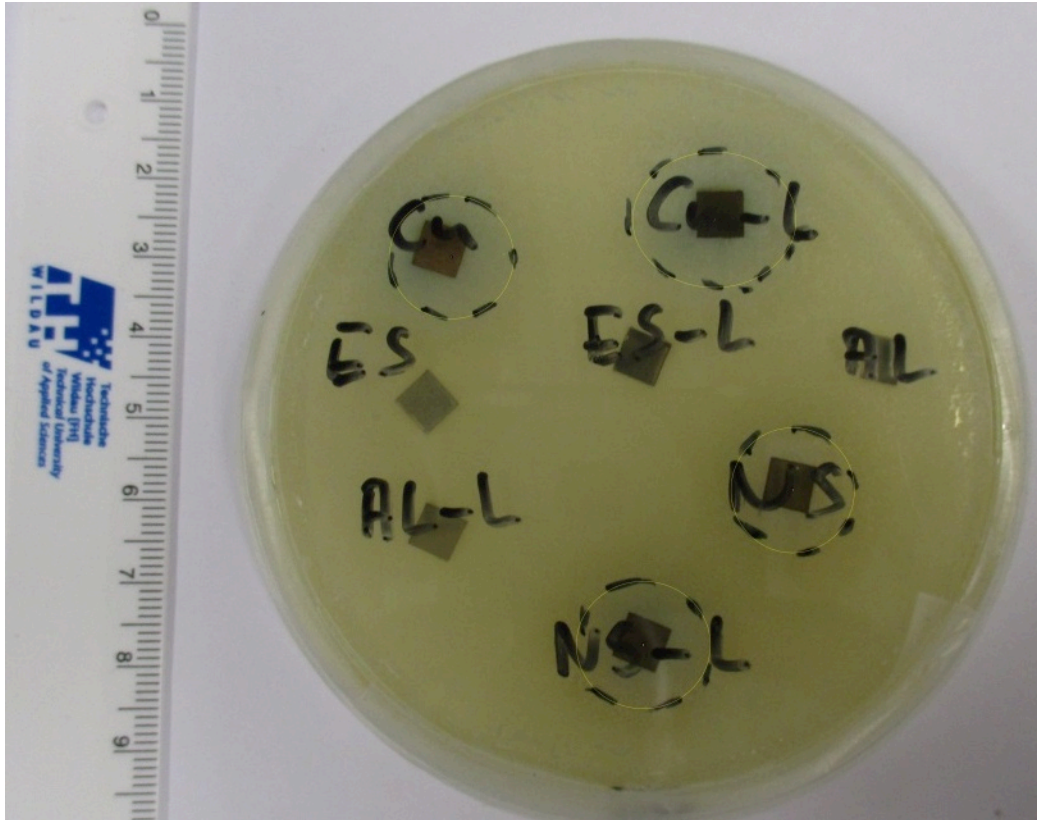


Abbildung 35: Beispiel einer beimpften mit Laserproben belegten Probenplatte (Probe 5a).

Die Existenz und Ausdehnung der Hemmhöfe kann auf einen antibakteriellen Effekt der Proben hindeuten. Aus der Literatur ist für z.B. Kupfer oder Zink, aber auch Silber für einen solchen Effekt bekannt. Diese Materialien finden in technischen Applikationen Anwendung, bei denen eine antibakterielle Wirkung erwünscht ist. Es galt zu prüfen in wie weit eine Laserbehandlung diesen Effekt beeinflusst. Im Vorfeld des Projektes wurden Überlegungen getätigt, in welchen Bereichen die zugrundeliegende Projektaufgabe neben den Zifferblättern zum Einsatz kommen könnte. Dabei wurde festgestellt, dass es durchaus erfolgversprechende Ansätze im Bereich der Medizintechnik gibt. Dabei wurde z.B. mittels eines Plasmaverfahrens die Oberfläche behandelt (z.B. oxidiert) und ein sichtbarer Erfolg konnte mit Hilfe antibakterieller Tests festgestellt werden.

