

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
11. August 2005 (11.08.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/073433 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C23G 1/19, 1/20,
C23F 1/44, C23G 1/02, 3/00

60/540,272 29. Januar 2004 (29.01.2004) US
60/629,522 19. November 2004 (19.11.2004) US

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/CH2005/000015

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): UNAXIS BALZERS AG [LI/LI]; FL-9496 Balzers (LI).

(22) Internationales Anmeldedatum:
14. Januar 2005 (14.01.2005)

(72) Erfinder; und

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): RAUCH, Udo [AT/AT]; Winkelweg 6a, A-6824 Schlins (AT). KALSS, Wolfgang [AT/AT]; Am Oberen Riegel 54, A-6800 Feldkirch (AT). WOHLRAB, Christian [AT/AT]; Weinberggasse 31A, A-6800 Feldkirch (AT). SIEBERT, Carolina [DE/DE]; Willi Wolf Strasse 20, 55128 Mainz (DE). FRÖMEL, Norbert [DE/DE]; Fallhausweg 9, 91567 Herrieden (DE).

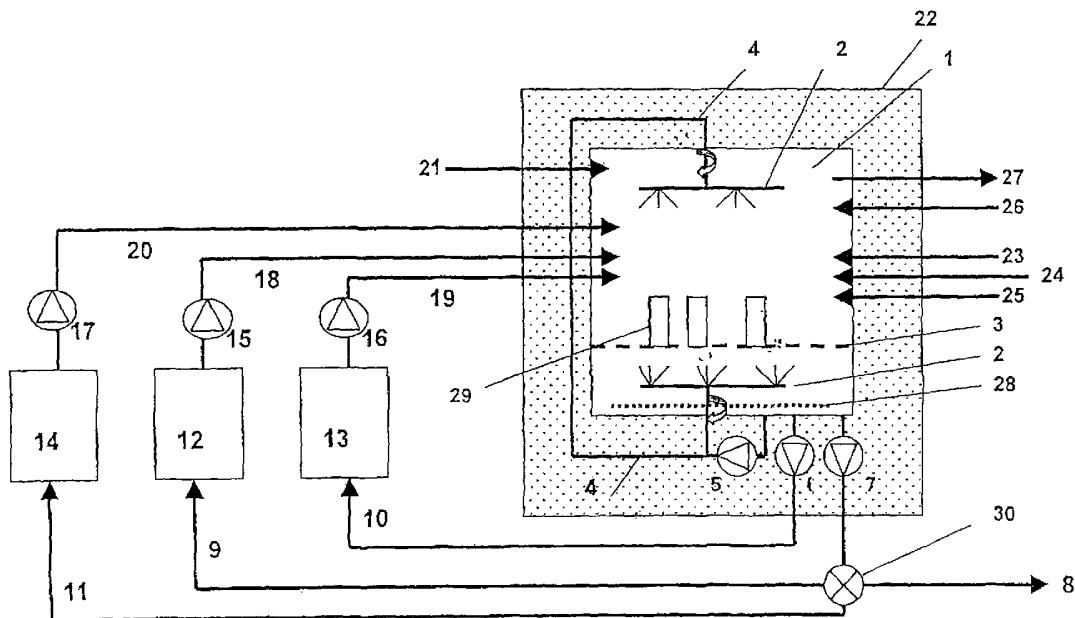
(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
119/04 29. Januar 2004 (29.01.2004) CH

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR REMOVING A COATING AND SINGLE-CHAMBER DEVICE FOR CARRYING OUT SAID METHOD

(54) Bezeichnung: ENTSCHICHTUNGSVERFAHREN UND EINKAMMERANLAGE ZUR DURCHFÜHRUNG DES ENTSCHICHTUNGSVERFAHRENS



(57) Abstract: The invention relates to a method and a device for removing a hard material layer system from tools or components. In order to improve said removal method, at least one layer containing chromium and aluminium is directly applied to the workpiece, and the coating of the workpiece is removed by means of an alkali solution containing a strong oxidant.

