



(11)

**EP 3 119 928 B1**

(12)

**EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:  
**22.08.2018 Patentblatt 2018/34**

(51) Int Cl.:  
**C25F 5/00 (2006.01) C25F 7/00 (2006.01)**  
**C25F 3/06 (2006.01)**

(21) Anmeldenummer: **14711234.6**

(86) Internationale Anmeldenummer:  
**PCT/EP2014/055376**

(22) Anmeldetag: **18.03.2014**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:  
**WO 2015/139731 (24.09.2015 Gazette 2015/38)**

(54) **VERFAHREN ZUM ENTSCHICHTEN VON KERAMISCHEN HARTSTOFFSCHICHTEN VON STAHL- UND HARTMETALL-SUBSTRATEN**

METHOD FOR DELAMINATION OF CERAMIC HARD MATERIAL LAYERS FROM STEEL AND CEMENTED CARBIDE SUBSTRATES

PROCÉDÉ D'ENLÈVEMENT DE COUCHES EN MATÉRIAU CÉRAMIQUE DUR DE SUBSTRATS EN ACIER ET EN MÉTAL DUR

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR**

- **LÜMKEMANN, Andreas**  
**CH-3297 Leuzingen (CH)**
- **WÄLCHLI, Peter**  
**CH-4500 Solothurn (CH)**
- **CSELLE, Tibor**  
**CH-4515 Oberdorf (CH)**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**25.01.2017 Patentblatt 2017/04**

(74) Vertreter: **Schmauder & Partner AG**  
**Patent- & Markenanwälte VSP**  
**Zwängiweg 7**  
**8038 Zürich (CH)**

(73) Patentinhaber: **Platit AG**  
**2540 Grenchen (CH)**

- (72) Erfinder:
- **WITTEI, Birgit**  
**CH-2540 Grenchen (CH)**
  - **LAHTZ, Gunnar**  
**CH-2540 Grenchen (CH)**
  - **BÜCHEL, Christian**  
**CH-2555 Brugg (CH)**
  - **PROCHAZKA, Jan**  
**CH-2545 Selzach (CH)**

(56) Entgegenhaltungen:  
**EP-A1- 0 399 049 WO-A1-99/54528**  
**WO-A1-2009/132758 DE-A1-102004 009 757**  
**DE-A1-102010 010 771 US-A1- 2005 241 679**  
**US-A1- 2011 256 807 US-B1- 6 432 219**

**EP 3 119 928 B1**

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).

**Beschreibung**Technisches Gebiet

5 **[0001]** Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Entschichten von keramischen Hartstoffschichten von Stahl- und Hartmetall-Substraten, nämlich von Stahl- und Hartmetall-Substraten, die auf einem Teil ihrer Oberfläche eine keramische Hartstoffschicht aufweisen. Weiterhin betrifft die Erfindung für das Verfahren geeignete Halterungen.

Stand der Technik

10 **[0002]** Hartmetall-Werkzeuge finden unter anderem Verwendung in der Werkzeugindustrie und bestehen in der Regel aus Wolfram-Carbidkörner und Cobalt als Matrix. Um eine Verbesserung der Oberflächeneigenschaften zu erzielen, werden diese Werkzeuge je nach Anwendungszweck mit einer Hartstoffschicht, wie z. B. Titanitrid oder Chromnitrid, durch Vakuumbeschichtungsverfahren beschichtet. Hartstoffschichten können je nach Anwendungszweck des Werkzeu-  
 15 ges als einzelne Schicht oder als Multilayer vorliegen und beinhalten mindestens eins der chemischen Elemente Al, Ti, Cr, Si, wobei es sich um Oxide, Nitride, Carbide oder Mischverbindungen, z.B. Carbonitride handelt. Man bezeichnet diese Hartstoffschichten auch als keramische Schichten.

**[0003]** Ein Entschichten der Hartstoffschicht, nämlich einer keramischer Schicht, wird notwendig, wenn das Werkzeug nach dem Gebrauch und Nachschleifen wieder verwendet werden soll oder eine fehlerhafte Beschichtung von dem  
 20 Werkzeug zu entfernen ist. Die Schwierigkeit beim der Entschichten besteht einerseits in den unterschiedlichen aufgebrauchten Materialien, welche in einer Hartstoffschicht zum Einsatz kommen oder ob Multilagen oder Einzelschichten vorliegen und andererseits in der chemischen Unbeständigkeit des Hartmetalls an sich. Werkzeuge aus Schnellarbeitsstahl werden mit den gleichen Hartstoffschichtmaterialien beschichtet wie Hartmetall-Werkzeuge. Sie sind jedoch in der Herstellung günstiger und lassen sich auf Grund ihrer chemischen Beständigkeit leichter Entschichten als Hartmetall-  
 25 Werkzeuge.

**[0004]** Die Entschichtungsprozesse werden nach Gruppen unterschiedlicher Hartstoffschichten unterteilt, wobei eine erste Gruppe Ti und Al basierende Schichten auf Hartmetallwerkzeugen und Schnellarbeitsstahl-Werkzeugen umfasst, z. B. TiN, TiCN, TiAlN, AlTiN, TiAlN/SiN, vorliegend als Monoblock-Schicht, Gradient-Schicht oder Multilagen-Schicht. Üblich ist hier ein Entschichtungsverfahren, welches auf dem nasschemischen Entfernen von Hartstoffschichten unter  
 30 Verwendung von komplex zusammengesetzter Wasserstoffperoxidlösungen basiert, wobei typischerweise das Hartmetallwerkzeug durch das Anlegen einer Schutzspannung geschützt wird. Die Entschichtungszeit liegt ausgehend von einer 2 µm dicken, Monoblock Hartstoffschicht zwischen 4 - 24 h und ist damit sehr lang. Ebenso ist der Verbrauch der Chemikalien, die bei diesen sehr langen Entschichtungszeiten ständig erneuert werden müssen, sehr hoch. Bei komplexen Schichtsystemen, wie beispielsweise AlTiCrN versagt dieses Verfahren. Ein Entschichten ist nicht mehr möglich.

35 **[0005]** Bei Schnellarbeitsstahl-Werkzeugen wird ebenfalls eine nasschemische Entfernung von Hartstoffschichten unter Verwendung von komplex zusammengesetzten Wasserstoffperoxidlösungen durchgeführt, jedoch ohne Anwendung von Schutzspannung auf dem Werkzeug, dafür unter erhöhter Temperatur. Die Entschichtungszeit liegt ausgehend von einer 2 µm dicken, Monoblock Hartstoffschicht zwischen 1- 4 h.

**[0006]** Eine zweite Gruppe umfasst Cr basierende Schichten auf Hartmetallwerkzeugen und Schnellarbeitsstahl-Werkzeugen, z. B. CrN, AlCrN. Üblich ist hier ein Entschichtungsverfahren für beide Werkzeugtypen, welches auf dem nasschemischen Einsatz eines Gemisches aus Permanganatlösung und Lauge beruht. Der Chemikalienverbrauch ist hier gering und die Entschichtungszeiten von einer 2 µm dicken Hartstoffschicht, welche bei 1 Stunde liegt, ist relativ kurz.

**[0007]** Eine dritte Gruppe umfasst CrTi basierende Schichten auf Hartmetallwerkzeugen und Schnellarbeitsstahl-Werkzeugen, z. B. CrTiN, AlTiCrN. Für diese hoch komplex aufgebauten Hartstoffschichtsysteme sind keine chemischen  
 45 Entschichtungsmöglichkeiten auf Hartmetall-Werkzeugen bekannt. Derart beschichtete Werkzeuge mussten mittels mechanischer Verfahren entschichtet werden und der Aufwand ist hierfür sehr hoch.

**[0008]** Das Entschichten von Schnellarbeitsstahl-Werkzeugen basiert auf einem elektrochemischen Verfahren, welches als Elektrolyten eine komplex zusammengesetzte basische Peroxidlösung aufweist. Die Chemikalien sind beim Entschichten schnell verbraucht und damit wird der Aufwand sehr hoch. Bei einigen Varianten der AlTiCrN- Hartstoffschicht versagt hier aber das Verfahren.

**[0009]** Weitere auf dem Markt zugängliche Entschichtungsprozesse arbeiten ebenso im nasschemischen Bereich und zeigten bezüglich der Angreifbarkeit des Hartmetall-Werkzeuges gute Resultate bei den Hartstoff-Schichtsystemen der 1. und 2. Gruppe. Jedoch war auch die Entschichtungszeit unangemessen hoch.

Im Bereich des Entschichtens der ersten und zweiten Gruppe von Schnellarbeitsstahl-Werkzeugen sind die bekannten Prozesse teilweise ähnlich aufgebaut wie das oben erwähnte Verfahren.

55 **[0010]** Mit den bekannten Entschichtungsprozessen müssen bei den Hartstoff-Schichtsystemen der dritten Gruppe, wenn sie überhaupt einsetzbar sind, nur sehr langsame Entschichtungszeiten auf Hartmetall-Werkzeugen von wesentlich mehr als 24 h in Kauf genommen werden.

EP 3 119 928 B1

[0011] In der nachstehenden Tabelle sind die bekannten und in der Industriepraxis verwendeten Hartstoffschichten nach Gruppen und Haftvermittlungsschicht in einem Überblick aufgeführt.