Die Auswertung unserer Ergebnisse bestätigt diese Ansätze nun für einige Materialien auch für das hier verwendete Laserverfahren. Sowohl beim unbehandelten Kupfer, Zink und Neusilber, bekanntermaßen, aber auch bei den behandelten Proben ein Hemmhof entsteht. Die Hemmung von Bakterienwachstum war bei allen gelaserten stärker als bei nicht gelaserten Proben. Dazu ist in Abbildung 36 eine Auswertung der zahlenmäßigen Werte gezeigt.

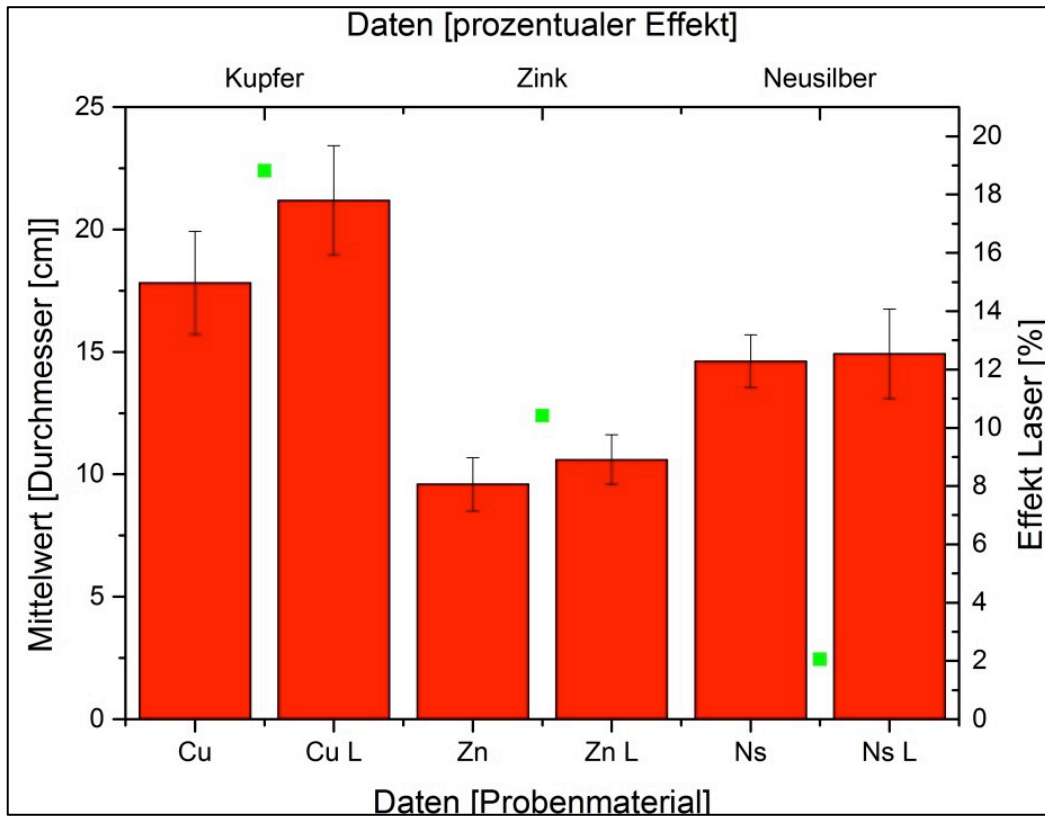


Abbildung 36: Durchmesser der Hemmhöfe und prozentuale Veränderung im Vergleich

Es konnte für Kupfer eine durchschnittliche prozentuale Zunahme von 18,8%, für Zink -10,4 % und für Neusilber – 2 % beobachtet werden. Anhand der Fehlerstatistik wird erkennbar, dass man sich damit teilweise innerhalb der Werte des Probenspektrums bewegt und somit keine eindeutige Aussage zulässig, aber durchaus ein Trend erkennbar ist. Dieser Trend kann nur durch weitere umfangreichere Tests überprüft werden.