(57) Zusammenfassung: Bei der Erfindung handelt es sich um ein Verfahren und Anlage zum Ablösen eines Hartstoffschichtsystems von Werkzeugen bzw. Bauteilen, wobei unmittelbar auf dem Werkstück zur Verbesserung des Ablöseverhaltens zumindest eine chrom- und aluminiumhaltige Schicht aufgebracht, und das Werkstück mit einer alkalischen Lösung, die ein starkes Oxidationsmittel enthält, entschichtet wird.

WO 2005/073433 A1



(74) **Gemeinsamer Vertreter:** UNAXIS BALZERS AG;
Patentabteilung SRLP, FL-9496 Balzers (LI).

(81) **Bestimmungsstaaten** (*soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) **Bestimmungsstaaten** (*soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart*): ARIPO (BW,

GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

ENTSCHICHTUNGSVERFAHREN EINKAMMERANLAGE ZUR DURCHFÜHRUNG DES
ENTSCHICHTUNGSVERFAHRENS**Technisches Gebiet**

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

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.

In JP 3320965 wird in den Beispielen ein Verfahren zur Ablösung von TiAlN, ZrAlN, HfAlN und von Si₃N₄-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 An-

-2-

wendung 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
5 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 Schichthftung erreicht werden soll. Dies ist jedoch beispielsweise für polierte Substrate
10 nicht wünschenswert.

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

15 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 Korro-
20 sionsschutz 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 re-
25 lativ hohe Chemikalieneinsatz und die damit verbundenen Kosten, die relativ komplizierten (weil genau einzuhaltenen) Formulierungen und Reaktionsbedingungen sowie die Verwendung von fluorhaltigen Reagenzien.

In WO9964646 wird ein Entschichtungsverfahren beschrieben bei
30 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

Der Erfindung liegt die Aufgabe zu Grunde, ein Verfahren zur Entschichtung von 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-, Al₂O₃-, (AlCr)₂O₃- oder (AlCr)_xO_yN_z-Schichten, bei denen erst bei Temperaturen über 1000°C ein Versagen der Schicht oder des Schicht/Substratverbunds feststellbar ist.

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

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), entsichtbar sind, obwohl TiN im Gegensatz zu dem chemisch äußerst resistenten CrN beispielsweise in verdünntem Wasserstoffperoxid leicht lösbar ist.

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

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.

Die Schicht kann dabei entweder als eine im Wesentlichen homogene Einzelschicht oder als mehrlagige Abfolge von jeweils aluminium- und chromhaltigen Schichten aufgebaut sein. Vor-

-5-

teilhafterweise 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.

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.

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.

Da bei dem Ablösevorgang aus der Permanganatlösung Braunstein ausgefällt wird, kann es unter Umständen notwendig sein, nach dem Ablösevorgang MnO₂-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.

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.

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.

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

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

Beschichtung von Werkstücken, Schichtsysteme

Zur Herstellung der AlCrN-Schichten, wurde auf verschiedenen Werkstücken, insbesondere auf Testbohrern, in einer industri-

-8-

ellen 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.

5 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 katho-

10 dischen Arcquellen eingebaut.

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

15 Druck von 0,2 Pa einer Ätzreinigung durch Ar-Ionen unterzogen.

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

20 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,

25 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

30 werden.

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

5

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
10 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.

15

Tabelle 1

Vers. Bez.	Al/Cr- im Target	Kristall- strukt.	Al at%	Cr at%	Schicht- dicke [μm]	HV0. 03	$U_{\text{Subst.}}$ [V]	p_{N_2} [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

Weiters wurden für Vergleichszwecke Ablöseversuche mit folgen-
20 den, kommerziell erwerblichen Schichten der Firma Balzers durchgeführt: Balinit A (TiN), Balinit C (WC/C mit Cr/CrC-Haftschrift), Balinit Futura Nano (TiAlN mit einer TiAl Haftschrift), Balinit D (CrN), Balinit DLC (DLC mit Cr/CrC-Haftschrift).

25 **Versuche zur Schichtablösung**

Beispiel 1

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

5 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

10 In einer Lösung von 200 g/l NaOH und 5 g/l KMnO_4 wurden AlCrN beschichtete Stahlbohrer bei 60°C in 35 bis 50 Minuten entschichtet, Schichtdicke 3.5 μm , Abscheidungsparameter gemäß Versuch A, B, C.