# [AL1]	Schichttyp	Schichtaufbau	Haftschicht	Gruppe
1	TiN	TiN	TiN	1
2	TiCN	TiN + TiCN	TiN	1
3	TiAlN	TiAlN	-	1
4		TiN + TiAlN	TiN	1
5	AlTiN	AlTiN	-	1
6		TiN + AlTiN	TiN	1
7	TiAlN/SiN	TiN + TiAlN/SiN	TiN	1
8		TiN + AlTiN/SiN	TiN	1
9		TiN + AlTiN + TiAlN/SiN	TiN	1
10		TiN + TiAlN/SiN + TiN/SiN	TiN	1
11	TiAlN/SiN/AlCrON	TiN + TiAlN/SiN + AlCrON	TiN	?
12	TiAlCrN/SiN	TiN/CrN + TiAlN/SiN + AlTiCrN/SiN + TiN/SiN	CrN o. TiN	?
13		TiN/CrN + TiAlCrN/SiN	CrN o. TiN	3
14		TiN/CrN + AlTiCrN/SiN	CrN o. TiN	3
15	CrN	CrN	CrN	2
16	AlCrN	AlCrN	-	2
17		CrN + AlCrN	CrN	2
18	AlCrN/TiAlN	CrN + AlCrN + TiAlN	CrN	2
19	AlCrN/SiN	CrN + AlCrN/SiN	CrN	2
20		CrN + AlCrN + AlCrN/SiN	CrN	2
21	CrTiN	CrTiN	CrN o. TiN	3
22	AlTiCrN	AlTiCrN	-	3
23		TiN/CrN + AlTiCrN	CrN o. TiN	3
24		TiN/CrN + AlCrN + AlTiCrN	CrN o. TiN	3
25		TiN/CrN + AlCrN + AlCrTiN	CrN o. TiN	3

[0012] Ein Verfahren zum Entschichten von Hartmetallwerkzeugen ist aus der WO 99/54528 A1 bekannt, welches das Absprennen einer Hartstoffschicht vom Hartmetallwerkzeug ermöglicht. Dabei wird auf dem Hartmetallwerkzeug elektrolytisch eine Wolframoxidschicht gebildet, die anschliessend in einer mechanischen Nachbehandlung entfernt werden muss. Dieses Verfahren ist sehr schnell, da es Entschichtungszeiten der ersten und zweiten Gruppe unter 30 min verspricht. Nachteilig ist hier die Notwendigkeit einer mechanischen Nachbehandlung der gebildeten Wolframoxidschicht.

[0013] Aus der WO 2003/085 174 A2 ist ein Verfahren bekannt, welches Oberflächenbereiche mittels gepulsten Strom von Bauteilen entfernt. Als Bauteil wird beispielhaft eine Turbinenschaufel angegeben, welche aus einer Nickel-Cobalt-Superlegierung besteht. Die zu entfernende Schicht ist metallisch mit insbesondere der Zusammensetzung MCrAlY, wobei M für ein Element aus der Gruppe Eisen, Kobalt oder Nickel steht. Für ein Entschichten von keramischen Schichten von Werkstücken, nämlich von Stahl- und Hartmetall-Substraten, die auf einem Teil ihrer Oberfläche eine keramische Hartstoffschicht aufweisen, ist das aus der WO 2003/085 174 A2 bekannte Verfahren in der dort offenbarten Form nicht

geeignet.

#### Darstellung der Erfindung

5 **[0014]** Die vorliegende Erfindung setzt sich zur Aufgabe, ein Verfahren zum Entschichten vorzuschlagen, welches Hartstoffschichten der ersten Gruppe schneller und einfacher von Hartmetall-Werkzeugen entfernt, Hartstoffschichten der zweiten Gruppe von Hartmetall- und Schnellarbeitsstahl-Werkzeugen gleichwohl zu entschichten vermag, und Hartstoffschichten der dritten Gruppe, die bislang nicht oder nur teilweise chemisch entfernt werden können, ebenso schnell und einfach auf Hartmetall- sowie Schnellarbeitsstahl-Werkzeugen entschichten kann.

10 **[0015]** Die Aufgabe der Erfindung wird durch ein Verfahren nach Anspruch 1 gelöst. Die Massnahmen der Erfindung haben zunächst einmal zur Folge, dass für keramisch beschichtete Hartmetall-Werkstücke und für Werkstücke mit einer keramischen Hartstoffschicht ein Verfahren zur Verfügung gestellt wird, welches bis zu einer Haftschiicht oder bis zur Hartmetallschicht die keramische Schicht entfernt. Dadurch bleibt das Werkstück, insbesondere in dem Bereich, in dem sich keine keramische Schicht befindet, vom chemischen Angriff verschont. Gemäss der vorliegenden Erfindung wird  
15 allenfalls erst in einem zweiten Schritt diese sehr dünne Haftvermittlungsschicht entfernt, nämlich - wie bekannt und üblich - mit peroxidischen Lösungen unter Schutzspannung am Werkzeug.

**[0016]** Da die Entschichtungszeit im Verfahrensschritt gemäss der vorliegenden Erfindung im Minutenbereich und im zweiten, herkömmlichen Schritt aufgrund der sehr dünnen Haftschiicht ebenfalls im Minutenbereich liegt, findet kein Angriff mehr auf dem Hartmetall statt. Damit wird der Nachteil des Verfahrens aus der WO 2003/085 174 A2 behoben,  
20 dass das Werkstück in dem Bereich, in dem sich keine zu entschichtende Oberflächenschicht befindet, angegriffen würde.

**[0017]** Bei Hartstoffschichtsystemen der ersten und der dritten Gruppe ohne eine TiN-Haftvermittlungsschicht wird das Verfahren gemäss der vorliegenden Erfindung zu schnellen Entschichtungszeiten führen, jedoch wird das Hartmetall hier angegriffen und muss über mechanische Methoden, wie Nachschleifen, Aufpolieren oder Mikrostrahlen nachbehandelt werden. Für Schnellarbeitsstahl-Werkzeuge ist das Verfahren gemäss der vorliegenden Erfindung für keramische Hartstoffschichten der zweiten und dritten Gruppe vorgesehen. Liegt eine Haftvermittlungsschicht aus TiN vor, so wird bis zu dieser mit dem neuen Verfahren entschichtet und in einem zweiten Schritt mit üblichen Methoden, diese sehr dünne Haftvermittlungsschicht entfernt. Dies geschieht mit peroxidischen Lösungen unter erhöhter Temperatur. Liegt keine Haftvermittlungsschicht aus TiN vor, so wird mit dem Verfahren vollständig entschichtet. Es empfiehlt sich aber in einem weiteren Schritt ein nach Stand der Technik übliches peroxidisches Entschichtungsbad unter erhöhter Temperatur einzusetzen, um Verfärbungen, die während dem Einsatz des neuen Verfahrens entstehen können, zu entfernen.  
25

**[0018]** Vorteilhaft ist es, wenn die Endpunkterkennung dadurch durchgeführt wird, dass die Spannung gemessen oder bestimmt wird, die zum Erreichen eines bestimmten Stromes benötigt wird, nach einem Beobachten eines Absinken der Spannung die Spannung wieder ihren ursprünglichen Wert erreicht.  
30

**[0019]** Besonders vorteilhaft ist es, wenn die Werkstücke in eine Halterung gesteckt werden, die so ausgebildet ist, dass sie Werkstücke mit unterschiedlichen Durchmesser aufzunehmen vermag, sie dabei zu kontaktieren und gleichzeitig die unbeschichteten Werkstoffoberflächen vor Angriff zu schützen, um sie dann im gepulsten Verfahren zu entschichten.  
35

**[0020]** Als geeignete und vorteilhafte Elektrolyte haben sich 2 bis 50 %ige Mineralsäuren mit einem pH-Wert 0.5 bis -1.1, vorzugsweise 5 bis 25 %ige Salpetersäure mit einem pH-Wert von 0.09 bis -0.7 und einer Stoffmengenkonzentration  $c = 0.81 \text{ mol/dm}^3$  bis 4.54 und höchst vorzugsweise 8 bis 15 %ige Salpetersäure mit einem pH-Wert -0.12 bis -0.41 und einer Stoffmengenkonzentration  $c = 1.32 \text{ mol/dm}^3$  bis 2.58 als saurer Elektrolyt und eine Lösung von 1 L Wasser, 10 ml bis 500 ml einer 50%igen Lauge mit einem pH-Wert 13.1 bis 14.8 und einer Stoffmengenkonzentration  $c = 0.14 \text{ mol/dm}^3$  bis 6.9, vorzugsweise 20 ml bis 100 ml einer 50%igen Lauge mit einem pH-Wert 13.4 bis 14.1 und einer Stoffmengenkonzentration  $c = 0.27 \text{ mol/dm}^3$  bis 1.36 und höchst vorzugsweise 30 ml bis 80 ml einer 50%igen KOH mit einem pH-Wert 13.6 bis 14.0 und einer Stoffmengenkonzentration  $c = 0.405 \text{ mol/dm}^3$  bis 1.0 und 4 g bis 55 g eines Oxidationsmittels, vorzugsweise 10 g bis 35 g eines Permanganats mit einer Stoffmengenkonzentration  $c = 0.06 \text{ mol/dm}^3$  bis 0.23 und höchst vorzugsweise 15 g bis 25 g Kaliumpermanganat mit einer Stoffmengenkonzentration  $c = 0.095 \text{ mol/dm}^3$  bis 0.158 als basischer Elektrolyt herausgestellt.  
40

**[0021]** Bei einen sauren Elektrolyt ist es vorteilhaft, wenn die Spannungsquelle einen Strom von 10 A bis 50 A, vorzugsweise 20 A bis 40 A und höchst vorzugsweise 26 A bis 35 A, stromgesteuert gepulst, vorzugsweise unipolar und höchst vorzugsweise unipolar mit einer rechteckigen Pulsform mit einer Frequenz von 1 Hz bis 40 Hz, vorzugsweise 2 Hz bis 20 Hz und höchst vorzugsweise 3 Hz bis 8 Hz und einem Tastverhältnis (Duty Cycle) von grösser 25 % , vorzugsweise grösser 50 % und höchst vorzugsweise grösser 75 % liefert.  
45

**[0022]** Dagegen ist es bei einem basischen Elektrolyt vorteilhaft, wenn die Spannungsquelle einen Strom von 50 A bis 200 A, vorzugsweise 80 A bis 150 A und höchst vorzugsweise 90 A bis 115 A, stromgesteuert gepulst, vorzugsweise unipolar und höchst vorzugsweise unipolar mit einer rechteckigen Pulsform mit einer Frequenz von 5 Hz bis 40 Hz, vorzugsweise 10 Hz bis 35 Hz und höchst vorzugsweise 20 Hz bis 30 Hz und einem Tastverhältnis (Duty Cycle) von kleiner 50 % , vorzugsweise kleiner 35 % und höchst vorzugsweise kleiner 25 % liefert.  
55

**[0023]** Eine vorteilhafte Halterung zum Durchführen des Verfahrens für eine Vielzahl von Werkstücken weist ein leitendes Grundgehäuse mit elektrischer Kontaktierung und mindestens einer Stromzufuhr, einen Deckel mit Bohrungsöffnungen und Abdichtungen für verschiedene Stopfen auf, welche vorzugsweise wiederum mit Bohrungen verschiedener Durchmesser versehen sind.

