(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) **EP 1 725 700 B1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
30.12.2009 Patentblatt 2009/53

(21) Anmeldenummer: **05700310.5**

(22) Anmeldetag: **14.01.2005**

(51) Int Cl.:
C23G 1/19 *(2006.01)* ***C23G 1/20*** *(2006.01)*
C23F 1/44 *(2006.01)*

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/CH2005/000015

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2005/073433 (11.08.2005 Gazette 2005/32)

(54) **ENTSCHICHTUNGSVERFAHREN**

METHOD FOR REMOVING A COATING

PROCEDE D'ENLEVEMENT DE COUCHE

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HU IE IS IT LI LT LU MC NL PL PT RO SE SI SK TR

(30) Priorität: **29.01.2004 CH 119042004**
29.01.2004 US 540272 P
19.11.2004 US 629522 P

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
29.11.2006 Patentblatt 2006/48

(73) Patentinhaber: **Oerlikon Trading AG, Trübbach**
9477 Trübbach (CH)

(72) Erfinder:
- **RAUCH, Udo**
  A-6824 Schlins (AT)
- **KALSS, Wolfgang**
  A-6800 Feldkirch (AT)
- **WOHLRAB, Christian**
  A-6800 Feldkirch (AT)
- **SIEBERT, Carolina**
  55128 Mainz (DE)
- **FRÖMEL, Norbert**
  91567 Herrieden (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 159 221
EP-A- 0 922 514
WO-A-99/24642
DE-A- 4 339 502
DE-A- 10 150 413
DE-A1- 10 229 564
DE-C- 972 359
US-A- 5 330 558

- **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 006, Nr. 191 (C-127), 30. September 1982 (1982-09-30) -& JP 57 104667 A (HITACHI LTD), 29. Juni 1982 (1982-06-29)**
- **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 1997, Nr. 04, 30. April 1997 (1997-04-30) -& JP 08 325755 A (KOBE STEEL LTD), 10. Dezember 1996 (1996-12-10) in der Anmeldung erwähnt & JP 03 320965 B (KOBE STEEL) 3. September 2002 (2002-09-03)**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

EP 1 725 700 B1

Beschreibung

Technisches Gebiet

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Ablösen von Schichtsystemen gemäß dem Oberbegriff des Anspruchs 1, insbesondere für das Ablösen von chrom- und aluminiumhaltigen Schichten.

Stand der Technik

[0002] Entschichtungsverfahren zur Ablösung von Schichtsystemen, die auf metallische Werkstoffe beispielsweise mit galvanischen, PVD- bzw. CVD-Verfahren aufgebracht wurden, sind aus dem Stand der Technik bekannt. Beispielsweise können TiN-Schichten mit einer wässrigen Wasserstoffperoxidlösung leicht in Lösung gebracht werden. Will man jedoch komplexere, beispielsweise ternäre oder quaternäre Schichtsysteme, die sich durch ihre mechanischen bzw. chemischen Eigenschaften für viele Anwendungen in der Werkzeug- bzw. Maschinenbauindustrie besonders eignen, ablösen, muss man im allgemeinen zu aufwendigeren Verfahren greifen, die einen Einsatz von verschiedensten, teilweise teuren und/oder aus Gründen der Umweltbelastung bzw. Giftigkeit bedenklichen Chemikalien, das elektrische Kontaktieren der Werkstücke für die Elektrolyse oder Ähnliches mit einschließen und häufig trotzdem eine lange für industrielle Fertigungsprozesse inakzeptable Behandlungsdauer erfordern.

[0003] In JP 3320965 wird in den Beispielen ein Verfahren zur Ablösung von TiAlN, ZrAlN, HfAlN und von Si_3N_4-Hartstoffschichten offenbart. Dabei werden alkalische Lösungen, die Permanganat- und Dichromationen in unterschiedlichen Konzentrationen enthalten, angewandt. Die angegebenen Schichten konnten allerdings erst bei relativ hohen Dichromatkonzentrationen, hohem pH-Wert und Temperaturen über 40°C, bzw. bei zusätzlicher Anwendung von elektrolytischen Verfahren zufriedenstellend abgelöst werden. Die schnellsten Entschichtungszeiten lagen dabei im Bereich von ein bis fünf Stunden. Dichromate haben allerdings bekannterweise auf Grund des sechswertigen Chroms ein hohes toxisches Potential und sind daher nur unter besonderen Vorsichtsmassnahmen anwend- bzw. entsorgbar. Weiters verursacht das Verfahren die Entstehung kleiner Poren im Substrat, wodurch eine bessere Schichthaftung erreicht werden soll. Dies ist jedoch beispielsweise für polierte Substrate nicht wünschenswert.

[0004] JP 02-285081 offenbart ein Verfahren um Chrom- bzw. Chromoxidschichten abzulösen. Der Prozess wird in einer wässrigen Lösung unter Zusatz eines Ätzmittels und eines aromatischen oder fluorhaltigen Tensids durchgeführt.

[0005] Die Patentanmeldung DE 4339502 beschreibt die zerstörungsfreie Entschichtung von Hartmetallsubstraten beschichtet mit u.a. TiAlN-Schichten. Die Vorteile gegenüber früheren Verfahren werden damit angegeben, dass demnach neben den gebräuchlichen Komplexbildnern und Stabilisatoren, Inhibitoren zwecks Korrosionsschutz und andere Hilfsstoffe eingesetzt werden sowie die Lösung auf einen pH-Wert eingestellt wird, der im Zusammenwirken mit den anderen Reagenzien eine Auslösung von Co aus dem Werkstück verhindert. Nachteile dieser Lösung sind die vergleichsweise lange Entschichtungsdauer für TiAlN o.ä., der relativ hohe Chemikalieneinsatz und die damit verbundenen Kosten, die relativ komplizierten (weil genau einzuhaltenden) Formulierungen und Reaktionsbedingungen sowie die Verwendung von fluorhaltigen Reagenzien.

[0006] In WO9964646 wird ein Entschichtungsverfahren beschrieben bei dem zunächst auf ein Werkstück eine dünne TiN-Schicht und erst anschließend die schwer ablösbare TiAlN-Funktionsschicht aufgetragen wird. Die Entschichtung erfolgt dann mit einer Wasserstoffperoxidlösung, die durch die Poren in der Deckschicht die TiN-Zwischenschicht auflöst. TiN-Schichten haben allerdings den Nachteil einer verhältnismäßig geringeren Temperaturbeständigkeit im Vergleich zu beispielsweise TiAlN oder AlCrN. So setzt bei TiN-Schichten an Luft bereits bei Temperaturen um 600°C ein schädigender Oxidationsprozess ein, der bei längerem Einwirken zu einem völligen Versagen des Schichtsystems führt. Um derartige hochtemperaturbeständige Schichten nach eventuellen Fehlern im Fertigungsprozess oder vor einer Wiederbeschichtung eines teuren Werkzeugs abzulösen, ohne die empfindlichen Werkstücke zu schädigen wurden daher eine ganze Reihe auch komplexer, unter anderem auch elektrolytischer, Entschichtungsverfahren wie bereits bei JP 3320965 oder in WO 1999-54528 erwähnt, entwickelt.