15 Beispiel 4

In einer Lösung von 20 g/l NaOH (pH 13.7) und 15 g/l KMnO_4 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
20 Versuch A, B, C.

Beispiel 5

Mit einer wässrigen Lösung von 20 g/l NaOH und 20 g/l KMnO_4 (pH 13.47) wurden bei einer Temperatur von 20°C AlCr/AlCrN be-
25 schichtete HSS-Bohrer (6 mm), Schichtdicke AlCr 0.25, AlCrN 3.71 μm , in 30 Minuten vollständig entschichtet.

Beispiel 6

Für Beispiel 6 wurden in eine wie oben beschriebene Beschich-
30 tungsanlage 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.

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

Beispiel 7

In einer mit Targets wie in Beispiel 6 bestückten Anlage wurde
10 zunächst eine ca. 1 µm starke AlCrN-Schicht ohne metallische
Zwischenschicht unter wie unter A bzw. C beschriebenen Parame-
tern, 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
15 Raumtemperatur 50 bis 65 Minuten.

Beispiel 8

Hier wurde die Temperaturabhängigkeit der Entschichtung mit
einer Entschichtungslösung mit 2% KMnO_4 und 2% NaOH (pH 13.46)
20 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 erwar-
ten, langsamer, aber dennoch deutlich schneller als die mei-
sten bekannten Entschichtungsverfahren, verläuft.
25 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

5 Beispiel 9

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.

10 Beispiel 10

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 Stahlorte, teilweise ein korrosiver Angriff auf die Oberfläche.

Beispiel 11

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-Haftschiicht; Balinit Futura Nano (TiAlN mit einer dünnen TiAl Haftschiicht), Gesamtschichtdicke 4.4 µm; Balinit D (Cr/CrN), Schichtdicke Cr 0.5, CrN 3.2 µm.

-13-

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.

15 Beispiel 12

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 Wälzfräasers 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.

30

Reinigungsbäder zur Entfernung von Braunsteinrückständen

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.

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.

Versuch M erfolgte dabei mit Ultraschall-Unterstützung. Deco-nex 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 beispielweise durch den Einsatz von Werkzeugen nach dem ersten oder vorhergehenden Beschichtung entstehen können, auszugleichen.

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 Ver-

suchen 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 % H ₃ PO ₄ (85%)	0,5	schnell	gross
J	20 % Deconex 33 SP	0,9	langsam	gross
K	1 % K ₂ S ₂ O ₅ + 1 % NaHCO ₃ + 1 % Na ₂ CO ₃	7	ok	kein
L	1 % K ₂ S ₂ O ₅ + 1 % NaHCO ₃ + 1 % Na ₂ CO ₃ + NaOH	9	langsam	kein
M	2 % Deconex 29 AC	2	ok	kein

- 5 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.
- 10 Der Vollständigkeit halber sei aber hier noch eine Rezeptur auf Wasserstoffperoxidbasis erwähnt: H₂O₂ 35%, pH-Wert 3 bis 8, Reinigungszeit bei Raumtemperatur ca. 5 min.

Besonders vorteilhaft lässt sich ein solches Verfahren auch in Einkammeranlagen durchführen, die sonst beispielsweise für Reinigungszwecke gebraucht werden, da hierbei keine hochagres-

5 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 Entschichtungs-

10 anlagen 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.

15 Gegenüber herkömmliche Anlagen, die üblicherweise mit Mehrbekkensystemen und automatischem Umsetzer arbeiten, ergibt sich damit der Vorteil eines geringeren Platzbedarfs.

Anhand von Figur 1 und der, die Prozessschritte zusammenfassenden Tabelle 4, wird im Folgenden ein beispielhafter Ablauf

20 eines typischen erfindungsgemässen Verfahren in einer Einkammeranlage dargestellt.

Figur 1 zeigt schematisch eine Spülmaschine 22 an der verschiedenen Medienbehälter 12, 13, 14 angeschlossen sind. Nach dem Beladen einer Halterung wie zum Beispiel einem Chargier-

25 gitter 3 mit einem beschichteten Werkstücke 29 und Abschliessen des Sprühraums 1 können verschiedene Prozessschritte durchgeführt werden.