**[0024]** Vorteilhaft ist es, wenn die Halterung das Grundgehäuse und der Deckel und die Stromzufuhrschienen mit einer elektrisch isolierenden Schicht beschichtet sind, wobei das Isolatormaterial beständig gegen Chemikalien und nicht an den Kontaktflächen aufgebracht ist, die Stopfen, welche mit Bohrungen verschiedener Durchmesser versehen sind, um verschiedene Durchmesser von Werkstücken aufnehmen zu können, aus elektrisch nicht leitenden Materialien, die chemikalienbeständig sind, angefertigt sind, vorzugsweise aus Polyoxymethylen. Dabei können die Stopfen mit O-Ringen ausgestattet sein, um ein Eindringen von Chemikalien zwischen dem Werkstück und dem Stopfen zu verhindern.

**[0025]** Eine vorteilhafte Halterung zum Durchführen des Verfahrens bei Werkstücken, die an mehreren Teilbereichen unbeschichtete Oberflächen aufweisen, insbesondere Wälzfräser, umfasst eine isolierende Bodenplatte in welche eine Stahlaufnahme mit elektrischen Kontakten und Stromzufuhr eingebracht ist und als Anode dient und gleichzeitig das aufzunehmende Werkstück vor chemischen Angriff schützt und vorzugsweise das Werkstück stehend festhält. Einem leitenden Zylinder, der als Kathode vorgesehen ist und welcher über elektrische Kontakte kontaktiert werden kann, einen Kunststoffstopfen 60 welcher das Werkstück an anderer Stelle vor chemischen Angriff schützt. Dabei kann der Zylinder, die Kunststoffaufnahme und die Stahlaufnahme austauschbar ausgebildet sein, um die verschiedenen Grössen und Formen von Werkstücken abdecken und kontaktieren zu können.

**[0026]** Die vorbenannten sowie die beanspruchten und in den nachfolgenden Ausführungsbeispielen beschriebenen, erfindungsgemäss zu verwendenden Elemente unterliegen in ihrer Grösse, Formgestaltung, Materialverwendung und ihrer technischen Konzeption keinen besonderen Ausnahmebedingungen, so dass die in dem jeweiligen Anwendungsgebiet bekannten Auswahlkriterien uneingeschränkt Anwendung finden können.

#### Kurze Beschreibung der Zeichnungen

**[0027]** Weitere Einzelheiten, Vorteile und Merkmale des Gegenstandes der vorliegenden Erfindung ergeben sich aus der nachfolgenden Beschreibung der dazu gehörenden Zeichnungen, in denen - beispielhaft - erfindungsgemässe Standschirme erläutert werden. In den Zeichnungen zeigt:

- Figur 1 eine schematische Darstellung der Anordnung zur Durchführung des Verfahrens gemäss einem ersten Ausführungsbeispiel der Erfindung mit einer Halterung für eine Vielzahl von Werkstücken;
- Figur 2 eine perspektivische Ansicht einer Halterung zur Aufnahme von einer Vielzahl von Werkstücken, in diesem Fall von Schaftwerkzeuges, zur Positionierung im Elektrolyt;
- Figur 3 eine detaillierte Darstellung der funktionalen Elemente nach Figur 2;
- Figur 4 eine Ansicht von der Seite auf die Halterung gemäss Figur 2 und 3;
- Figur 5 eine schematische Darstellung der Anordnung zur Durchführung des Verfahrens gemäss einem zweiten Ausführungsbeispiel der Erfindung;
- Figur 6 eine perspektivische Ansicht einer alternativen Halterung zur Aufnahme eines Werkstückes, hier eines Walzfräasers, bei dem die zu entschichtende Oberflächen zwischen zwei unbeschichteten Teilbereichen liegt, entsprechend der Anordnung aus Figur 5;
- Figur 7 eine detaillierte Darstellung der funktionalen Elemente nach Figur 6;
- Figur 8 eine perspektivische Darstellung, nämlich eine Fotografie der Halterung gemäss Figur 2 bis 4, in der Schaftwerkzeuge eingesetzt sind;
- Figur 9 eine Darstellung, nämlich eine Fotografie der Halterung gemäss Figur 2 bis 4, in der Schaftwerkzeuge eingesetzt sind;
- Figur 10 eine Darstellung, nämlich eine Fotografie der Schaftwerkzeuge gemäss Figur 8 und 9, nach der Entschichtung;
- Figur 11 eine perspektivische Darstellung, nämlich eine Fotografie eines Werkstückes zum Einsatz in die Halterung gemäss Figur 5 bis 7; und
- Figur 12 eine Darstellung des Spannungsverlaufes, der zur Endpunkterkennung verwendbar ist.

#### Wege zur Ausführung der Erfindung

**[0028]** Hartstoffschichten aus der ersten Gruppe und der dritten Gruppe können vom Schichtaufbau her eine TiN-Haftvermittlungsschicht mit einer Schichtdicke  $< 0.5 \mu\text{m}$  zwischen Werkzeug und eigentlicher Hartstoffschicht aufweisen. Sie bildet eine Übergangsschicht zur eigentlichen funktionellen Hartstoffschicht.

**[0029]** Es hat sich herausgestellt, dass sich diese Hartstoffschichten der ersten und der dritten Gruppe in einem geeigneten nasschemischen Ansatz mit Hilfe von elektrischen Pulsen gezielt von der Oberfläche bis hin zu der Haftschrift

aus TiN innerhalb kürzester Zeit entschichten lassen.

**[0030]** Auch wurde aus den Versuchen ersichtlich, dass, wenn Hartstoffschichten keine TiN-Haftschrift zwischen Hartmetall-Werkzeug und Hartstoffschicht aufweisen, durch den gleichen nasschemischen Ansatz und mit Hilfe von elektrischen Pulsen ebenso schnell entschichtet werden kann. Dies gilt besonders für die Hartstoffschichten der zweiten Gruppe. Jedoch wird hier das Hartmetall-Werkzeug an der Oberfläche angegriffen und muss nachbehandelt werden.

**[0031]** Weiterhin wurde mittels Versuchen festgestellt, dass sich Hartstoffschichten der zweiten und dritten Gruppe in einem geeigneten nasschemischen Ansatz mit Hilfe von elektrischen Pulsen gezielt bis entweder zur TiN- Haftschrift oder bei Abwesenheit einer solchen bis auf die Oberfläche des Schnellarbeitsstahl-Werkzeuges innerhalb kurzer Zeit entschichten lassen.

**[0032]** Hartstoffschichten der ersten Gruppe können nicht mit diesem Verfahren auf Schnellarbeitsstahl-Werkzeugen entschichtet werden, da der hier verwendete nasschemische Ansatz das Schnellarbeitsstahl-Substrat zerstört.

**[0033]** Bei der gepulsten Entschichtung dient das beschichtete Werkzeug als positiver Pol (elektrische Anode), Stahlbleche oder Stahlringe oder andere metallische Gegenstände als negativer Pol (elektrische Kathode). Der eingesetzte Elektrolyt ist abhängig von den keramischen Bestandteilen in der Hartstoffschicht.

**[0034]** So kommen für die klassifizierten Hartstoffschichten zwei verschiedene Elektrolytmedien zum Einsatz, nämlich für Hartstoffschichten der ersten Gruppe, also Ti, Al basierende Schichten ein saurer Elektrolyt, im hier beschriebenen Ausführungsbeispiel bestehend aus 10 - 15 % Salpetersäure ( $c = 1.67 - 2.58 \text{ mol/l}$ ) und einem pH- Wert von - 0,23 pH bis - 0,41 pH und für Hartstoffschichten der zweiten und dritten Gruppe, also Cr und CrTi basierende Schichten ein basischer Elektrolyt, im hier beschriebenen Ausführungsbeispiel bestehend aus 1 L Wasser mit 50 mL KOH 50 % ( $c = 0.67 \text{ mol/l}$ ) und 20.6 g Kaliumpermanganat ( $c = 0,13 \text{ mol/l}$ ) und einem pH-Wert der Lösung: von 13.5. Im hier beschriebenen Ausführungsbeispiel werden beide Elektrolyte bei Raumtemperatur betrieben. Mittels eines Pulsengenerators wird nun ein gleichmässig positives stromgepulstes Signal induziert, bis die Entschichtung eingetreten ist. Die Entschichtungszeit liegt bei einer 2  $\mu\text{m}$  dicken Hartstoffschicht zwischen 10 sec und 5 min., je nach Hartstoffschicht, eingesetztem Elektrolyten und verwendetem Werkzeugmaterial.

**[0035]** Der angelegte Strom pro Werkzeug ist abhängig von der beschichteten Oberfläche, somit auch vom Durchmesser und Geometrie des Werkzeugs, von der Art der keramischen Beschichtung und damit auch vom Elektrolyten und kann über Versuche spezifisch ermittelt werden. Der angelegte Strom für ein Hartmetall-Schaftfräser ( $\varnothing=8\text{mm}$ . Beschichtete Länge 40mm) mit Beschichtung des Schichttyp der zweiten Gruppe mit einer Schichtdicke 3  $\mu\text{m}$ , welcher im basischen Elektrolyten entschichtet wird, liegt bei 10 - 11 A. Der angelegte Strom bei dem gleichen Hartmetall-Schaftwerkzeug wie oben beschrieben, jedoch beschichtet mit einem Schichttyp der ersten Gruppe, welches aber mit dem sauren Elektrolyten entschichtet wird, beträgt 3 A. Werden mehrere Werkzeuge in der Halterung eingespannt verhalten sich die Werkzeuge wie Widerstände in einer Parallelschaltung.

**[0036]** Bei Schnellarbeitsstahl-Werkzeugen wurden die gleichen Abhängigkeiten wie bei den Hartmetall-Werkzeugen festgestellt. Der angelegte Strom pro Schnellarbeitsstahl-Werkzeug mit einem Durchmesser zwischen 6 mm bis 12 mm, welches im basischen Elektrolyten entschichtet wird, liegt bei 10 - 11 A. Im sauren Elektrolyten ist ein entsprechendes Entschichten nicht möglich, da das Werkzeug zerstört würde.