S_AP 5 - Konzeption der Versuchsanlage, Übertrag der Daten zur Festlegung der Prozessführung des Verfahrens

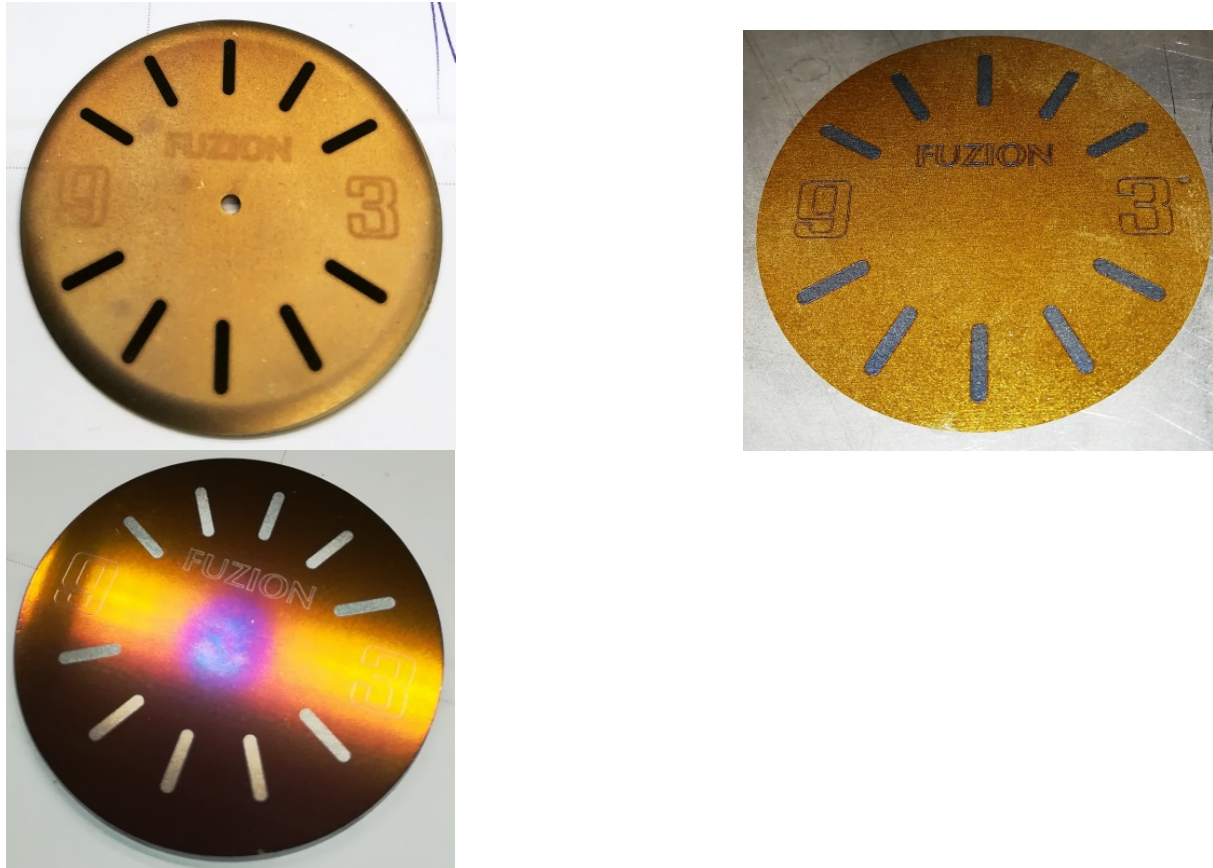


Abbildung 37: Durchführung einer Testreihe praxisrelevanter Bauteile, v.l.n.r. Neusilberblatt (P2), Titanblatt unpoliert (P1), Titanblatt gestrahlt (P3)

Die Versuchsanlage basiert auf einem Lasergerät der Marke TRUMPF. Der Aufbau dieses Markierlasers besteht insgesamt aus vier Komponenten:

- Laserkammer mit integriertem Markierlaser ML1 (Laserklasse 1)
- Absaugvorrichtung mit Filtereinheit
- Optische Ausgabereinheit (Computermonitor)
- Steuerungseinheit über Maus/Tastatur

Der Aufbau stellt keine besonderen Anforderungen an die Umgebungsparameter. Die Umgebungstemperatur solle sich im Bereich 15 °C bis 40 °C befinden. Als Standort hat sich das Projektteam für den Kontrollraum der Galvanik entschieden. Zum einen aus Gründen der Nähe zur Oberflächenbearbeitung zum anderen der höheren Luftreinheit im Vergleich zu den anderen Produktionsräumen. Der Tisch, auf dem sich der Aufbau befindet, wurde für ausreichend stabil befunden.