Tabelle 4

Bezeichnung	Aktion	Medium	Konz.	Dosier. [l]	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
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
	Zugeben aus Puffer 3 Umwälzpumpe ein	KMnO4/NaOH	2% / 2%	13	40 s	Ja	RT
Entschichten	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. Man- ganoxid	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

Bezeichnung	Aktion	Medium	Konz.	Dosier. [l]	Dauer	Sprühen Ja/Nein	T [°C]
Zw. Spülen	Zulauf DI-Wasser ein, Abpumpen	DI-Wasser		Zu- / Abpumpen	35s	Nein	RT
	Zugeben via Dosierlanze 1	NaOH	30%	0.12	60s	Nein	RT
Spülen alkal.	Zulauf DI-Wasser ein, Umwälzpumpe ein	DI-Wasser		13	90 s	Ja	RT
	Umwälzpumpe ein Abpumpen				2 min 45 s	Ja Nein	RT RT
Spülen m. Korrosionsschutz 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
Spülen m. Korrosionsschutz II	Umwälzpumpe & Heizen ein				150	Ja	25-55
	Abpumpen				45	Nein	RT
Trocknen	Zugeben via Dosierlanze 2	DMEA	100%	0.04	20 s		RT
	Zulauf DI-Wasser ein, Umwälzpumpe ein	DI-Wasser		13	90 s	Ja	RT
Trocknen	Umwälzpumpe & Heizen ein				150	Ja	25-55
	Abpumpen				45	Nein	RT
		Heißluft				Nein	80-120

Kammervolumen: ca. 125 l

-19-

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.

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.

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 Schichtdicke 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.

-20-

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 Zitronensäurelösung, 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 Prozessschritten vorgesehen werden um eventuelle störende Verunreinigungen aus einem vorhergehenden Prozessschritt zu eliminieren. Weiters ist es aus diesem Grund auch vorteilhaft die Ableitungen aus dem Sprühraum zu den Pumpen 5, 6 und 7 möglichst kurz zu halten.

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 Ablaufpumpe 7, das Mehrwegventil 30 und Ablauf 8 abgeleitet.

25 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.

-21-

Die so behandelten Teile sind vollkommen entschlachtet und können im Allgemeinen direkt und ohne weitere Vorbehandlung zur Wiederbeschichtung in eine Vakuumbehandlungsanlage eingebracht werden. Bei Bedarf können vor oder nach der Beschichtung noch weitere Oberflächenbehandlungsschritte wie beispielsweise Mikrostrahlen mit Korrrund
5 oder Siliziumkarbid, Glasperlenstrahlen oder ähnliches durchgeführt werden.

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

Zur Überwachung der Wirksamkeit/Verunreinigung der einzelnen Chemikalien können entsprechende Sensoren beispielsweise in den Behältern
15 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 Be-
20 handlungslösungen bewirken.

Entsprechende Einkammeranlagen können prinzipiell auch für andere Entschichtungsverfahren verwendet werden, insofern entweder, ähnlich wie beim Verfahren zum Entschichten AlCr-haltiger Schichten, nur gut beherrschbare chemische Prozesse durchgeführt oder aber entsprechen-
25 de beispielsweise wie oben erwähnte Schutzvorrichtungen und/oder hochkorrosionsfeste Materialien für einzelne Teile oder die gesamte Einkammeranlage verwendet werden.

BEZUGSZEICHENLISTE

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

P A T E N T A N S P R Ü C H E

1. Verfahren zum Ablösen eines Schichtsystems von einem Werkstück, **dadurch gekennzeichnet, dass** unmittelbar auf dem Werkstück zur Verbesserung des Ablöseverhaltens zumindest eine chrom- und
5 aluminiumhaltige Schicht aufgebracht wird, und das Werkstück mit einer alkalischen Lösung, die ein starkes Oxidationsmittel enthält, entschichtet wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Oxidationsmittel Kaliumpermanganat, Cerammoniumnitrat, Kalium-
10 peroxidisulfat, Natriumperoxidisulfat oder eine Mischung daraus ist.
3. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Schichtsystem mittels PVD- bzw. CVD-Verfahren aufgebracht wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die zu-
15 mindest 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.
- 20 5. Verfahren nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** die zumindest eine Schicht aus einer Abfolge von Schichten besteht, die jeweils zumindest einen der genannten Werkstoffe umfassen.
6. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Anteil des Chroms am Metallgehalt der Schicht zwischen 20 und 70%
25 liegt.