**[0037]** Die Frequenz des Pulses und seine Funktionsform sind ebenso kritische Parameter bei dieser Art des Entschichtens. Es wird stromgesteuert gepulst, vorzugsweise mit einer gleichmässigen Geometrie und höchst vorzugsweise mit einer rechteckigen bipolaren Pulsform. Die Frequenz des Pulses liegt beim basischen Elektrolyten bei 5 Hz bis 40 Hz, vorzugsweise 10 Hz bis 35 Hz und höchst vorzugsweise 20 Hz bis 30 Hz und einem Tastverhältnis (Duty Cycle) von kleiner 50 %, vorzugsweise kleiner 35 % und höchst vorzugsweise kleiner 25 %. Im sauren Elektrolyten beträgt die Frequenz 1 Hz bis 40 Hz, vorzugsweise 2 Hz bis 20 Hz und höchst vorzugsweise 3 Hz bis 8 Hz und einem Tastverhältnis (Duty Cycle) von grösser 50 % , vorzugsweise grösser 70 % und höchst vorzugsweise grösser 85 %.

**[0038]** Der auf den Werkzeugen zurück bleibende TiN-Haftlayer wird anschliessend mittels einem für das Grundmaterial, also Schnellarbeitsstahl oder Hartmetall, geeigneten nasschemischen Verfahren entschichtet. Bei Verwendung von z.B. Wasserstoffperoxidlösungen, wo das Hartmetallwerkzeug durch das Anlegen einer Schutzspannung geschützt wird, kann der TiN-Haftlayer innerhalb von 5 - 10 min entfernt werden. Ein Angriff des Hartmetalls findet in dieser kurzen Zeit nicht statt.

**[0039]** Werden Hartstoffschichtsysteme mit dem gepulsten Verfahren entschichtet, welche keine TiN-Haftlayer aufweisen, so wird im sauren wie im basischen Elektrolyten das Hartmetall angegriffen. Eine Nachbehandlung mittels Nachschleifen oder Mikrostrahlen oder Polieren ist dann nötig. Ebenfalls kann ein leichter Angriff auf Schnellarbeitsstahl-Werkzeugen unter Einsatz des basischen Elektrolyten vorkommen. Dieser Angriff ist jedoch nur minimal und bewirkt eine leichte optische Mattierung der Oberfläche.

**[0040]** Nichtbeschichtete Flächen, wie beispielsweise Schäfte von Schaftwerkzeugen, werden durch das gepulste Verfahren im sauren und im basischen Elektrolyten angegriffen und müssen demzufolge durch eine geeignete Halterung mit Schutzstopfen abgedeckt werden. Für Schaftwerkzeuge wurde speziell eine Halterung mit Schutzstopfen für das gepulste Entschichtungsverfahren entwickelt. Die Halterung kann jedoch auch für z. B. andere chemische Ablöseverfahren, wo Angriffe auf das Hartmetall stattfinden können, eingesetzt werden. Die Halterung hat die Funktion, Schaft-

## EP 3 119 928 B1

werkzeuge mit unterschiedlichen Durchmessern aufzunehmen, sie dabei zu kontaktieren und gleichzeitig die unbeschichteten Schaftoberflächen vor Angriff zu schützen, um sie dann im gepulsten Verfahren zu entschichten.

**[0041]** Die Halterung 50 für Schaftwerkzeuge besteht aus einem leitenden Grundgehäuse 52 mit elektrischer Kontaktierung und mindestens einem Stromzufuhrelement, im vorliegenden Ausführungsbeispiel einer Stromzuführungsschiene 56, einen Deckel 55 mit Bohrungsöffnungen und Abdichtungen für verschiedene Stopfen 54, welche vorzugsweise wiederum mit Bohrungen verschiedener Durchmesser versehen sind. Grundgehäuse 52 und Deckel 55 und Stromzuführungsschienen 56 werden mit einem Isolator beschichtet, wobei das Isolatormaterial beständig gegen Chemikalien sein muss und nicht an den Kontaktflächen aufgebracht sein darf. Die Stopfen 54, welche mit Bohrungen verschiedener Durchmesser versehen sind, um verschiedene Durchmesser von Schaftwerkzeugen aufnehmen zu können, sind aus nicht leitenden Materialien, die chemikalienbeständig sind, angefertigt. Die Stopfenhöhe variiert, um verschieden hohe, nicht beschichtete Schaftlängen abdecken zu können. Die Stopfen 54 sind mit O-Ringen ausgestattet, um ein Eindringen von Chemikalien zwischen Schaft und Stopfen 54 zu verhindern. In Figur 3 ist zudem eine Kontaktschiene 57 dargestellt, auf der das Werkzeug 10 steht, und eine zweiseitige Kontaktfeder 58, wobei die Kontaktschiene 57 als Festklemmvorrichtung für die Kontaktfeder dient.

**[0042]** Charakteristisch bei Verwendung der Halterung in Kombination mit den Führungs-Stopfen ist, dass nach der gepulsten Entschichtung und anschliessender Entfernung der TiN-Haftschiicht ein kleiner Ring von nichtentschichteter oder leicht angegriffener Fläche auf dem Schaftwerkzeug zurück bleibt, da eine geringe Überlappung zwischen Stopfen und beschichteter Schaftfläche und / oder eine geringe Überlappung zwischen freier Schaftoberfläche und Elektrolyt vorliegt.

**[0043]** Eine spezielle Ausführung einer Halterung hat die Funktion, z.B. Wälzfräser mit unterschiedlichen Durchmessern aufzunehmen, sie dabei zu kontaktieren und gleichzeitig die unbeschichteten Oberflächen vor Angriff zu schützen, um sie dann im gepulsten Verfahren zu entschichten.

**[0044]** Die Halterung besteht aus einer Bodenplatte 75, in welche eine isolierende Aufnahme 74 eingebracht ist und das aufzunehmende Werkstück 10 vor chemischen Angriff schützt und vorzugsweise das Werkstück 10 stehend festhält. Eine elektrische Kontaktierung 76 für das Werkstück dient als Anode, einem leitenden Zylinder 72, der als Kathode vorgesehen ist und welcher über elektrische Kontakte kontaktiert werden kann, und einem isolierenden Stopfen 60, welcher das Werkstück 10 an anderer Stelle vor chemischen Angriff schützt. Der Zylinder 72, die isolierende Aufnahme 74 und der isolierende Stopfen 60 können ausgetauscht werden um die verschiedenen Grössen und Formen der Werkstücke 10 abdecken und kontaktieren zu können.

**[0045]** Das Verfahren zum Entschichten von Schaftwerkzeugen wird im hier beschriebenen Ausführungsbeispiel - dargestellt in Figur 1 - wie folgt vorgenommen:

1. Die zu entschichtenden Schaftwerkzeuge 10 werden in die von Durchmesser und Höhe passenden Schutzstopfen gesteckt und in die Halterung 50 eingedrückt.
2. Die Halterung mit den zu entschichtenden Schaftwerkzeugen 10 wird mit dem Pluspol eines Strompulsgebers 40 kontaktiert.
3. Es muss entschieden werden, welches elektrolytische Bad 30 verwendet werden soll, nämlich ein saurer Elektrolyt für Schichten der ersten Gruppe und ein basischer Elektrolyt für Schichten der zweiten und dritten Gruppe.
4. Die kontaktierte Halterung 50 wird in das ausgewählte Elektrolytbad 30 gestellt.
5. Zwei Elektroden 20 aus Stahl werden beidseitig der Halterung platziert und diese mit dem negativen Pol des Strompulsgebers kontaktiert. Der Abstand der Stahlelektroden zum Schaftwerkzeug liegt bei 0.5 cm bis max. 2.5 cm.
6. Am Pulsgenerator 40 werden für Schaftwerkzeuge (mit Durchmesser 6 mm bis 12 mm) die Bedingungen eingestellt. Es wird dabei von 9 Schaftwerkzeugen pro Entschichtung ausgegangen. Die Halter im hier beschriebenen Ausführungsbeispiel sind für 9 Werkzeuge konzipiert.)

Schichten der 1. Gruppe:	Schichten der 2. und 3. Gruppe:
1. Beispiel: Anzahl Schaftwerkzeuge 9 mit Durchmesser 12 mm Strom: 15 A Spannung ( $U_{0Max}$ ): 40 V Stromgesteuert, Pulsform rechteckig Frequenz 5 Hz Symmetrie/Tastverhältnis: 98%	1. Beispiel: Anzahl Schaftwerkzeuge 9 mit Durchmesser 12 mm Strom: 100 A Spannung ( $U_{0Max}$ ): 50 V Stromgesteuert, Pulsform rechteckig Frequenz 25 Hz Symmetrie/Tastverhältnis: 20%
2. Beispiel: Anzahl Schaftwerkzeuge 9 mit	2. Beispiel: Anzahl Schaftwerkzeuge 9 mit

EP 3 119 928 B1

(fortgesetzt)

Schichten der 1. Gruppe: Durchmesser 6 mm Strom: 15 A Spannung ( $U_{0Max}$ ): 40 V Stromgesteuert, Pulsform rechteckig Frequenz 5 Hz Symmetrie/Tastverhältnis: 98%	Schichten der 2. und 3. Gruppe: Durchmesser 6 mm Strom: 100 A Spannung ( $U_{0Max}$ ): 50 V Stromgesteuert, Pulsform rechteckig Frequenz 25 Hz Symmetrie/Tastverhältnis: 20%
--	---

7. Einschalten des Pulsgenerators 40. Die Entschichtung beginnt augenblicklich.

8. Bei Schaftwerkzeugen 10 der ersten Gruppe wird eine Endpunkterkennung verwendet.

Bei Werkzeugen der ersten Gruppen wurde überraschenderweise ein Effekt erkannt, der als Endpunkterkennung dienen kann. Die elektrische Spannungsquelle generiert eine Funktion des Stroms über die Entschichtungszeit, dadurch wird ein ständig exakter stabiler Strom generiert. Da sich die Oberfläche der Werkzeuge im Entschichtungsprozess und somit auch der Widerstand verändert ist ein Absinken der Spannung festzustellen. Wenn die Titanitridschicht erreicht ist steigt der Widerstand so stark an bis die Spannung ihren Ursprünglichen Wert erreicht hat. Die Spannungskurve liegt hierbei im Bereich von ca. 2-10 V und es ist eine Spannungsdifferenz von ca. 2-4 V zu erwarten.