Abbildung 38: Aufbau der Versuchsanlage

Der Markierlaser erzeugt einen Laserstrahl mit einer Wellenlänge von 1064 nm und verwendet eine Fokussieroptik von 160 mm. Die Fokussierung erfolgt manuell über eine Verstellung der Z-Achse mit Hilfe eines sogenannten Fokusfinders. Werkteile werden zur Bearbeitung auf einen T-Nutentisch platziert. Der Laseraufbau lässt ein Bearbeitungsfenster von 95 mm x 95 mm zu. Damit lassen sich alle zur Zeit im Unternehmen gängigen Werkstückgrößen bearbeiten. Die Platzierung der Werkstücke erfolgt manuell.

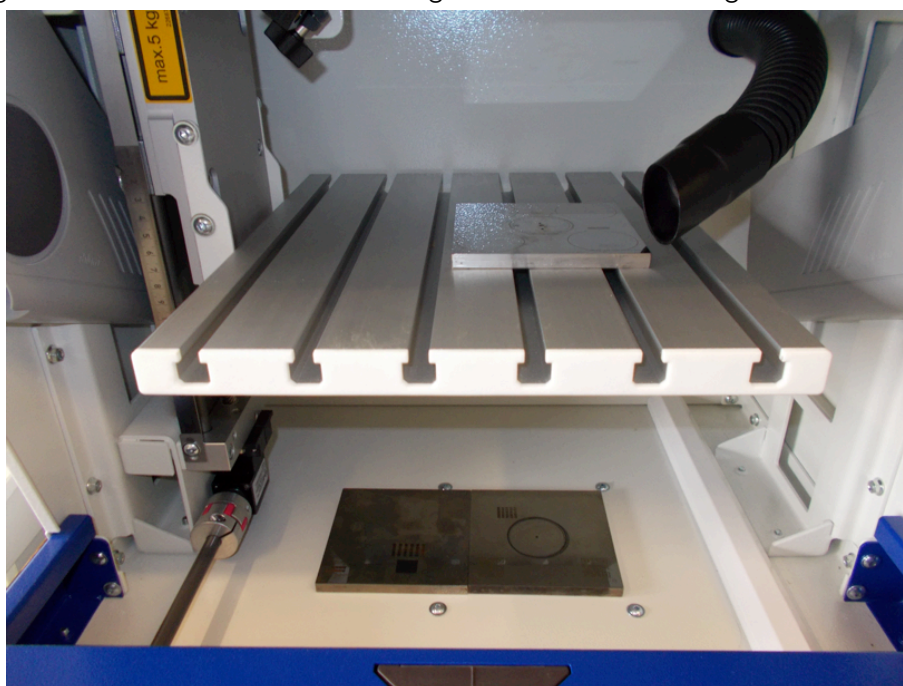


Abbildung 39: Bearbeitungsraum der Versuchsanlage

Die Programmierung von Parametertests sowie Anlasstests erfolgt über die TRUMPF-eigene Benutzeroberfläche TrueTops Mark und dem angeschlossenen CAD-Programm.