Darstellung der Erfindung

[0007] Der Erfindung liegt die Aufgabe zu Grunde, ein Verfahren zur Entschichtung von porigen Hartschichten zur Verfügung zu stellen, bei welchem die Nachteile des Standes der Technik vermieden werden. Insbesondere soll dieses Verfahren einfach und rasch unter Einsatz unbedenklicher Chemikalien durchführbar sein. Eine weitere Aufgabe der Erfindung liegt darin, ein Ablöseverfahren für Schichtsysteme zur Verfügung zu stellen, die auch für die Anwendung bei extrem hohen Einsatz- bzw. Bearbeitungstemperaturen geeignet sind. So tritt bei TiAlN beispielsweise eine oxidative Schädigung erst bei Temperaturen von ca. 800°C auf. Besonders gut ist das Verfahren aber für AlCrN-, Al_2O_3-, $(AlCr)_2O_3$- oder $(AlCr)_xO_yN_z$-Schichten, bei denen erst bei Temperaturen über 1000°C ein Versagen der Schicht oder des Schicht/Substratverbunds feststellbar ist.

[0008] Diese Aufgaben werden durch die erfindungsgemäßen Merkmale im kennzeichnenden Teil des Anspruchs 1 gelöst.

[0009] Dazu wird unmittelbar auf dem Werkstück zur Verbesserung des Ablöseverhaltens zumindest eine aluminium- und chromhaltige Schicht aufgebracht, da es sich in umfangreichen Vorversuchen herausgestellt hat, dass derartige gegenüber anderen üblichen Ablöseverfahren äußerst resistente Schichten sich völlig überraschend in einer alkalischen Lösung, die ein starkes Oxidationsmittel enthält schon bei ca. 5°C zu lösen beginnen und sich bei Umgebungstemperaturen rasch und vollständig ab- bzw. auflösen lassen. Dies ist umso erstaunlicher, da im Vergleich dazu ternäre Titanaluminiumnitridschichten nur schwierig, beispielsweise mit speziellen Komplexbildnern oder elektrolytischen Verfahren (siehe oben), entschichtbar sind, obwohl TiN im Gegensatz zu dem chemisch äußerst resistenten CrN beispielsweise in verdünntem Wasserstoffperoxid leicht lösbar ist.

[0010] Als Oxidationsmittel eignen sich beispielsweise Kaliumpermanganat, Cerammoniumnitrat, Kaliumperoxidisulfat oder Natriumperoxidisulfat.

[0011] Derartige Schichten können beispielsweise zumindest einen der folgenden Werkstoffe umfassen: metallisches AlCr, TiAlCr sowie andere AlCr-Legierungen und/oder die nitridischen, karbidischen, karbonitridischen, boridischen oder nitroboridischen Hartstoffverbindungen des Aluminiumchroms oder anderer AlCr-Legierungen.

[0012] Die Schicht kann dabei entweder als eine im Wesentlichen homogene Einzelschicht oder als mehrlagige Abfolge von jeweils aluminium- und chromhaltigen Schichten aufgebaut sein. Vorteilhafterweise wird dabei in jeder Schicht ein Al-Gehalt von mindestens 30% Atomprozent gewählt, da sonst der Einfluss des hochresistenten CrN überwiegt und den Ablösevorgang erschwert. Nach oben hin wird der Al-Gehalt vorteilhafterweise auf höchstens 80 Atomprozent beschränkt, da beim Beschichtungsvorgang spätestens hier, üblicherweise aber schon ab ca. 70 Atomprozent, bei Abscheidung beispielsweise nitridischer AlCr-Schichten, relativ weiche hexagonale Phasen entstehen, die sich auf Grund der geringeren mechanischen Belastbarkeit für Aufgaben im Bereich des Verschleißschutzes weniger eignen.

[0013] Solche Schichten lassen sich beispielsweise in einer Permanganatlösung in einem breiten Parameterbereich ablösen. Will man zum Beispiel Schichten von gegenüber allzu alkalischem Milieu empfindlichen Hartmetallen ablösen, genügt bei hohen Permanganatkonzentrationen wie etwa 20 bis 50 g/l bereits ein pH-Wert von ca. 7 um die Schichten abzulösen. Zusätzlich können dabei noch, wie dem Fachmann bekannt, zur Beschleunigung des Lösungsvorganges Komplexbildner wie beispielsweise Kalium-Natrium-Tartrat-Tetrahydrat, Natrium-Gluconat, EDTH, Sulfonsäure-Derivate aliphatischer bzw. aromatischer Kohlenwasserstoffe, Derivate eines carboxylierten aromatischen Kohlenwasserstoffes (z.B. eines Phenols) u.a., sowie Inhibitoren, wie beispielsweise ein- oder mehrkernige stickstoffhaltige Heterocyclen (z.B. Morpholin, Benzotriazol, ..), Aminborate, Amincarboxylate, Alkyl-Aryl-sulfonamide, Fettsäureamide, Amin- und Natrium-neutralisierte Phosphorsäureester der Lösung zum Schutz der empfindlichen Substratoberfläche zugesetzt werden. Der Ablöseprozess kann dabei vorteilhaft bei Temperaturen zwischen 5 und 70°C durchgeführt werden.

[0014] Zur Entschichtung von gegenüber alkalischen Lösungen unempfindlichen Werkstücken, wie Stahlsubstraten und vielen anderen eisenhaltigen Legierungen empfiehlt sich jedoch ein höherer pH-Bereich, vorzugsweise zwischen 9 und 14. Dabei genügt im allgemeinen eine geringere Permanganatkonzentration, beispielsweise zwischen 10 und 30 g/l, um auch bei Raumtemperatur, also bei ca. 15 bis 30°C, eine vollständige Entschichtung von 2 bis 10 μm dicken AlCrN-Schichten innerhalb 15 bis 60 Minuten zu erreichen. Allerdings beschleunigt auch hier eine Erhöhung der Permanganatkonzentration über 30 g/l nochmals die Entschichtungsgeschwindigkeit. Dabei ist es unerheblich ob die AlCrN-Schichten mit einer metallischen AlCr-Zwischenschicht auf das Werkstück aufgebracht werden oder ohne metallische Zwischenschicht aufwachsen.

[0015] Da bei dem Ablösevorgang aus der Permanganatlösung Braunstein ausgefällt wird, kann es unter Umständen notwendig sein, nach dem Ablösevorgang MnO_2-Rückstände von der Werkstückoberfläche zu entfernen. Dies vor allem dann, wenn der Ablösevorgang ohne Unterstützung eines oder mehrerer Ultraschallgeber durchgeführt wird. Dazu wird vorteilhafterweise eine Reinigung in wässriger Lösung durchgeführt, der eine schwache Säure oder eine Pufferlösung im sauren bis leicht alkalischen Bereich zugesetzt wurde. Dabei sollte ein pH zwischen 2 und 9, vorzugsweise zwischen 3 und 7 eingestellt werden. Dies kann, wie dem Fachmann bekannt, beispielsweise durch Zusatz von Phosphorsäure, von Carbon- oder Hydroxycarbonsäuren, insbesondere durch Zugabe von Ameisen-, Essig-, Oxalsäure oder Milch-, Apfel-, Wein- und Zitronensäure und/oder deren Salzen bewirkt werden.

[0016] Die durch die Erfindung erreichten Vorteile sind auch darin zu sehen, dass damit ganz allgemein komplexe Schichtsysteme, wie sie heute beispielsweise für Hochleistungsschneidwerkstoffe oder dem Einsatz von Werkzeugen und Bauteilen bei hohen Temperaturen erforderlich sind, einfach und schnell abgelöst werden können, wenn auf der direkt auf dem Werkstück abgeschiedenen AlCr-haltigen Schicht eine oder mehrere Deckschichten aus zumindest einer Hartstoffverbindung aufgebracht werden. Beispiele für solche Schichtsysteme sind Hartstoffverbindungen der IV, V, und VI Nebengruppe des PSE (d.h. Ti, Zr, Hf; V, Nb, Ta; Cr, Mo, W) bzw. Aluminium und / oder Silizium sowie einem oder mehreren Nichtmetallen wie C, N, B, O bestehen. Dabei wird die AlCr-haltige Schicht durch die Poren der Deckschicht hindurch angegriffen und damit auch die darüberliegende Deckschicht abgelöst.