Bei Werkzeugen der zweiten und dritten Gruppe wird alle 20 bis 30 sec. die Stromzufuhr gestoppt und die Halterung mit den Schaftwerkzeugen auf Entschichtung kontrolliert.

9. Die Entschichtung ist je nach Zusammensetzung der Hartstoffschicht bei 2  $\mu$ m Schichtdicke innerhalb 10 sec bis 30 min bis auf das Werkzeug oder den TiN-Haftlayer beendet.

**[0046]** Die TiN-Haftschicht wird anschliessend mit einem herkömmlichen nasschemischen Ansatz vollständig entschichtet. Die Entschichtung ohne TiN-Haftlayer benötigt die gleiche gepulste Entschichtungszeit. Eine weitere chemische Entschichtung ist nicht nötig, allerdings erfolgt eine mechanische Nachbehandlung wegen des Angriffs des Substrates.

**[0047]** Ein etwas anderer Ablauf ist bei einem Ausführungsbeispiel zum Entschichten von Wälzfräsern vorgesehen, dargestellt in Figur 5:

1. Der zu entschichtende Wälzfräser 10 wird mit dem Pluspol eines Strompulsgebers 30 kontaktiert und in die Halterung gemäss Figur 6 und 7 gestellt und mit einem Schutzstopfen 60 versehen..

2. Es muss entschieden werden, welches elektrolytische Bad 30 verwendet werden soll, nämlich ein saurer Elektrolyt für Schichten der ersten Gruppe und ein basischer Elektrolyt für Schichten der zweiten und dritten Gruppe.

3. Der kontaktierte Wälzfräser 10 wird in das ausgewählte Elektrolytbad 30 gestellt. Mit Abstand von 0.5 cm bis max. 2,5 cm wird eine Ring-StahlElektrode aus rostfreiem Stahl, welche vergoldet wurde, um den Wälzfräser mittig platziert. Diese Stahlelektrode wird mit dem negativen Pol des Pulsgenerators 30 verbunden.

4. Am Pulsgenerator 30 werden die Bedingungen für den Wälzfräser 10 eingestellt.

Schichten der 1. Gruppe: 1. Beispiel: Wälzfräser mit Durchmesser 47 mm; Höhe 1510 mm Strom: 30 A Spannung ( $U_{0Max}$ ): 40 V Stromgesteuert, Pulsform rechteckig Frequenz 5 Hz Symmetrie/Tastverhältnis: 98%	Schichten der 2. und 3. Gruppe: 1. Beispiel: Wälzfräser mit Durchmesser 47 mm; Höhe 1510 mm Strom: 30 A Spannung ( $U_{0Max}$ ): 50 V Stromgesteuert, Pulsform rechteckig Frequenz 25 Hz Symmetrie/Tastverhältnis: 20%
2. Beispiel: Wälzfräser mit Durchmesser 33 mm; Höhe 110 mm Strom: 30 A Spannung ( $U_{0Max}$ ): 40 V Stromgesteuert, Pulsform rechteckig	2. Beispiel: Wälzfräser mit Durchmesser 33 mm; Höhe 110 mm Strom: 30 A Spannung ( $U_{0Max}$ ): 50 V Stromgesteuert, Pulsform rechteckig
Frequenz 5 Hz Symmetrie/Tastverhältnis: 98%	Frequenz 25 Hz Symmetrie/Tastverhältnis: 20%

5. Einschalten des Pulsgenerators 30. Die Entschichtung beginnt augenblicklich.

## EP 3 119 928 B1

6. Alle 20 bis 30 sec. wird die Stromzufuhr gestoppt und die Halterung 50 mit dem Walzfräser 10 auf Entschichtung kontrolliert.

7. Die Entschichtung ist je nach Zusammensetzung der Hartstoffschicht bei 2  $\mu\text{m}$  Schichtdicke innerhalb 1 min bis 10 min bis auf den TiN-Haftlayer beendet.

5 **[0048]** Die TiN-Haftschiicht wird anschliessend mit einem herkömmlichen nasschemischen Ansatz vollständig entschichtet. Die Entschichtung ohne TiN-Haftlayer benötigt die gleiche gepulste Entschichtungszeit. Eine weitere chemische Entschichtung ist nicht nötig, allerdings eine mechanische Nachbehandlung wegen des Angriffs des Substrates.

Entschichtungsbeispiele:

10

Beispiel 1:

15 **[0049]** 9 Hartmetall-Schaftwerkzeuge (Spiralbohrer  $d = 12\text{ mm}$ , K Sorte) mit einer 3.4  $\mu\text{m}$  dicken AlTiN-Schicht (Schichttyp-Tabelle: Schicht # 6) und vorhandenen TiN-Haftvermittlungsschicht wurden im speziell entwickelten Halter mit Schutzstopfen eingebracht und in einer 10 %igen Salpetersäurelösung als Elektrolyt eingetaucht, bei einem gepulsten Strom  $I_{\text{Funktion}}$  von 15 A mit einer Frequenz von 5Hz, einem Tastverhältnis von 98% bis auf den Haftschiichtlayer TiN entschichtet. Die Stahlelektroden hatten einen Abstand zum Hartmetall-Werkzeug von 1 - 2 cm. Die Entschichtungsdauer betrug 2 min und wurde mit der Endpunkterkennung abgeschlossen. In einem weiteren Prozess-Schritt, der dem Stand der Technik entspricht, wird der TiN-Haftlayer in einem peroxidischen Entschichtungsbad unter Einwirkung von Schutzspannung auf den Schaftwerkzeugen vollständig entschichtet. Die Entschichtungszeit hier beträgt ca. 5 bis 10 min. Im Rasterelektronenmikroskop konnten keine Angriffe auf den Werkzeugen nach der Entschichtung festgestellt werden.

20

Beispiel 2:

25 **[0050]** Ein Hartmetall-Wälzfräser ( $d = 470\text{ mm}$ ) mit einer 7.2  $\mu\text{m}$  dicken AlTiN-Schicht (Schichttyp-Tabelle: Schicht # 6), einer Färbedeckschicht bestehend aus Al, Ti, N und vorhandener TiN-Haftvermittlungsschicht wurde in einer 12 %igen Salpetersäurelösung als Elektrolyt eingetaucht, bei einem gepulsten Strom  $I_{\text{Funktion}}$  von 30 A mit einer Frequenz von 5Hz, einem Tastverhältnis von 98% bis auf den Haftschiichtlayer TiN entschichtet. Die Ring-Stahlelektrode hatte einen Abstand zum HM-Werkzeug von 1.5 cm. Die Entschichtungsdauer betrug 3 min.

30

Beispiel 3 :

35 **[0051]** 9 Hartmetall-Stangen ( $d = 6\text{ mm}$ , K Sorte) mit jeweils einer 3.7  $\mu\text{m}$  dicken Ti-AlN/SiN - Schicht (Schichttyp-Tabelle: Schicht # 7) und vorhandenen TiN-Haftvermittlungsschicht wurden im speziell entwickelten Halter mit Schutzstopfen eingebracht und in einer 12 %igen Salpetersäurelösung als Elektrolyt eingetaucht, bei einem gepulsten Strom  $I_{\text{Funktion}}$  von 15 A mit einer Frequenz von 5Hz, einem Tastverhältnis von 98% bis auf den Haftschiichtlayer TiN entschichtet. Die Stahlelektroden hatten einen Abstand zum Hartmetall-Werkzeug von 1 - 2 cm. Die Entschichtungsdauer betrug 2 min und wurde mit der Endpunkterkennung abgeschlossen.

40

Beispiel 4:

45 **[0052]** 9 Hartmetall-Schaftwerkzeuge ( $d = 12\text{ mm}$ , K Sorte) mit einer 3.1  $\mu\text{m}$  dicken AlTiCrN-Schicht (Schichttyp-Tabelle: Schicht # 23) und vorhandenen TiN-Haftvermittlungsschicht wurden im speziell entwickelten Halter mit Schutzstopfen eingebracht und in einer basischen Kaliumpermanganatlösung mit folgender Zusammensetzung 1L  $\text{H}_2\text{O}$ ; 50 ml KOH (50%); 20.6 g  $\text{KMnO}_4$  eingetaucht, bei einem gepulsten Strom  $I_{\text{Funktion}}$  von 100 A mit einer Frequenz von 25Hz, einem Tastverhältnis von 20% bis auf den Haftschiichtlayer TiN entschichtet. Die Stahlelektroden hatten einen Abstand zum Hartmetall-Werkzeug von 1 - 2 cm. Die Entschichtungsdauer betrug 2 min. In einem weiteren Prozess-Schritt, der dem Stand der Technik entspricht, wird der TiN-Haftlayer in einem peroxidischen Entschichtungsbad unter Einwirkung von Schutzspannung auf den Schaftwerkzeugen vollständig entschichtet. Die Entschichtungszeit hier beträgt ca. 5 bis 10 min. Im Rasterelektronenmikroskop konnten keine Angriffe auf den Werkzeugen nach der Entschichtung festgestellt werden.

50

Beispiel 5:

55 **[0053]** Ein Hartmetall-Wälzfräser ( $d = 470\text{ mm}$ ) mit einer 5.7  $\mu\text{m}$  dicken AlTiCrN-Schicht (Schichttyp-Tabelle: Schicht # 23) und vorhandener TiN-Haftvermittlungsschicht wurde in einer basischen Kaliumpermanganatlösung mit folgender Zusammensetzung 1L  $\text{H}_2\text{O}$ ; 50 ml KOH (50%); 20.6 g  $\text{KMnO}_4$  als Elektrolyt eingetaucht, bei einem gepulsten Strom  $I_{\text{Funktion}}$  von 30 A mit einer Frequenz von 25Hz, einem Tastverhältnis von 20% bis auf den Haftschiichtlayer TiN ent-

schichtet. Die Ring-Stahlelektrode hatte einen Abstand zum HM-Werkzeug von 1.5 cm. Die Entschichtungsdauer betrug 2 min.