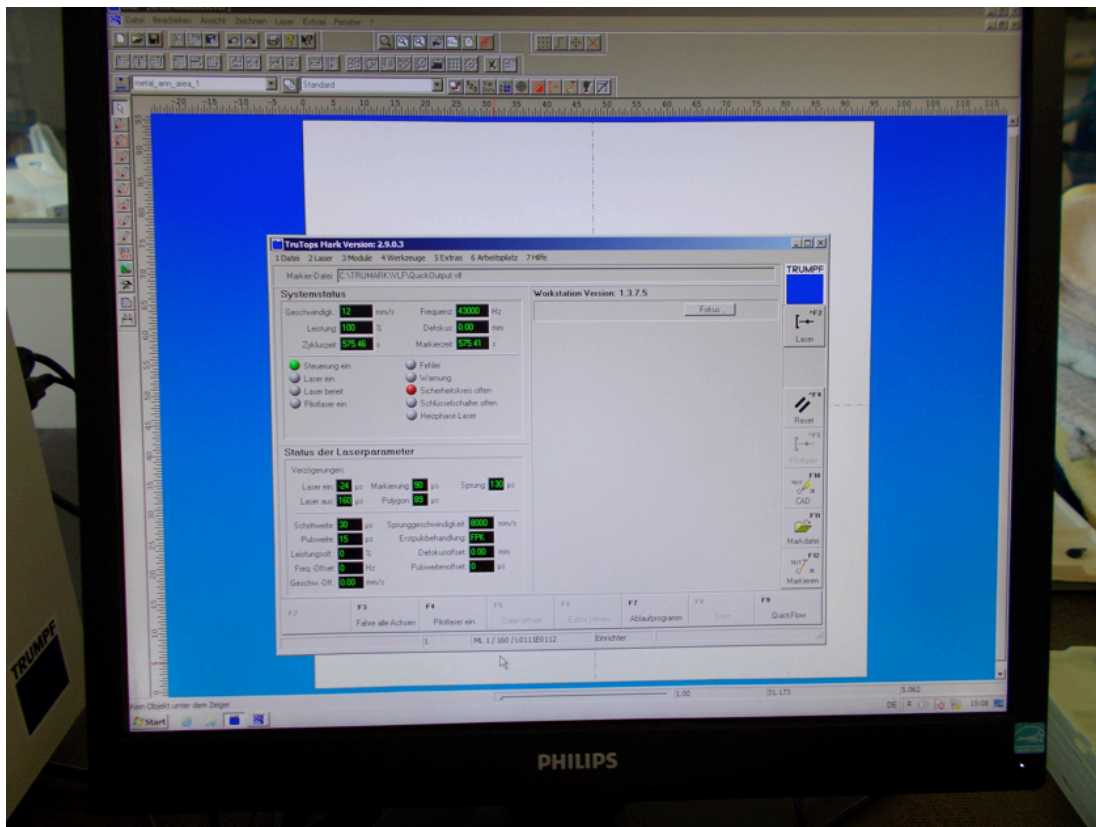


Abbildung 40: Benutzeroberfläche der Versuchsanlage

Die Konfigurationen der Parametertests werden durch die Software für einzelne Anwendungsfelder (z.B. Anlassen, Gravieren) für unterschiedliche Materialien vorgeben. Eine Anpassung der Parameter ist softwareseitig nicht vorgesehen. Allerdings sind die Parametervorgaben in einer TXT-Datei hinterlegt, auf welche die Software zugreift. Durch eine gezielte Anpassung der TXT-Datei kann hiermit eine direkte Anpassung der Parameter vorgenommen werden und die Anzahl der Testfelder bestimmt werden. Somit ist die Testmatrix im Rahmen der Maschinenparameter komplett konfigurierbar. Außerdem können die TXT-Bausteine direkt in die Dokumentation und Protokollierung der Versuche übernommen werden.

Die Konfigurationen der Parametertests werden durch die Software für einzelne Anwendungsfelder (z.B. Anlassen, Gravieren) für unterschiedliche Materialien vorgeben. Eine Anpassung der Parameter ist softwareseitig nicht vorgesehen. Allerdings sind die Parametervorgaben in einer TXT-Datei hinterlegt, auf welche die Software zugreift. Durch eine gezielte Anpassung der TXT-Datei kann hiermit eine direkte Anpassung der Parameter vorgenommen werden und die Anzahl der Testfelder bestimmt werden. Somit ist die Testmatrix im Rahmen der Maschinenparameter komplett konfigurierbar. Außerdem können die TXT-Bausteine direkt in die Dokumentation und Protokollierung der Versuche übernommen werden.

Bewertung im Hinblick auf eine industriennahe Prozessführung

Bei der Definition der Prozessparameter zur Erstellung industrienaheer Prototypen ergeben sich nach Erkenntnissen des Projekts drei entscheidende Problemfelder, die im Rahmen eines nachfolgenden Projekts zur Optimierung der Prozessführung weiter untersucht werden sollten.