[0017] Für die Herstellung solcher Schichtsysteme eignen sich sowohl PVD als auch CVD-Verfahren bzw. Hybridverfahren, die beide Beschichtungstechniken kombinieren. Da PVD-Verfahren immer eine gewisse Anzahl von Poren

erzeugen, sind diese Verfahren ganz allgemein anwendbar und zu bevorzugen. Bei CVD-Schichten ist die jeweilige Deckschicht entsprechend den Kriterien einer Mikroporigkeit bzw. so auszuwählen, dass die Entschichtungslösung die AlCr-haltige Schicht erreichen kann. Dies ist beispielsweise bei Al_2O_3-Schichten gegeben, da diese üblicherweise durch den Abkühlungsprozess ein feines Rissmuster aufweisen.

[0018] Als Substrate können keramische sowie metallische Werkstücke, wie auch Hartmetalle, bevorzugt jedoch Stähle und eisenhaltige Werkstoffe entschichtet werden.

[0019] Im Folgenden wird die Erfindung anhand von einzelnen Ausführungs- bzw. vergleichenden Beispielen näher erläutert.

Beschichtung von werkstücken, Schichtsysteme

[0020] Zur Herstellung der AlCrN-Schichten, wurde auf verschiedenen Werkstücken, insbesondere auf Testbohrern, in einer industriellen Beschichtungsanlage vom Typ RCS der Firma Balzers, wie beispielsweise auch in EP1186681 in Fig. 3-6, Beschreibung Seite 12, Zeile 26 bis Seite 14, Zeile 9 beschrieben, Cr-Schichten mit unterschiedlichem Aluminiumgehalt abgeschieden. Dazu wurden die gereinigten Werkstücke je nach Durchmesser auf zwei- bzw. für Durchmesser kleiner 50 mm auf dreifach rotierenden Substratträgern befestigt und vier pulvermetallurgisch hergestellte Targets aus unterschiedlichen AlCr-Legierungen in den an den Wänden der Beschichtungsanlage angebrachten kathodischen Arcquellen eingebaut.

[0021] Anschließend wurden zunächst die Werkstücke durch ebenfalls in der Anlage angebrachte Strahlungsheizungen auf eine Temperatur von ca. 450°C gebracht und die Oberfläche durch Anlegen einer Biasspannung von -100 bis -200 V unter Ar-Atmosphäre bei einem Druck von 0,2 Pa einer Ätzreinigung durch Ar-Ionen unterzogen.

[0022] Im Folgenden wurde bei einem Stickstoffdruck von 1 bis 3 Pa und einer Substratspannung von -50 V durch Betrieb von vier AlCr-Quellen mit einer Leistung von 3kW für die Dauer von 120 Minuten, eine AlCrN-Schicht abgeschieden. Grundsätzlich kann der Prozessdruck bei jedem dieser Schritte in einem Bereich von 0.5 bis ca. 8 Pa eingestellt werden, wobei entweder eine reine Stickstoffatmosphäre oder eine Mischung von Stickstoff und einem Edelgas, wie z.B. Argon für nitridische Schichten, bzw. eine Mischung aus Stickstoff und einem kohlenstoffhaltigen Gas, der bei Bedarf ein Edelgas zugemischt wird, für carbonitridische Schichten verwendet werden kann. Dementsprechend kann für die Abscheidung sauerstoff- bzw. borhaltiger Schichten Sauerstoff bzw. ein borhaltiges Gas wie bekannt zugemischt werden.

[0023] Targetzusammensetzung, Kristallstruktur der Schicht, Schichtzusammensetzung, Schichtdicke, Schichthärte, Verschleißwiderstand und Haftung sowie Substratvorspannung und Prozessdruck sind in Tabelle 1 angeführt.

[0024] Für Schichten in einem Übergangsbereich mit einem Al-Gehalt zwischen 60% und 75at% lässt sich nicht nur die Vorzugsorientierung sondern auch die grundlegende Struktur des Kristallgitters über die Prozessparameter einstellen. So wird wie beispielsweise im Versuch B bei einem geringen Druck von 1 Pa und einer Substratspannung von -50 V eine hexagonale Struktur erzeugt, während im Versuch A in einem Druckbereich von 3 Pa und einer Substratspannung von -50V eine kubisch flächenzentrierte Struktur erzeugt wird.

Tabelle 1

Vers. Bez.	Al/Cr-im Target	Kristallstrukt.	Al at%	Cr at%	Schichtdicke [μm]	HV0. 03	$U_{Subst.}$ [V]	p_{N2} [Pa]
A	3	kub	69.5	30.5	3.2	3100	-50	3
B	3	hex	72.0	18.0	4.2	2100	-50	1
C	1	kub	41.5	58.5	3.8	2800	-50	3
D	0.33	kub	19.0	81.0	4.1	2300	-50	3

[0025] Weiters wurden für Vergleichszwecke Ablöseversuche mit folgenden, kommerziell erwerblichen Schichten der Firma Balzers durchgeführt: Balinit A (TiN), Balinit C (WC/C mit Cr/CrC-Haftschicht), Balinit Futura Nano (TiAlN mit einer TiAl Haftschicht), Balinit D (CrN), Balinit DLC (DLC mit Cr/CrC-Haftschicht).

Versuche zur Schichtablösung

Beispiel 1

[0026] Eine wässrige Lösung mit 100g/l NaOH (pH 14.4) und 20 g/l $KMnO_4$ und 10g/l NaCl entschichtet bei Raumtemperatur in ca. 15 bis 35 min verschiedene wie oben unter Versuchsbezeichnung A bis D AlCrN-beschichtete Stahlbohrer und Werkzeuge.

Beispiel 2

[0027] Lösung mit 200 g/l NaOH (pH 14.7) und 5 g/l $KMnO_4$ entschichtet in 2.5 Stunden AlCrN-beschichtete Stahlbohrer, Schichtdicke 3 μm, Abscheidungsparameter gemäß Versuch D.

Beispiel 3

[0028] In einer Lösung von 200 g/l NaOH und 5 g/l KMnO4 wurden AlCrN beschichtete Stahlbohrer bei 60°C in 35 bis 50 Minuten entschichtet, Schichtdicke 3.5 μm, Abscheidungsparameter gemäß Versuch A, B, C.

Beispiel 4

[0029] In einer Lösung von 20 g/l NaOH (pH 13.7) und 15 g/l KMnO4 und 20 g/l Natriumhydrogencarbonat und 20 g/l Natriumcarbonat wurde ein AlCrN beschichteter Stahlbohrer in 40 bis 55 Minuten entschichtet, Schichtdicke 3 μm, Abscheidungsparameter gemäß Versuch A, B, C.

Beispiel 5

[0030] Mit einer wässrigen Lösung von 20 g/l NaOH und 20 g/l KMnO4 (pH 13.47) wurden bei einer Temperatur von 20°C AlCr/AlCrN beschichtete HSS-Bohrer (6 mm), Schichtdicke AlCr 0.25, AlCrN 3.71 μm, in 30 Minuten vollständig entschichtet.

Beispiel 6

[0031] Für Beispiel 6 wurden in eine wie oben beschriebene Beschichtungsanlage zwei AlCr (70/30 bzw. 50/50)- und vier TiAl(70/30 bzw. 50/50)-Targets eingebaut. Anschließend wurde mit den zwei AlCr-Targets unter, wie unter A bzw. C beschriebenen, Parametern, unter Verwendung von Argon statt Stickstoff, eine ca.