Beispiel 6 :

5  
 [0054] 9 Hartmetall-Stangen (d = 10 mm, K Sorte) mit jeweils einer 3.4  $\mu\text{m}$  dicken AlTiCrN - Schicht (Schichttyp-Tabelle: Schicht # 22) ohne TiN-Haftvermittlungsschicht wurden im speziell entwickelten Halter mit Schutzstopfen eingebracht und in einer basischen Kaliumpermanganatlösung mit folgender Zusammensetzung 1L H<sub>2</sub>O; 50 ml KOH (50%); 20.6 g KMnO<sub>4</sub> als Elektrolyt eingetaucht, bei einem gepulsten Strom I<sub>Funktion</sub> von 100 A mit einer Frequenz von 25Hz, einem Tastverhältnis von 20% vollständig entschichtet. Die Stahlelektroden hatten einen Abstand zum Hartmetall-Werkzeug von 1 - 2 cm. Die Entschichtungsdauer betrug 2 min. Das Substrat wurde angegriffen. Anschliessend wurde die angegriffene Oberfläche bei 1.5 bar nassgestrahlt. Die Oberfläche wurde mittels REM untersucht. Man erkennt dabei eine Aufräuhung der Oberfläche.

10  
 [0055] In einem vergleichenden Frätest einerseits mit einem Hartmetallwerkzeug, das ohne TiN-Haftsicht entschichtet und anschliessend wiederbeschichtet wurde und andererseits einem Neuwerkzeug, welches nur beschichtet wurde, zeigte sich nach folgendem Arbeitsablauf

- Beschichten mit AlTiCrN ohne TiN-Haftsicht
- Entschichten mit gepulstem Verfahren / KMnO<sub>4</sub> basisch
- 20 • Nassstrahlen mit F400A bei 1.2bar
- Nachschärfen der Stirn (entschichtete Werkzeuge und ein Neuwerkzeug)
- Kantenbehandlung in der Otec (KV1:2 / 25rpm / 5min)
- Beschichten mit AlCrN
- Otec: Polish walnut (Toppen)
- 25 • Qualitätskontrolle: Alicona, SEM
- Fehlmann: Frätest!

folgendes Resultat: Nach einmaligem Wiederaufbereiten von HM-Schaftfräsern ist eine sehr beachtliche Standmenge von rund 80% gegenüber dem Neuwerkzeug möglich.

30  
 Beispiel 7 :

[0056] 8 Schnellarbeitsstahl-Werkzeuge (d = 6 mm, Standart) mit jeweils einer 2.8  $\mu\text{m}$  dicken AlCrTiN - Schicht (Schichttyp-Tabelle: Schicht # 25) mit TiN-Haftvermittlungsschicht wurden im speziell entwickelten Halter mit Schutzstopfen eingebracht und in einer basischen Kaliumpermanganatlösung mit folgender Zusammensetzung 1L H<sub>2</sub>O; 50 ml KOH (50%); 20.6 g KMnO<sub>4</sub> als Elektrolyt eingetaucht, bei einem gepulsten Strom I<sub>Funktion</sub> von 100 A mit einer Frequenz von 25Hz, einem Tastverhältnis von 20% entschichtet. Die Stahlelektroden hatten einen Abstand zum Schnellarbeitsstahl-Werkzeug von 1 - 2 cm. Die Entschichtungsdauer betrug 1 min. In einem weiteren Prozess-Schritt, der dem Stand der Technik entspricht, wird der TiN-Haftlayer in einem peroxidischen Entschichtungsbad unter Einwirkung von Schutzspannung auf den Schaftwerkzeugen vollständig entschichtet. Die Entschichtungszeit hier beträgt ca. 10 bis 15 min.

Beispiel 8 :

[0057] Ein Schnellarbeitsstahl-Wälzfräser (d = 700 mm) mit einer 2.6  $\mu\text{m}$  dicken AlTiCrN-Schicht ohne TiN-Haftvermittlungsschicht (Schichttyp-Tabelle: Schicht # 22) wurde in einer basischen Kaliumpermanganatlösung mit folgender Zusammensetzung 1L H<sub>2</sub>O; 50 ml KOH (50%); 20.6 g KMnO<sub>4</sub> als Elektrolyt eingetaucht, bei einem gepulsten Strom I<sub>Funktion</sub> von 30 A mit einer Frequenz von 25Hz, einem Tastverhältnis von 20% bis auf den Haftsichtlayer TiN entschichtet. Die Ring-Stahlelektrode hatte einen Abstand zum Schnellarbeitsstahl-Wälzfräser von 1.0 cm. Die Entschichtungsdauer betrug 11 min. In einem weiteren Prozess-Schritt, der dem Stand der Technik entspricht, wird in einem peroxidischen Entschichtungsbad unter erhöhter Temperatur die bräunlichen Verfärbungen, die durch das gepulste Entschichten entstand, entfernt. Die Verweildauer im Bad beträgt hier ca. 5min.

### Patentansprüche

- 55
1. Verfahren zum Entschichten von keramischen Hartstoffschichten zumindest eines Werkstückes (10), das auf einem Teil seiner Oberfläche eine keramische Hartstoffschicht aufweist, wobei zumindest eine Elektrode (20) als Kathode in einer Elektrolytflüssigkeit (30) angeordnet ist,

wobei das Werkstück (10) oder die Werkstücke als Anode zumindest teilweise ebenfalls in der genannten Elektrolytflüssigkeit (30) angeordnet sind,  
wobei ein Pulsgeneratormittel (40) zum Erzeugen von Spannungspulsen zwischen der oder den Kathoden und der oder den Anoden angeordnet ist, und  
5 wobei Schutzelemente vorgesehen sind,  
mit den Schritten, dass die zu entschichtenden Werkstücke (10) in die von Durchmesser und Höhe passenden Schutzelemente gesteckt und in eine Halterung (50) eingedrückt werden, die Halterung mit den zu entschichtenden Werkstücke (10) mit dem Pluspol des Pulsgeneratormittels (40) kontaktiert wird,  
10 ein saures elektrolytisches Bad ausgewählt wird, die kontaktierte Halterung (50) in das ausgewählte Elektrolytbad gestellt wird, zumindest eine Elektrode (20) an einem vorbestimmten Abstand zur Halterung (50) platziert und diese mit dem negativen Pol des Pulsgeneratormittels (40) kontaktiert wird,  
das Entschichten mittels des Pulsgeneratormittels (40) durchgeführt wird,  
wobei fortlaufend eine Endpunkterkennung oder in zeitlichen Abständen eine Kontrolle auf Entschichtung durchgeführt wird, wobei die Endpunkterkennung dadurch durchgeführt wird, dass die Spannung gemessen oder bestimmt  
15 wird, die zum Erreichen eines bestimmten Stromes benötigt wird, nach einem Beobachten eines Absinkens der Spannung die Spannung wieder ihren ursprünglichen Wert erreicht, **dadurch gekennzeichnet, dass** als Elektrolyt 2 bis 50 %ige Mineralsäuren mit einem pH-Wert 0.5 bis -1.1 verwendet wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Werkstücke (10) in eine Halterung (50) gesteckt werden, um sie zu kontaktieren und gleichzeitig die unbeschichteten Werkstoffoberflächen vor Angriff zu schützen, um sie dann zu entschichten.

3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Spannungsquelle so eingerichtet ist, dass sie einen Strom von 10 A bis 50 A, bei einer Spannung ( $U_{0Max}$ ) von 20 V bis 60 V stromgesteuert gepulst mit einer Frequenz von 1 Hz bis 40 Hz und einem Tastverhältnis von grösser 25 % liefert.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei als Halterung bei Werkstücken (10), die an mehreren Teilbereichen unbeschichtete Oberflächen aufweisen, insbesondere Wälzfräser, eine Halterung verwendet wird mit einer Bodenplatte (75), in welcher eine isolierende Aufnahme das aufzunehmende Werkstück vor chemischen Angriff schützt, einer elektrischen Kontaktierung (76) für die Stromzufuhr und als Anode, einem leitenden Zylinder (72), der als Kathode vorgesehen ist und welcher über elektrische Kontakte, vorzugsweise eine Stromschiene (56) kontaktiert werden kann, und einem isolierenden Stopfen (60), welcher das Werkstück (10) an anderer Stelle vor chemischen Angriff schützt.

5. Verfahren nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** eine Halterung verwendet wird, bei der der Zylinder (72), die isolierende Aufnahme und der isolierende Stopfen (60) austauschbar ausgebildet sind, um die verschiedenen Grössen und Formen von Werkstücken (10) abdecken und kontaktieren zu können.

## Claims

1. A method for decoating of ceramic hard material layers from at least one workpiece (10) having a ceramic hard material layer on a part of the surface thereof,  
wherein at least one electrode (20) is arranged as a cathode in an electrolytic liquid (30),  
45 wherein the workpiece (10) or the workpieces acting as anode are also arranged at least partially in said electrolyte liquid (30),  
wherein a pulse driver means (40) for generating voltage pulses is arranged between the cathode or the cathodes and the anode or the anodes, and  
wherein guard elements are provided,  
50 comprising the steps  
that the workpieces (10) to be decoated are inserted into the guard elements that are matching in diameter and height and pressed into a holder (50),  
that the holder with the workpieces (10) to be decoated is contacted with the plus pole of the pulse driver means (40),  
that an acidic electrolytic bath is selected,  
55 that the contacted holder (50) is placed into the selected electrolytic bath, at least one electrode (20) is placed at a predetermined distance from the holder (50) and is contacted with the negative pole of the pulse driver means (40),  
and that the decoating is performed by means of the pulse driver means (40),  
wherein a continuous end point detection or a control for decoating at time intervals is carried out, wherein the end

## EP 3 119 928 B1

point detection comprises measuring or determining the voltage which is required to establish a specific current, the endpoint being reached when, after observing a drop of the voltage, the voltage again reaches its original value, **characterized in that** a 2 to 50 % mineral acid with a pH value of 0.5 to -1.1 is used as electrolyte.