Zum einen hat die laser-basierte Beschichtung von Zifferblättern gezeigt, dass durch die Bearbeitung von herkömmlichen Zifferblättern, welche in der Regel eine Blechstärke von 0,4 mm besitzen, diese starke Verformungen aufwiesen. Durch den Einsatz des für das Projekt angeschafften optischen Messsystems der Firma Keyence wurden diese Verformungen für unterschiedliche Bearbeitungen quantifiziert. Durch den Einsatz dickerer Zifferblätter in einem Bereich von 0,7 mm konnte dieses Problem in seinen Auswirkungen bereits deutlich reduziert werden. Die Untersuchung weiterer Lösungsansätze schließt die Wahl alternativer Legierungen mit unterschiedlichen Härtegraden ein.

Zum anderen hat sich im Projekt gezeigt, dass bei der Lasermarkierung von Stunden-, Minuten- oder Sekundenmarkierungen, an die produktbedingt hohe Anforderungen bezüglich der Positioniergenauigkeit gestellt werden, Ungenauigkeiten auftreten, die sich außerhalb der in der Produktion geltenden Toleranzgrenzen befinden. Die Quantifizierung dieser Ungenauigkeiten auf Basis des Keyence-Messsystems läuft noch.

Das dritte Problemfeld, welches ein entscheidender Untersuchungsgegenstand des Folgeprojekts sein wird, ist die lange Bearbeitungsdauer bei der laser-basierten Oxidation von Zifferblattoberflächen. Insbesondere bei dunklen, intensiven Farbtönen dauert der Laserprozess eines kompletten Zifferblatts mehrere Minuten. Diese langen Bearbeitungszeiten haben einen entscheidenden Einfluss auf die Preisgestaltung solcher Zifferblätter und damit auf die Wirtschaftlichkeit der in diesem Projekt untersuchten Beschichtungsverfahren. Es stellt sich hier die Frage, welcher Einfluss auf die Prozessparameter genommen werden kann, um Bearbeitungszeiten zu reduzieren, und welche alternativen Hardware-Konfigurationen hierfür erforderlich sind.

T_AP 5 – Konzeption der Mess- und Prüftechnik der Versuchsanlage und zusätzlich benötigter Module

Im Rahmen dieses Arbeitspakets wurden folgende Arbeiten durchgeführt:

- Einbinden von Geräten in das Konzept (Laser, Proben temperierung, Gas-/ Abgashandling),
- Erstellen von Konstruktionsunterlagen,
- Einbinden von „insitu“-Prozessdiagnostik,
- Fertigung, Beschaffung, Montage und Test von Anlagenkomponenten für den speziellen Einsatz

Die im Arbeitspaket 5 geleisteten Arbeiten bezogen sich insbesondere auf die Umsetzung des in AP2 konzipierten und getesteten Aufbaus. Dabei standen insbesondere die Einrichtung von stabilen bzw. stabil veränderbaren Umgebungsbedingungen in Bezug auf Atmosphäre und z.B. Kühlung/ Temperierung oder Abluft. In Abbildung 41 ist die fertig implementierte Anlage im Labormaßstab gezeigt.