[0032] 0.3 μm dicke AlCr-Schicht auf verschiedene Werkstücke abgeschieden. Als Deckschicht wurde abschließend eine bekannte Balinit Futura Nano-Schicht (TiAlN) mit einer Schichtdicke von 4 bis 5μm aufgebracht. Auch diese Schichtsysteme konnten mit einer Lösung gemäß Beispiel 1, bei Raumtemperatur innerhalb 30 bis 60 Minuten abgelöst werden.

Beispiel 7

[0033] In einer mit Targets wie in Beispiel 6 bestückten Anlage wurde zunächst eine ca. 1 μm starke AlCrN-Schicht ohne metallische Zwischenschicht unter wie unter A bzw. C beschriebenen Parametern, und als Deckschicht abschließend wiederum eine Balinit Futura Nano-Schicht (TiAlN) mit einer Schichtdicke von 5 μm aufgebracht. Ablösezeit mit einer Lösung gemäß Beispiel 1, bei Raumtemperatur 50 bis 65 Minuten.

Beispiel 8

[0034] Hier wurde die Temperaturabhängigkeit der Entschichtung mit einer Entschichtungslösung mit 2% $KMnO_4$ und 2% NaOH (pH 13.46) untersucht. Dazu wurden HSS-Bohrer bei Raumtemperatur und bei 5°C entschichtet. Dabei konnte festgestellt werden, dass die Entschichtung bei niedrigen Temperaturen zwar, wie zu erwarten, langsamer, aber dennoch deutlich schneller als die meisten bekannten Entschichtungsverfahren, verläuft.
Details dazu siehe untenstehende Tabelle 2.

Tabelle 2

Temp. (°C)	$t_{entschichtung}$ (min)	d_{vorher} (μm)	d_{10min} (μm)	d_{20min} (μm)	d_{30min} (μm)	d_{40min} (μm)
19	20	2.40	1.65	0	0	0
19	20	2.40	1.45	0	0	0
5	40.0	2.40	1.95	1.65	1.25	0.1

Vergleichende Beispiele

Beispiel 9

[0035] Eine mit einer 0.3 μm starken Cr-Zwischenschicht aufgebrachte DLC Schicht (Balinit DLC) mit einer Schichtdicke von 2 μm wurde in einer wie in Beispiel 1 beschriebenen Permanganatlösung von einem Stahlbohrer in ca. 3 Stunden abgelöst.

Beispiel 10

[0036] In einer Lösung von 200 g/l Cerammoniumnitrat und 32,5 g/l Essigsäure wurden mit 3 μm AlCrN beschichtete Bohrer aus unterschiedlichen Stählen in 2 Stunden entschichtet. Dabei zeigte sich aber, abhängig von der Stahlsorte, teilweise ein korrosiver Angriff auf die Oberfläche.

Beispiel 11

[0037] In einer Lösung gemäß Beispiel 5 wurde versucht, folgende Schichten von 6 mm HSS-Bohrern bei 20°C abzulösen: Balinit A (TiN), Schichtdicke 5.1 μm; Balinit C (Cr/CrC/WC/C), Schichtdicke 1.4 μm WC/C, 0.5 μm Cr/CrC-Haftschicht; Balinit Futura Nano (TiAlN mit einer dünnen TiAl Haftschicht), Gesamtschichtdicke 4.4 μm; Balinit D (Cr/CrN), Schichtdicke Cr 0.5, CrN 3.2 μm.

[0038] Im Gegensatz zu der AlCrN-Schicht aus Beispiel 5 konnte keine der Schichten schnell genug, entsprechend den Bedürfnissen einer industriellen Fertigung, abgelöst werden. So konnte auch nach 8 Stunden noch bei keinem der Bohrer ein Freiliegen des Grundmaterials festgestellt werden. Bei Balinit A beschichteten Bohrern konnte auch nach 10.5 Stunden keinerlei Schichtabtrag festgestellt werden, bei Balinit Futura Nano wurde nach 10.5 Stunden nur ein Schichtabtrag von einem Zehntel μm gemessen und bei Balinit C beschichteten Bohrern war nach 10.5 Stunden die Freifläche und Phase zwar vollständig entschichtet, wohingegen in der Spannut erst etwa 50% der Schicht abgelöst waren. Lediglich die verhältnismäßig dünnen Balinit C Schichten konnte nach ca. 9 Stunden vollständig abgelöst werden.

Beispiel 12

[0039] Ein TiN/TiAlN beschichteter Wälzfräser mit einer Gesamtschichtdicke von ca. 6 μm (TiAl ca. 0.3 μm), sowie Prüfkörper mit unterschiedlichen Schichtdicken wurden in einer alkalischen 30%-igen H_2O_2-Lösung, pH 14.2, bei 30°C unter Zugabe eines Kalium-Natrium-Tartrats, einem Fluortensid sowie weiteren Reagentien analog des Beispiels 2 aus DE 4339502 behandelt.

Erst nach 24h Stunden war auf Prüfkörpern mit 2,2 μm Schichtdicke die Substratoberfläche freigelegt. Allerdings konnte auch bei dickeren Schichten eine deutliche Verringerung der Schichtdicke gemessen werden. Eine vollständige Entschichtung des Wälzfräsers wurde erst nach 48 Stunden erreicht. Auf Grund der bekannten hohen Reaktivität einer solchen Lösung sind zusätzliche Sicherheitsmassnahmen, wie beispielsweise eine Schnellspülung, Schnellkühlung oder ähnliches, zu treffen.

Reinigungsbäder zur Entfernung von Braunsteinrückständen

[0040] Um eventuell anhaftende Braunsteinrückstände zu entfernen wurden die entschichteten Werkzeuge mit anhaftenden Braunsteinrückständen jeweils 10 Minuten bei einer Temperatur von 20°C in eine wässrige Lösung getaucht.

[0041] Besonders gut eignen sich, wie auch aus untenstehender Tabelle 3 ersichtlich, schwach saure Lösungen, mit einem pH-Wert zwischen 3.5 und 7, da in diesem Bereich eine gute Lösung der Rückstände erfolgen kann ohne die Werkstückoberfläche des Stahls anzugreifen. Bei den besonders empfindlichen Hartmetallen empfiehlt sich in allen Fällen die Zugabe eines Inhibitors um eine korrosive Schädigung durch die Reinigungslösung zu verhindern.

[0042] Versuch M erfolgte dabei mit Ultraschall-Unterstützung. Deconex 29 AC ist ein industrieller Reiniger auf Milchsäurebasis, der zusätzlich Inhibitoren (insbesondere Benzotriazol) zum Schutz der Metalloberfläche enthält, wodurch eine Schädigung der Oberfläche durch das stärker saure Milieu vermieden wird. Derartig gereinigte Werkstücke können nach den üblichen Spül- und Trocknungsschritten ohne weiteres zur Wiederbeschichtung in einer PVD- oder CVD-Beschichtungs-anlage chargiert werden. Bei Bedarf kann ein zusätzlicher Mikrostrahlvorgang vorgesehen werden um eventuelle Unterschiede in der Oberflächenbeschaffenheit, wie sie beispielsweise durch den Einsatz von Werkzeugen nach dem ersten oder vorhergehenden Beschichtung entstehen können, auszugleichen.

[0043] Ein ähnliches Verhalten ergibt sich, wenn man die Temperatur der Reinigungslösung auf 50° erhöht und die Behandlungszeit auf 2 Minuten verkürzt. Allerdings kann hier auch bei den Versuchen K und L bereits ein leichter Angriff auf das Stahlsubstrat festgestellt werden.