- 5     **2.** The method according to claim 1, **characterized in that** the workpieces (10) are inserted into a holder (50), thereby contacting them and simultaneously protecting the uncoated material surfaces from attack, and to subsequently decoat them.
- 10    **3.** The method according to claim 1 or 2, **characterized in that** the power supply is designed in such manner that it supplies a current of 10 A to 50 A at a voltage ( $U_{0Max}$ ) of 20 V to 60 V, which is current-controlled pulsed with a frequency of 1 Hz to 40 Hz and a sampling rate greater than 25 %.
- 15    **4.** The method according to one of claims 1 to 3, wherein a holder is used for workpieces (10), particularly hobs, having uncoated surfaces in several regions thereof, the holder having a base plate (75) in which an isolating mounting protects the workpiece to be received therein from chemical attack, an electrical contact (76) for the current supply acting as anode, a conductive cylinder (72) provided as a cathode and which can be contacted via electrical contacts, preferably a current rail (56), and an isolating plug (60) which protects the workpiece (10) from chemical attacks at other locations.
- 20    **5.** The method according to claim 4, **characterized in that** a holder is used in which the cylinder (72), the isolating mounting and the isolating plug (60) are configured exchangeable in order to cover and to contact workpieces (10) with various sizes and shapes.

### 25     **Revendications**

1. Procédé permettant d'enlever des couches en matériau céramique dur sur au moins une pièce (10) qui comporte sur une partie de sa surface une couche en matériau céramique dur, selon lequel :

30           au moins une électrode (20) est positionnée en tant que cathode dans un liquide électrolytique (30), la pièce (10) est également positionnée au moins partiellement, dans le liquide électrolytique (30) en tant qu'anode, un moyen générateur d'impulsions (40) permettant de produire des impulsions de tension est monté entre la cathode et l'anode, et

35           des éléments de protection sont prévus, ce procédé comprenant des étapes selon lesquelles :

40           les pièces (10) sur lesquelles des couches doivent être enlevées sont enfichées dans les éléments de protection ayant un diamètre et une hauteur adaptés et sont insérées dans un support (50), ce support étant mis avec les pièces (10) sur lesquelles des couches doivent être enlevées en contact avec le pôle positif du moyen générateur d'impulsions (40), on choisit un bain électrolytique acide, on place le support (50) mis en contact dans le bain électrolytique choisi, on positionne au moins une électrode (20) à une distance prédéfinie du support (50), et on la met en contact avec le pôle négatif du moyen générateur d'impulsions (40),

45           on effectue l'enlèvement de couches à l'aide du moyen générateur d'impulsions (40), on effectue en continu une identification du point final ou on effectue un contrôle de l'enlèvement de couches à intervalles dans le temps, l'identification du point final étant effectuée par mesure ou détermination de la tension qui est nécessaire pour atteindre un courant défini, après observation d'une baisse de tension, la tension ayant à nouveau atteint sa valeur initiale,

50           **caractérisé en ce qu'**  
            en tant qu'électrolytique on utilise des acides minéraux à 2 à 50 % à un pH de 0,5 à -1,1.

2. Procédé conforme à la revendication 1, **caractérisé en ce que**
- 55           les pièces (10) sont enfichées dans un support (50) pour les mettre en contact et simultanément protéger les surfaces de matériau non recouvertes contre l'attaque pour effectuer ensuite l'enlèvement des couches.
3. Procédé conforme à l'une des revendications 1 ou 2,

**caractérisé en ce que**

la source de tension est réalisée de façon à fournir un courant de 10 A à 50 A pour une tension ( $U_{0Max}$ ) de 20 V à 60 V pulsée par commande de courant avec une fréquence de 1 Hz à 40 Hz et une durée de cycle supérieure à 25%.

5 4. Procédé conforme à l'une des revendications 1 à 3,

**caractérisé en ce que**

10 l'on utilise en tant que support pour des pièces (10) qui comportent dans plusieurs zones partielles des surfaces non recouvertes, en particulier des fraises cylindriques, un support ayant une plaque de base (75) dans laquelle un logement de réception isolant protège la pièce à recevoir contre une attaque chimique, un contact électrique (76) pour l'alimentation en courant, constituant l'anode, un cylindre conducteur (72) qui est prévu en tant que cathode, et qui peut être mis en contact par l'intermédiaire de contacts électriques, de préférence un rail conducteur (56), et un tampon isolant (60) qui protège la pièce (10) contre une attaque chimique à d'autres endroits.

15 5. Procédé conforme à la revendication 4,

**caractérisé en ce que**

l'on utilise un support dans lequel le cylindre (72) les logements de réception isolants et les tampons isolants (60) sont interchangeables pour pouvoir recouvrir et mettre en contact des pièces (10) ayant des dimensions et des formes différentes.