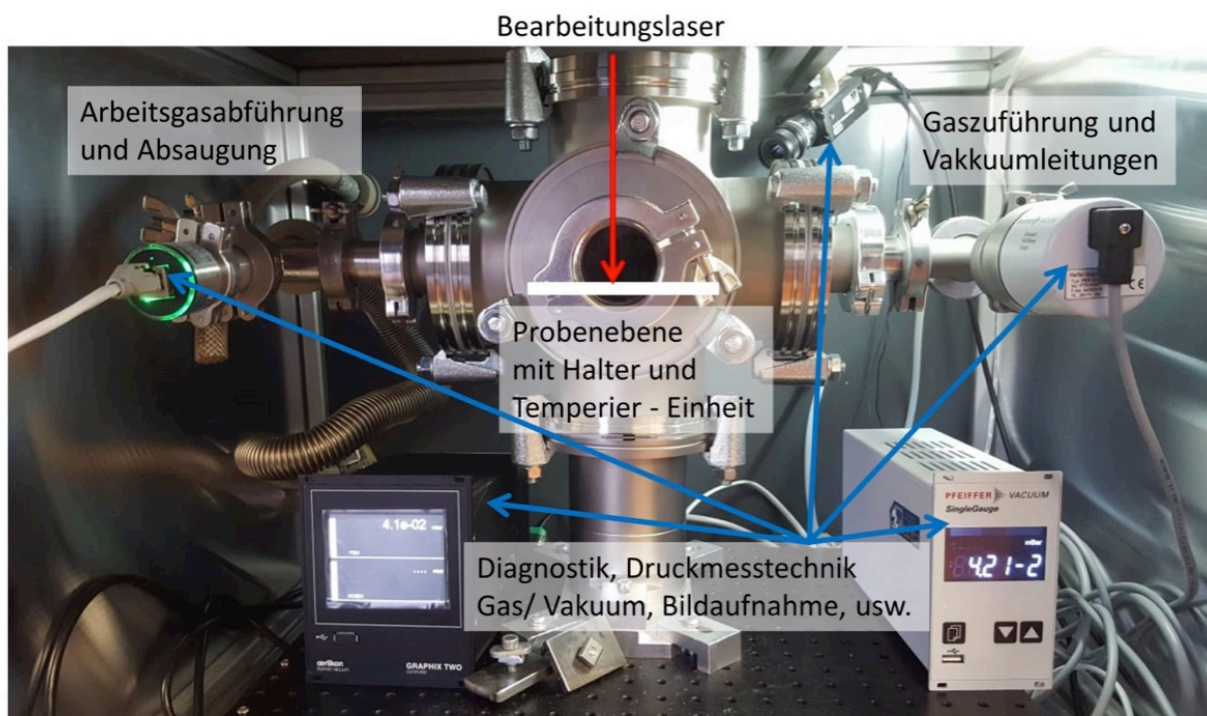
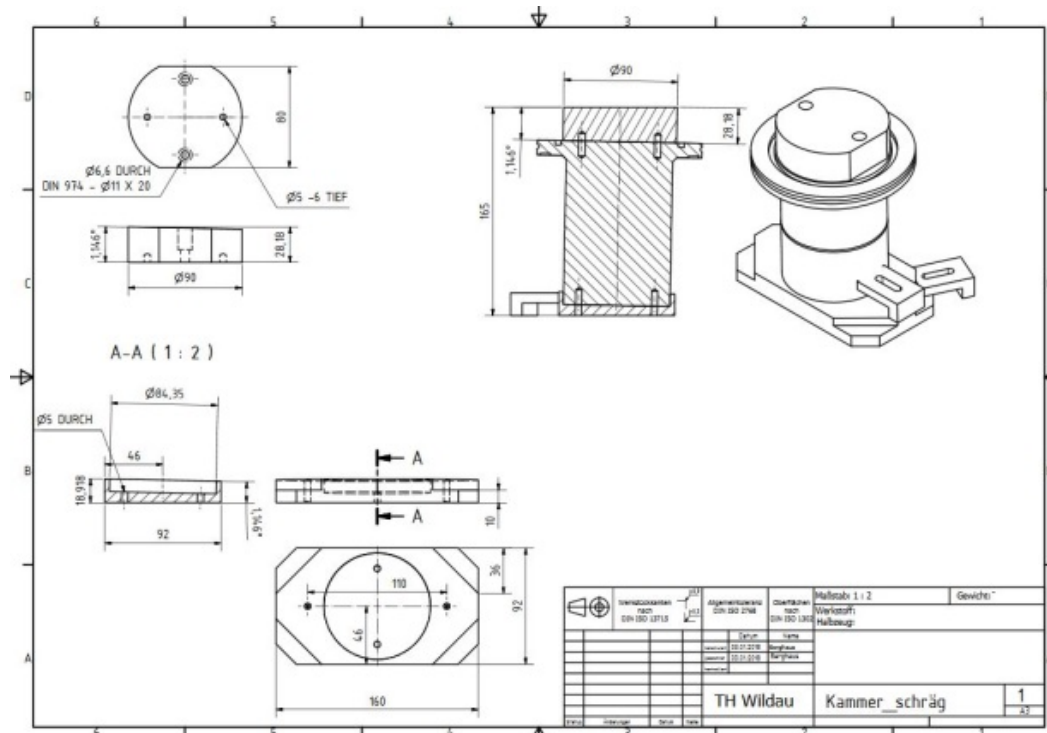