Tabelle 3

Vers. Bez.	Rezeptur	pH	Lösen Braunstein	Angriff Stahl (QRS)
E	1 % Oxalsäure	1,6	schnell	gross
F	1 % Oxalsäure + NaOH	3,15	schnell	gross
G	1 % Oxalsäure + 1 % NaAc + 1 % Ac	3,75	ok	gering
H	1 % Oxalsäure + 1 % NaAc + 1 % Ac + NaOH	6, 9	langsam	kein
I	25 % H3PO4 (85%)	0, 5	schnell	gross
J	20 % Deconex 33 SP	0, 9	langsam	gross
K	1 % K2S2O5 + 1 % NaHC03 + 1 % Na2CO3	7	ok	kein
L	1 % K2S2O5 + 1 % NaHCO3 + 1 % Na2CO3 + NaOH	9	langsam	kein
M	2 % Deconex 29 AC	2	ok	kein

[0044] Reinigungslösungen wie beispielsweise in Versuchen H, K und M der obigen Tabelle sind den bis jetzt üblichen auf Wasserstoffperoxidbasis beruhenden Lösungen zur Entfernung von Braunstein vorzuziehen, da sie keine, wie unter Beispiel 12 erwähnte, zusätzliche Sicherheitsmassnahmen notwendig machen. Der Vollständigkeit halber sei aber hier noch eine Rezeptur auf Wasserstoffperoxidbasis erwähnt: H_2O_2 35%, pH-Wert 3 bis 8, Reinigungszeit bei Raumtemperatur ca. 5 min.

[0045] Besonders vorteilhaft lässt sich ein solches Verfahren auch in Einkammeranlagen durchführen, die sonst beispielsweise für Reinigungszwecke gebraucht werden, da hierbei keine hochagressiven oder schwer beherrschbaren Chemikalien eingesetzt werden müssen und somit weder teure Sonderwerkstoffe für die Ausführung der Kammer und Zubehör noch besondere Vorkehrungen wie Schnellspülung, Schnellkühlung, Druckauffanggefässe oder ähnliches notwendig sind. Eine derartige Einkammeranlage kann zu wesentlich günstigeren Kosten als herkömmliche Entschichtungsanlagen betrieben werden. Dabei können sowohl verschiedene Vor- und/oder Nachbehandlungs-, insbesondere Reinigungsschritte als auch die eigentliche Entschichtung in der Kammer durchgeführt werden womit alle Vor- oder Nachbehandlungsschritte in eventuellen zusätzlichen Reinigungsanlagen entfallen können. Gegenüber herkömliche Anlagen, die üblicherweise mit Mehrbekkensystemen und automatischem Umsetzer arbeiten, ergibt sich damit der Vorteil eines geringeren Platzbedarfs.

[0046] Anhand von Figur 1 und der, die Prozessschritte zusammenfassenden Tabelle 4, wird im Folgenden ein beispielhafter Ablauf eines typischen erfindungsgemässen Verfahren in einer Einkammeranlage dargestellt.

[0047] Figur 1 zeigt schematisch eine Spülmaschine 22 an der verschieden Medienbehälter 12, 13, 14 angeschlossen sind. Nach dem Beladen einer Halterung wie zum Beispiel einem Chargiergitter 3 mit einem beschichteten Werkstücke 29 und Abschliessen des Sprühraums 1 können verschiedene Prozessschritte durchgeführt werden.

Tabelle 4

Bezeichnung	**Aktion**	**Medium**	**Konz.**	**Dosier. [1]**	**Dauer**	**Sprühen Ja/Nein**	**T [°C]**
Vorreinigen	Zugeben aus Puffer 1, Umwälzpumpe ein	Deconex HT1153/HT 1054	3% / 2%	13	40 s	Ja	RT
	Umwälzpumpe & Heizen ein				180 s	Ja	30-55
	Abpumpen in Puffer 2				45 s	Nein	RT

(fortgesetzt)

Bezeichnung	Aktion	Medium	Konz.	Dosier. [1]	Dauer	Sprühen Ja/Nein	T [°C]
Feinreinigen	Zugeben via Dosierlanze 3	Decon. HT 1015	100%	0.01	5 s	Nein	RT
	Zulauf DI-Wasser ein, Umwälzpumpe ein	DI-Wasser		13	40 s	Ja	RT
	Umwälzpumpe & Heizen ein				180s	Ja	30-55
	Abpumpen				45 s	Nein	RT
Entschichten	Zugeben aus Puffer 3 Umwälzpumpe ein	KMnO4/NaOH	2% / 2%	13	40 s	Ja	RT
	Umwälzpumpe ein				10 - 40 min	Ja	RT
	Rückpumpen in Puffer 3				40 s	Nein	RT
Zw. Spülen	Zulauf DI-Wasser ein, Abpumpen	DI-Wasser		Zu-/ Abpumpen	35s	Nein	RT
Entf. Manganoxid	Zugeben aus Puffer 1 Umwälzpumpe ein	Citronensäure + DMEA	5%	13	40 s	Ja	RT
	Umwälzpumpe ein				1 min	Ja	20-55
	Rückpumpen in Puffer 1				40 s	Nein	RT
Zw. Spülen	Zulauf DI-Wasser ein, Abpumpen	DI-Wasser		Zu-/ Abpumpen	35s	Nein	RT
Spülen al-kal.	Zugeben via Dosierlanze 1 Zulauf DI-Wasser ein, Umwälzpumpe ein	NaOH	30%	0.12	60s	Nein	RT
		DI-Wasser		13	90 s	Ja	RT
	Umwälzpumpe ein				2 min	Ja	RT
	Abpumpen				45 s	Nein	RT

(fortgesetzt)

Bezeichnung	Aktion	Medium	Konz.	Dosier. [1]	Dauer	Sprühen Ja/Nein	T [°C]
Spülen m. Korrosions-schutz I	Zugeben via Dosierlanze 2	DMEA	100%	0.04	20 s		RT
	Zulauf DI-Wasser ein Umwälzpumpe ein	DI-Wasser		13	90 s	Ja	RT
	Umwälzpumpe & Heizen ein				150	Ja	25-55
	Abpumpen				45	Nein	RT
Spülen m. Korrosions-schutz II	Zugeben via Dosierlanze 2	DMEA	100%	0.04	20 s		RT
	Zulauf DI-Wasser ein Umwälzpumpe ein	DI-Wasser		13	90 s	Ja	RT
	Umwälzpumpe & Heizen ein				150	Ja	25-55
	Abpumpen				45	Nein	RT
Trocknen		Heißluf			40	Nein	80-120
Kammervolumen: ca. 125 1							

[0048] Im vorliegenden Beispiel wird entsprechend Tabelle 4 zunächst eine Vorreinigung gefolgt von einer Feinreinigung durchgeführt. Dabei wird zunächst aus einem ersten Behälter 12 über eine erste Zulaufpumpe 15 und einer ersten Leitung 18 ein erste wässrige Reinigungslösung zugeführt, die 3 % eines ersten industriellen Reinigers sowie 2 % eines zweiten industriellen Reinigers enthält. Gleichzeitig wird eine Umwälzpumpe 5 eingeschaltet, die die Reinigungslösung über eine Umwälzleitung 4 und Sprührotoren 2 gleichmässig auf die Werkstücke 29 verteilt. Anschliessend wird für drei Minuten die Temperatur der Reinigungslösung auf 55° C aufgeheizt und der Sprühvorgang fortgesetzt. Am Ende der Vorreinigung wird die erste Reinigungslösung über ein Mehrwegventil 30 und eine erste Rückleitung 9 zurück in Behälter 12 gepumpt. Bei der folgenden Feinreinigung wird eine ähnliche Vorgangsweise gewählt, wobei deionisiertes Wasser über Zulauf 21 und ein dritter industrieller Reiniger über eine erste Dosierlanze 23 zugegeben, über den Sprühkreislauf 2, 4, 5 umgewälzt und temperiert und anschliessend über Ablaufpumpe 7, das Mehrwegventil 30 und Ablauf 8, der in einem hier nicht näher dargestellten Sammelbehälter führt, abgeleitet wird.