20

25

30

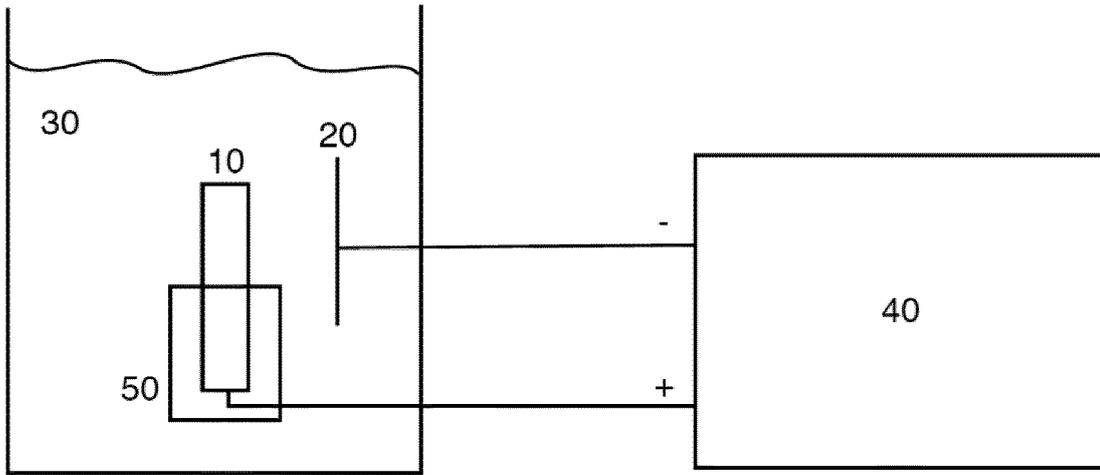
35

40

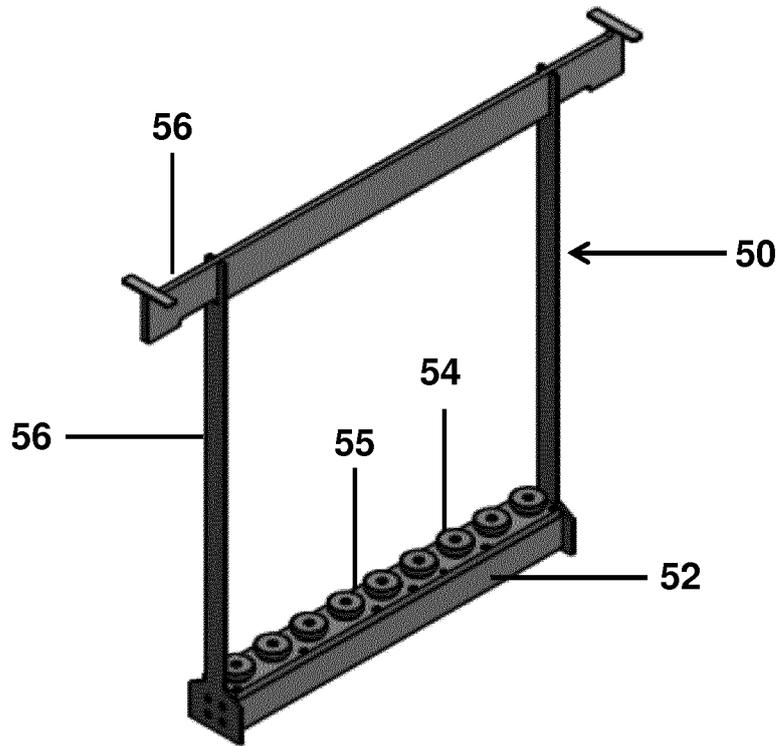
45

50

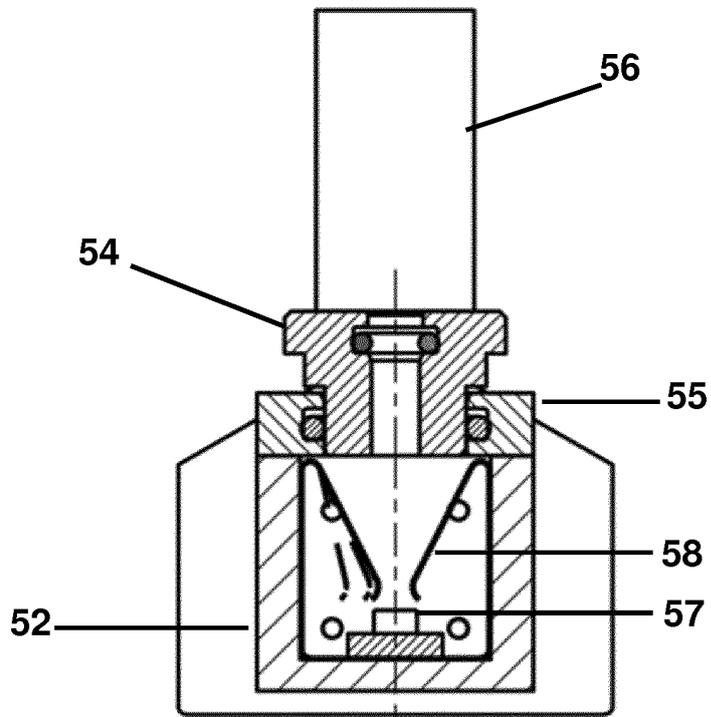
55



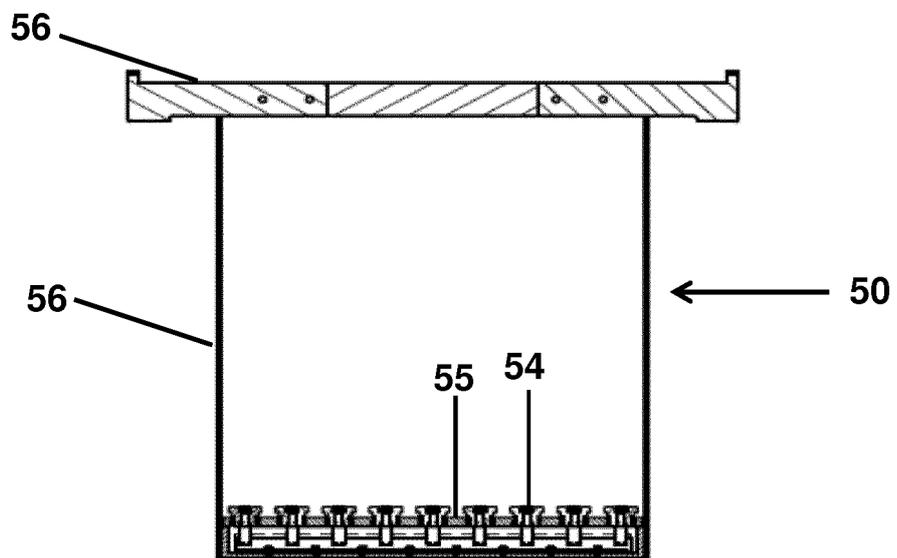
Figur 1



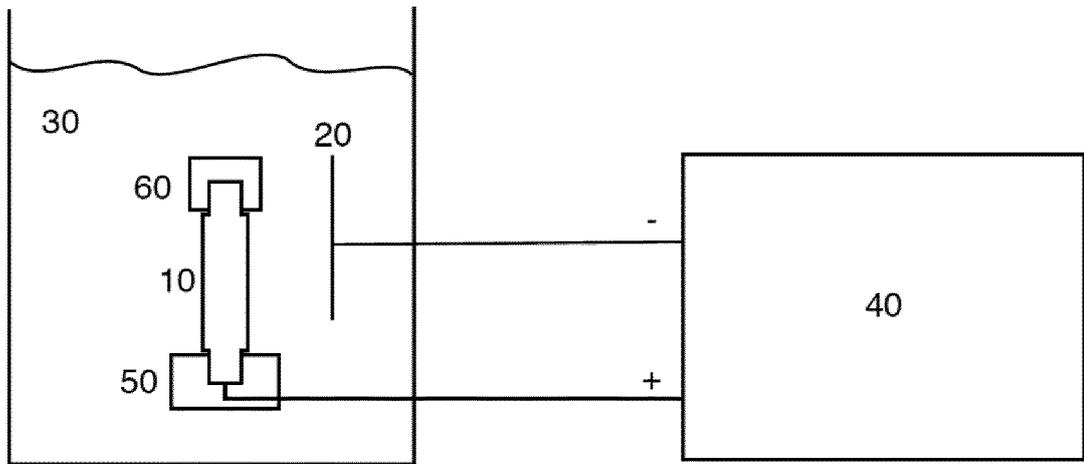
Figur 2



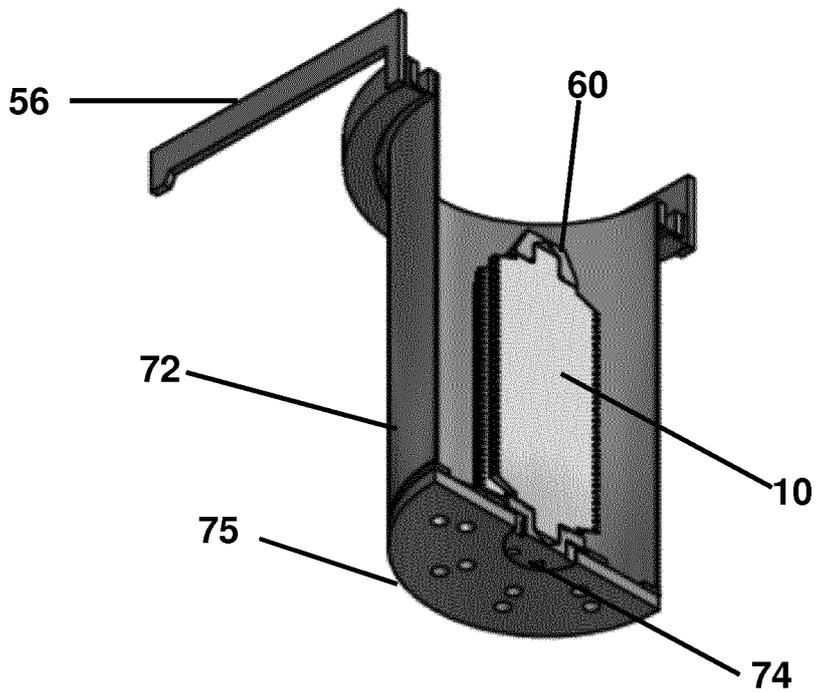
Figur 3



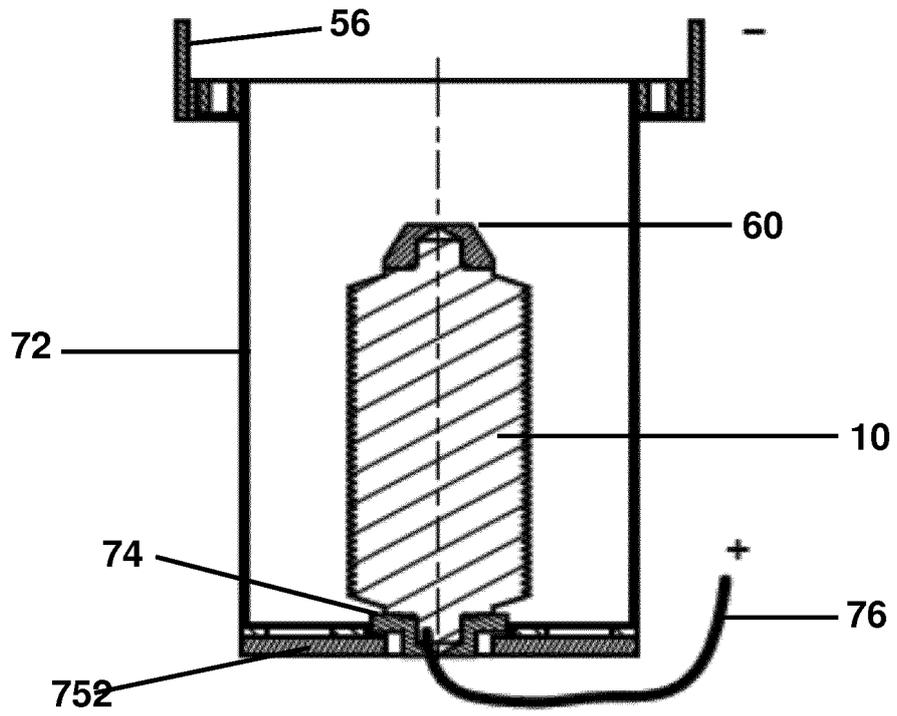
Figur 4



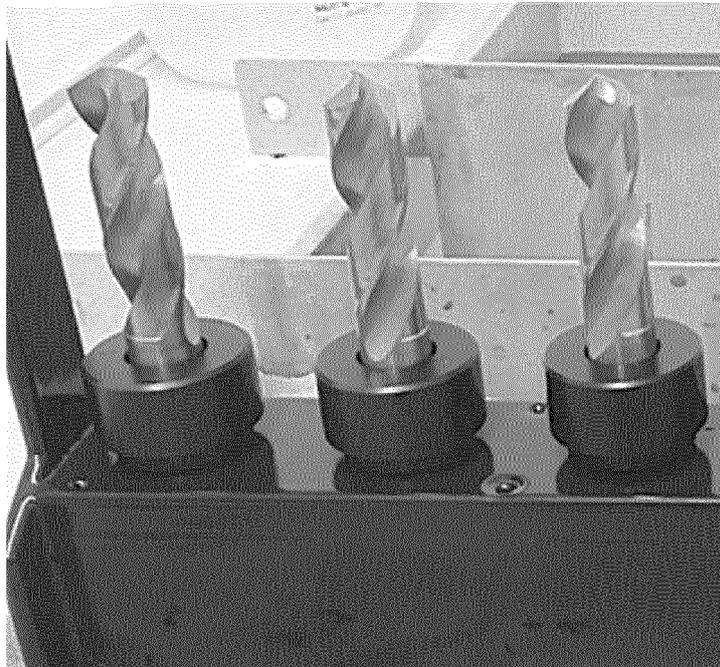
Figur 5



Figur 6



Figur 7



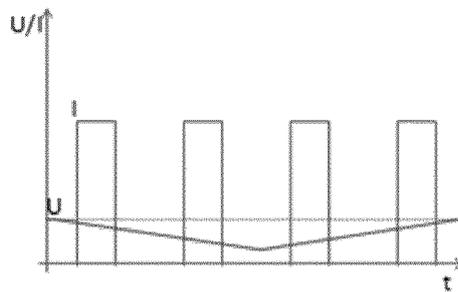
Figur 8



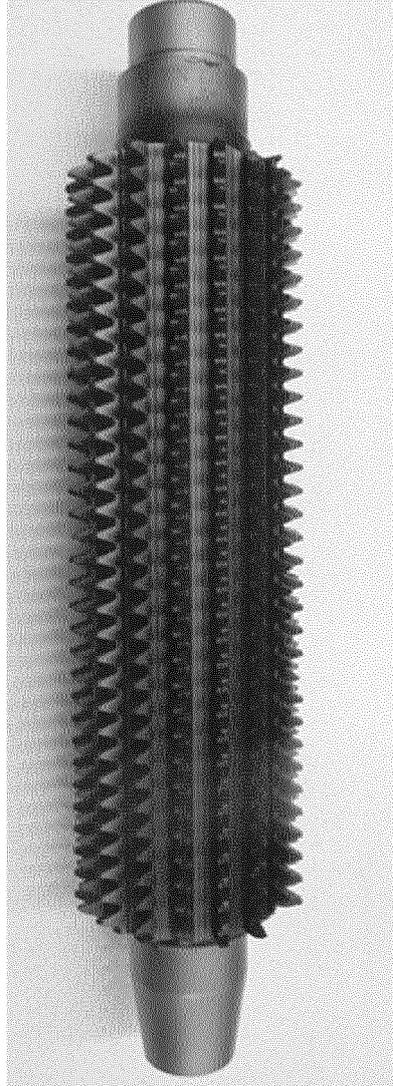
**Figur 9**



**Figur 10**



**Figur 12**



**Figur 11**

**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**

- WO 9954528 A1 [0012]
- WO 2003085174 A2 [0013] [0016]