Abbildung 41: Aufbau der Bearbeitungskammer



An diesem System sind Laser, Proben temperierung sowie das Gas- / Abgashandlung implementiert. Ferner ist die notwendige „insitu“ Diagnostik in Form von Druckmesstechnik oder Bildaufnahmemöglichkeit angebaut. Für einige Bauteile wie z.B. die Proben Aufnahme mussten wegen Reflexionsschutz spezielle Bauteile gefertigt werden. Bei anderen Bauteilen wie z.B. die eigentliche Probenkammer, Flansche oder Sichtfenster, wurde auf Standardvakuumbauteile zurückgegriffen.

Fazit

Die Projektergebnisse zeigen, dass die Laser-Oxidation bei der Bearbeitung von Zifferblättern eine valide Alternative zu den beiden herkömmlichen Verfahren der galvanischen Beschichtung und des Lackierens darstellt. Die analysierten Eigenschaften dieser Oxidschichten sind in Bezug auf eine produktnahe Implementierung des Verfahrens vielversprechend.

Das Verfahren birgt einen hohen innovativen Charakter und erste Kundenreaktionen auf die präsentierten Prototypen zeigen, dass die in diesem Projekt untersuchte Technologie ein hohes Marktpotential hat. Zum einen lässt sich eine Vielzahl optisch ansprechender Farbtöne erzielen, die mit einer hohen Prozesssicherheit und Farbkonstanz reproduziert werden können. Zum anderen zeigen die Untersuchungsergebnisse, dass diese Schichten eine hohe Beständigkeit gegenüber externen Einflüssen wie z. B. mechanischer Beanspruchung oder UV-Strahlung aufweisen. Insbesondere Kunden, deren Uhren eine ausgeprägte „technische“ Produktkomponente vorweisen, lässt sich somit eine attraktive Produktneuheit in einem sonst sehr klassischen Produktumfeld bieten.

Das Projekt hat gezeigt, dass Titanoberflächen ein deutlich größeres Farbspektrum erlauben und sich durch ihre schnelle Reaktionsfähigkeit leichter auf Basis der Laser-Oxidation bearbeiten lassen. Allerdings können bereits mit deutlich günstigeren und mechanisch besser bearbeitbaren Materialien wie Neusilberlegierungen Oberflächen mit optisch ansprechenden Farbtönen generiert werden.

Anzumerken ist, dass die Laser-Oxidation insbesondere bei den klassischen, in der Produktion von Zifferblättern verwendeten Materialien wie Neusilber oder Messing lange Bearbeitungszeiten erfordert. Dies erschwert eine für Kunden attraktive Preisgestaltung für laser-bearbeitete Zifferblätter und die wirtschaftliche Markteinführung des Verfahrens. Ein Folgeprojekt sollte folglich die Frage beantworten, wie sich die Laser-Oxidation wirtschaftlich und effizient im Rahmen einer konkreten Produkteinführung umsetzen lässt.

Die Projektergebnisse legen nahe, dass die Gestaltung von Zifferblättern durch laser-induzierte Oxidation eine relevante Alternative zu den herkömmlichen Beschichtungsverfahren, die gegenwärtig im Unternehmen zur Anwendung kommen, darstellt. Sowohl die optischen Eigenschaften dieser innovativen Laser-Beschichtungen als auch die technischen Eigenschaften der hierbei erzielten Oberflächen bieten ein hohes Vermarktungspotential entsprechender Zifferblätter. Erste Kundenreaktionen auf die in diesem Projekt hergestellten Prototypen unterstreichen die hohe Marktrelevanz der hier untersuchten Technologien.

Die Projektergebnisse zeigen, dass Schätzle & Cie. mit der Substitution herkömmlicher Beschichtungsverfahren durch laser-basierte Technologien die bei der Produktion von

Zifferblättern entstehende Umweltbelastung deutlich reduzieren kann. Diese innovativen Technologien helfen somit dem Unternehmen, sich der Herausforderung, etablierte, umweltschädliche Verfahren durch eine umweltverträgliche und innovative Technik abzulösen, zu stellen.