[0049] Für die Vorreinigung wurde dabei als erster Reiniger ein industrieller Reiniger auf Amin Basis verwendet, wohingegen der zweite Reiniger aus einer Mischung von Phosphat, Silicat und Acetat besteht. Der für die Feinreinigung eingesetzte dritte industrielle Reiniger besteht aus Kaliumhydroxid mit einem Zusatz aus Acetat.

[0050] Zur Durchführung des eigentlichen Entschichtungsschrittes wird eine jeweils 2-%ige Lösung von Kaliumpermanganat und Natronlauge aus einem zweiten Behälter 13 über eine zweite Pumpe 16 und zweiten Zulauf 19 zugegeben. Mit dieser Lösung werden die Teile je nach Schichtdikke für 10 bis 40 Minuten durch Einschalten des Sprühkreislaufs 2, 4, 5 behandelt und die Lösung anschliessend in den Behälter 13 über Rücklaufpumpe 6 und zweite Rückleitung 10 rückgeführt.

[0051] Nach einer Zwischenspülung mit DI-Wasser folgt ein Prozessschritt zur Entfernung eventueller Braunsteinrückstände, wobei aus einem dritten Behälter 14 über eine dritte Zulaufpumpe 17 und dritte Leitung 20 eine 5-%ig wässrige Citronensäurelösung, die vorteilhafterweise auch einen Korrosionsschutz, beispielsweise auf Aminbasis wie Morpholin, enthält zugeführt wird. Nach Umwälzsprühen und Einwirkung der Zitronensäurelösung wird diese über Ablaufpumpe 7, Mehrwegventil 30 und dritte Rückleitung 11 in Behälter 14 rückgeführt. Nach einer Spülung mit DI-Wasser wird zur Durchführung einer alkalischen Reinigung deionisiertes Wasser über Zulauf 21 und Natronlauge über eine zweite Dosierlanze 24 zugegeben, umgewälzt und abgeleitet. Derartige Zwischenspülungen können auch zwischen anderen Prozesschritten vorgesehen werden um eventuelle störende Verunreinigungen aus einem vorhergehenden Prozesschritt zu eleminieren. Weiters ist es aus diesem Grund auch vorteilhaft die Ableitungen aus dem Sprühraum zu

den Pumpen 5, 6 und 7 möglichst kurz zu halten.

[0052] Um die Werkstücke 29 während des abschliessenden Trocknungsprozesses und eventueller Zwischenlagerung zuverlässig vor Korrosion zu schützen wird zweimal DI-Wasser über Zulauf 21 und ein Korrosionsschutzmittel auf Amin Basis über eine dritte Dosierlanze 25 zugegeben, das Gemisch auf eine Temperatur zwischen 25 bis 55°C erwärmt, die Werkstücke 29 durch Umwälzsprühen behandelt und anschliessend die Korrosionsschutzlösung über Ablaufumpe 7, das Mehrwegventil 30 und Ablauf 8 abgeleitet.

[0053] Abschliessend werden die Werkstücke 29 über eine hier nur schematisch gezeigte Warmlufttrocknung bzw. -umwälzung 26, 27 getrocknet. Vorzugsweise werden die einzelnen Verfahrensschritte in bekannter Weise über eine Prozesssteuerung koordiniert.

[0054] Die so behandelten Teile sind vollkommen entschichtet und können im Allgemeinen direkt und ohne weitere Vorbehandlung zur Wiederbeeschichtung in eine Vakuumbehandlungsanlage eingebracht werden. Bei Bedarf können vor oder nach der Beschichtung noch weitere Oberflächenbehandlungsschritte wie beispielsweise Mikrostrahlen mit Korrund oder Siliziumkarbid, Glasperlenstrahlen oder ähnliches durchgeführt werden.

[0055] Ein solches Verfahren eignet sich besonders für im wesentlichen zylindrische Werkstücke, wie zum Beispiel Wälz-, Schaft-, Kugelkopfräser oder andere Schaftwerkzeuge. Für die Behandlung von Kleinteile können beispielsweise mehrere übereinanderliegende Chargiergitter bzw. eine oder mehrere Drehtrommeln vorgesehen werden.

[0056] Zur Überwachung der Wirksamkeit/Verunreinigung der einzelnen Chemikalien können entsprechende Sensoren beispielsweise in den Behältern 12 bis 14, den entsprechenden Zuläufen (18 bis 20) und Rückleitungen (9 bis 10) bzw. im Sprühraum 1 angebracht werden, die beispielsweise bei Überschreitung einer bestimmten Metallionenkonzentration oder zu geringer Aktivität des Reinigungs-/Entschichtungsreagens eine Alarmfunktion oder einen automatischen Wechsel einer oder mehrerer Behandlungslösungen bewirken.

BEZUGSZEICHENLISTE

[0057]

1	Sprühraum
2	Sprührotoren
3	Chargiergitter
4	Umwälzleitung
5	Umwälzpumpe
6	Rücklaufpumpe
7	Ablaufpumpe
8	Ablauf
9	erste Rückleitung
10	zweite Rückleitung
11	dritte Rückleitung
12	erster Behälter
13	zweiter Behälter
14	dritter Behälter
15	erste Zulaufpumpe
16	zweite Zulaufpumpe
17	dritte Zulaufpumpe
18	erster Zulauf
19	zweiter Zulauf
20	dritter Zulauf
21	Zulauf
22	Spülmaschine
23	erste Dosierlanze
24	zweite Dosierlanze
25	dritte Dosierlanze
26	Warmluft Einlaß
27	Warmluft Auslaß
28	Heizschlange
29	Werkstück
30	Mehrwegventil

Patentansprüche

1. Verfahren zum Ablösen einer porigen Hartschicht von einem Werkstück, **dadurch gekennzeichnet, dass** unmittelbar auf dem Werkstück zur Verbesserung des Ablöseverhaltens zumindest eine chrom- und aluminiumhaltige Schicht aufgebracht wird, und das Werkstück mit einer alkalischen Lösung, die Kaliumpermanganat, Cerammoniumnitrat, Kaliumperoxidisulfat, Natriumperoxidisulfat oder eine Mischung daraus als starkes Oxidationsmittel enthält, entschichtet wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Schichtsystem mittels PVD- bzw. CVD-Verfahren aufgebracht wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die zumindest eine Schicht zumindest eines der folgenden Werkstoffe umfasst: metallisches AlCr, TiAlCr sowie andere AlCr-Legierungen und/oder die nitridischen, karbidischen, karbonitridischen, boridischen oder nitridoboridischen Hartstoffverbindungen des Aluminiumchroms oder anderer AlCr-Legierungen.

4. Verfahren nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die zumindest eine Schicht aus einer Abfolge von Schichten besteht, die jeweils zumindest einen der genannten Werkstoffe umfassen.

5. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Anteil des Chroms am Metallgehalt der Schicht zwischen 20 und 70% liegt.

6. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Anteil des Aluminiums am Metallgehalt der Schicht zwischen 30 und 80% liegt.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1, 3 und 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** im Schichtsystem auf der Schicht eine oder mehrere Deckschichten aus zumindest einer Hartstoffverbindung aufgebracht werden, wobei die Hartstoffverbindung zumindest ein Metall und zumindest ein Nichtmetall umfasst, das Metall zumindest eines der Elemente der IV, V, und VI Nebengruppe des Periodensystems der Elemente (insbesondere Ti, Zr, Hf; V, Nb, Ta; Cr, Mo, W), Aluminium oder Si und das Nichtmetall C, N, B oder O ist.

8. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** der pH-Wert der alkalischen Lösung zwischen 7 und 15, bevorzugt größer 9 und eine Permanganatkonzentration von 1 bis 50 g/l eingestellt wird.

9. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Entschichtungstemperatur der Permanganatlösung zwischen 0 und 30°C, bevorzugt aber bei Raumtemperatur gehalten wird.

10. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** nach dem Ablösen des Schichtsystems eine Reinigung in wässriger Lösung durchgeführt wird um eventuelle Braunsteinrückstände von der Oberfläche des Werkstücks zu lösen.

11. Verfahren nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** der pH-Wert der wässrigen Lösung zwischen 2 und 9, bevorzugt zwischen 3.5 und 7 eingestellt wird.

12. Verfahren nach Anspruch 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Lösung Phosphorsäure, eine Carbonsäure oder eine Hydroxycarbonsäure enthält.

13. Verfahren nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** die alkalische und/oder die wässrige Lösung zusätzlich einen Inhibitor zum Schutz der Oberfläche der Werkstücke vor Korrosion beinhaltet.

14. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Werkstück in einer Einkammeranlage entschichtet wird, wobei zumindest ein weiterer Behandlungsschritt in der Einkammeranlage vorgenommen wird.

15. Verfahren zum Ablösen einer porigen Hartschicht von einem Werkstück, **dadurch gekennzeichnet, dass** unmittelbar auf dem Werkstück zur Verbesserung des Ablöseverhaltens zumindest eine chrom- und aluminiumhaltige Schicht aufgebracht wird, und das Werkstück mit einer alkalischen Lösung, die Kaliumpermanganat, Cerammoniumnitrat, Kaliumperoxidisulfat, Natriumperoixidisulfat oder eine Mischung daraus als starkes Oxidationsmittel ent-

hält, in einer Einkammeranlage entschichtet wird, wobei zumindest ein weiterer Behandlungsschritt in der Einkammeranlage vorgenommen wird der zumindest einen Reinigungsvorgang oder zumindest einen Spülvorgang oder eine Kombination aus zumindest einem Reinigungs- und Spülvorgang umfasst.

16. Verfahren nach Anspruch 15, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Reinigungsvorgang zumindest eine Vor- bzw. Feinreinigung umfasst.

17. Verfahren nach Anspruch 15 oder 16, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Spülvorgang zumindest ein alkalisches Spülen bzw. zumindest ein Spülen mit Korrosionsschutz umfasst.

18. Verfahren nach einem der Ansprüche 14 bis 17, **dadurch gekennzeichnet, dass** der weitere Behandlungsschritt ein abschliessendes Trocknen der Werkstücke umfasst.

Claims

1. Method for removing a porous hard coating from a workpiece, **characterised in that** directly on the workpiece, to improve the separation behaviour, is applied at least one layer containing chromium and aluminium, and the coating is removed from the workpiece with an alkaline solution which contains potassium permanganate, cerammonium nitrate, potassium peroxidisulphate, sodium peroxidisulphate or a mixture thereof as a strong oxidant.

2. Method according to claim 1, **characterised in that** the coating system is applied by means of PVD or CVD processes.

3. Method according to claim 1, **characterised in that** the at least one coating comprises at least one of the following materials: metallic AlCr, TiAlCr and other AlCr alloys and/or the nitridic, carbidic, carbonitridic, boridic or nitridoboridic hard material compounds of aluminium chromium or other AlCr alloys.

4. Method according to claim 3, **characterised in that** the at least one coating comprises a sequence of layers which each at least comprise one of the said materials.

5. Method according to claim 1, **characterised in that** the proportion of chromium in the metal content of the coating is between 20 and 70%.

6. Method according to claim 1, **characterised in that** the proportion of aluminium in the metal content of the coating is between 30 and 80%.

7. Method according to any of claims 1, 3 and 4, **characterised in that** in the coating system on the layer are applied one or more cover layer of at least one hard material compound, wherein the hard material compound comprises at least one metal and at least one non-metal, the metal being at least one of the elements of the IV, V and VI subgroups of the periodic system of elements (in particular Ti, Zr, Hf; V, Nb, Ta; Cr, Mo, W), aluminium or Si, and the non-metal C, N, B or O.

8. Method according to claim 1, **characterised in that** the pH value of the alkaline solution is set between 7 and 15, preferably greater than 9 and a permanganate concentration of 1 to 50 g/l is set.

9. Method according to claim 1, **characterised in that** the temperature of the permanganate solution at which the coating is removed is between 0 and 30°C, but is preferably held at room temperature.

10. Method according to claim 1, **characterised in that** after removal of the coating system, cleaning is performed in an aqueous solution to detach any manganese peroxide residue from the surface of the workpiece.

11. Method according to claim 10, **characterised in that** the pH value of the aqueous solution is set between 2 and 9, preferably between 3.5 and 7.

12. Method according to claim 11, **characterised in that** the solution contains phosphoric acid, a carbonic acid or a hydroxycarbonic acid.

13. Method according to claim 10, **characterised in that** the alkaline and/or aqueous solution also contains an inhibitor

to protect the surface of the workpiece from corrosion.

14. Method according to any of the preceding claims, **characterised in that** the coating is removed from the workpiece in a single chamber system, wherein at least one further treatment step is performed in the single chamber system.

15. Method for removing a porous hard coating from a workpiece, **characterised in that** directly on the workpiece, to improve the separation behaviour, is applied at least one layer containing chromium and aluminium, and the coating is removed from the workpiece in a single chamber system with an alkaline solution containing potassium permanganate, cerammonium nitrate, potassium peroxidisulphate, sodium peroxidisulphate or a mixture thereof as a strong oxidant, wherein at least one further treatment step is performed in the single chamber system which comprises at least one cleaning process or at least one rinsing process or a combination of at least one cleaning and rinsing process.

16. Method according to claim 15, **characterised in that** the cleaning process comprises at least one preclean or fine clean.

17. Method according to claim 15 or 16, **characterised in that** the rinsing process comprises at least one alkaline rinse or at least one rinse with corrosion protection agent.

18. Method according to any of claims 14 to 17, **characterised in that** the further treatment step comprises a final drying of the workpiece.

Revendications

1. Procédé de détachement d'une couche dure poreuse d'une pièce à travailler, **caractérisé en ce qu'**au moins une couche contenant du chrome et de l'aluminium est appliquée directement sur la pièce à travailler afin d'améliorer le comportement de détachement, et la pièce à travailler est décapée avec une solution alcaline contenant du permanganate de potassium, du nitrate de cerammonium, du sulfate de peroxyde de potassium, du sulfate de peroxyde de sodium ou leur mélange en tant qu'oxydant fort.

2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** le système de couches est appliqué au moyen d'un procédé de dépôt en phase vapeur et/ou de dépôt chimique en phase vapeur.

3. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** la ou les couches comportent au moins un des matériaux suivants : AlCr métallique, TiAlCr et d'autres alliages AlCr et/ou les liaisons de substance dure à nitrure, à carbure, à carbure et nitrure, à borure ou à nitrure et borure de l'aluminium-chrome ou d'autres liaisons AlCr.

4. Procédé selon la revendication 3, **caractérisé en ce que** la ou les couches sont constituées d'une successions de couches comportant respectivement au moins un des matériaux cités.

5. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** le pourcentage de chrome par rapport à la teneur en métal de la couche est compris entre 20 et 70%.

6. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** le pourcentage d'aluminium par rapport à la teneur en métal de la couche est compris entre 30 et 80%.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1, 3 et 4, **caractérisé en ce qu'**une ou plusieurs couches de recouvrement composées d'au moins une liaison de substance dure sont appliquées sur la couche dans le système de couches, la liaison à substance dure comportant au moins un métal et au moins un matériau non métallique, le métal étant au moins un des éléments du sous-groupe IV, V, et VI de la table périodique des éléments (en particulier Ti, Zr, Hf ; V, Nb, Ta ; Cr, Mo, W), de l'aluminium ou du Si et le matériau non métallique état C, N, B ou O.

8. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** le pH de la solution alcaline est réglé pour être compris entre 7 et 15, de préférence pour être supérieur à 9 et une concentration de permanganate est réglée pour aller de 1 à 50 g/l.

9. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** la température de décapage de la solution de permanganate est comprise entre 0 et 30°C, mais de préférence maintenue à la température ambiante.

10. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce qu'**un nettoyage dans une solution aqueuse est réalisé après le détachement du système de couches afin de dissoudre d'éventuels résidus de pyrolusite de la surface de la pièce à travailler.

11. Procédé selon la revendication 10, **caractérisé en ce que** le pH de la solution aqueuse est réglé entre 2 et 9, de préférence entre 3,5 et 7.

12. Procédé selon la revendication 11, **caractérisé en ce que** la solution acide phosphorique contient un acide carboxylique ou un acide hydroxycarboxylique.

13. Procédé selon la revendication 10, **caractérisé en ce que** la solution alcaline et/ou aqueuse renferme en plus un inhibiteur destiné à protéger la surface des pièces à travailler de la corrosion.

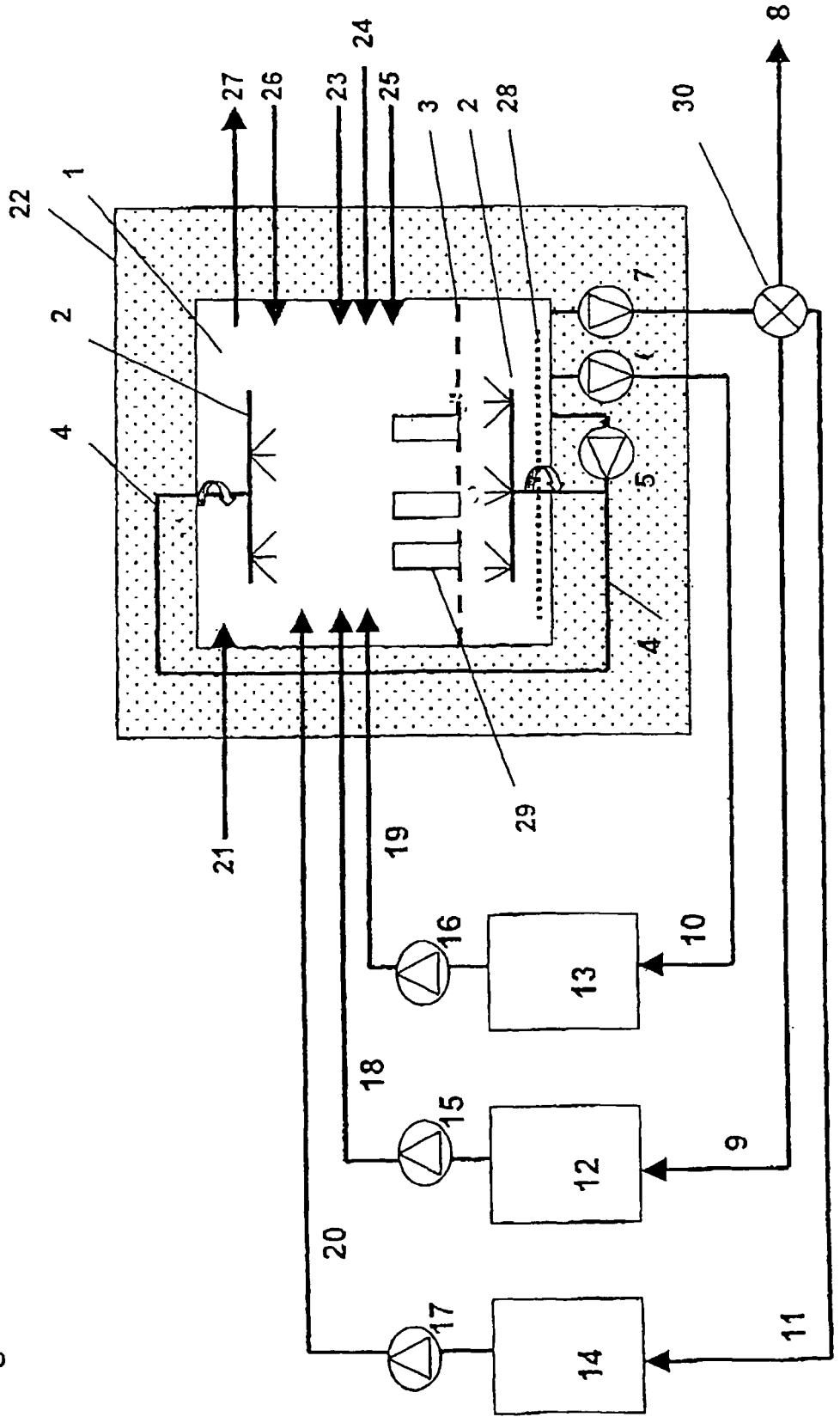
14. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la pièce à travailler est décapée dans une installation à chambre unique, au moins une autre étape de traitement étant réalisée dans l'installation à chambre unique.

15. Procédé de détachement d'une couche dure poreuse d'une pièce à travailler, **caractérisé en ce qu'**au moins une couche contenant du chrome et de l'aluminium est appliquée directement sur la pièce à travailler afin d'améliorer le comportement de détachement, et la pièce à travailler est décapée avec une solution alcaline contenant du permanganate de potassium, du nitrate de cerammonium, du sulfate de peroxyde de potassium, du sulfate de peroxyde de sodium ou leur mélange en tant qu'oxydant fort dans une installation à chambre unique, au moins une autre étape de traitement étant réalisée dans l'installation à chambre unique et comportant au moins un processus de nettoyage ou au moins un processus de rinçage ou une combinaison d'au moins un processus de nettoyage et de rinçage.

16. Procédé selon la revendication 15, **caractérisé en ce que** le processus de nettoyage comporte au moins un prénettoyage ou un nettoyage fin.

17. Procédé selon la revendication 15 ou 16, **caractérisé en ce que** le processus de nettoyage comporte au moins un nettoyage alcalin ou au moins un nettoyage anti-corrosion.

18. Procédé selon l'une quelconque des revendications 14 à 17, **caractérisé en ce que** l'autre étape de traitement comporte un séchage final des pièces à travailler.


1
2
3
4
5
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30

Figur 1

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- JP 3320965 B **[0003] [0006]**
- JP 2285081 A **[0004]**
- DE 4339502 **[0005] [0039]**
- WO 9964646 A **[0006]**
- WO 199954528 A **[0006]**
- EP 1186681 A **[0020]**