-24-

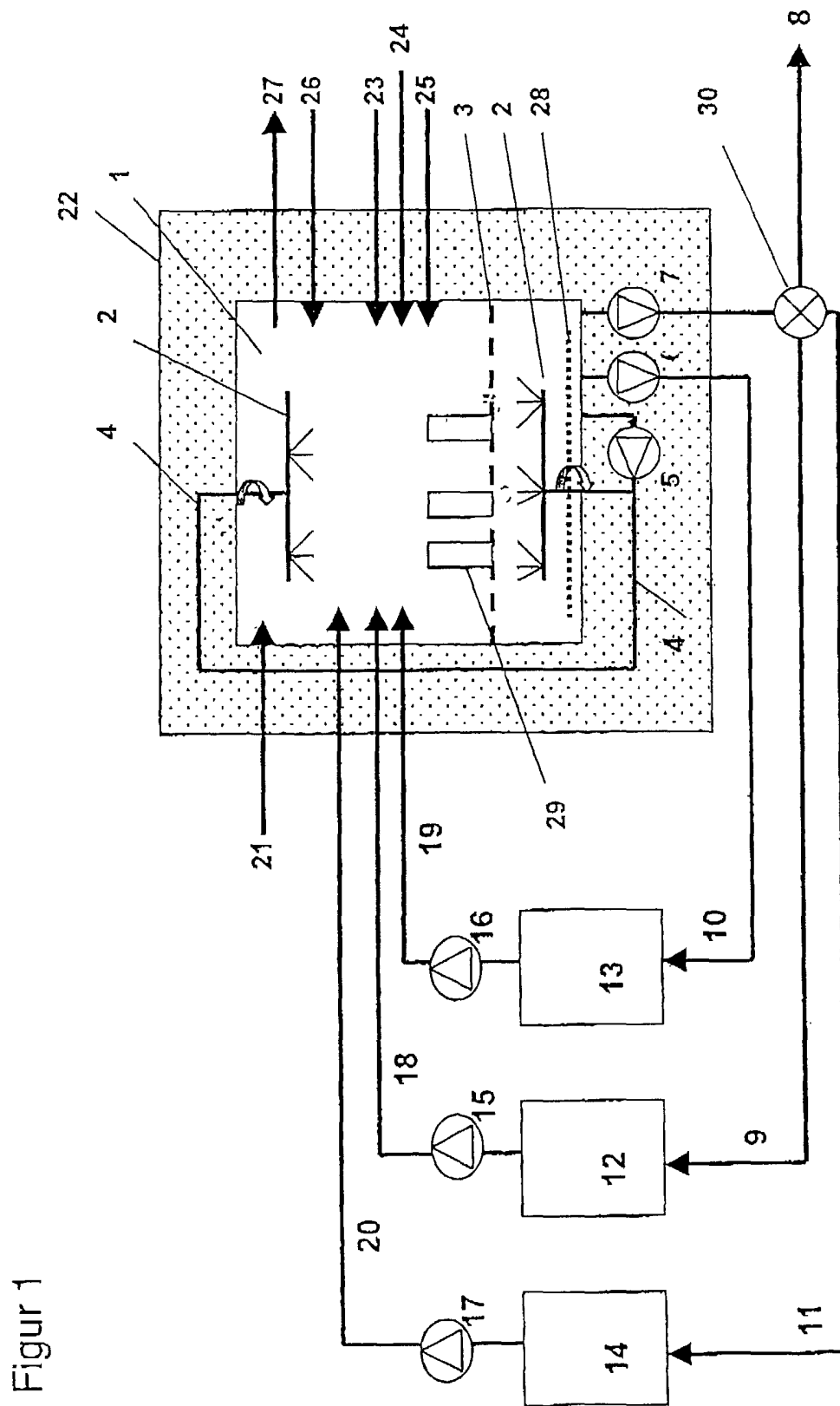
7. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Anteil des Aluminiums am Metallgehalt der Schicht zwischen 30 und 80% liegt.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1, 4 und 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** im Schichtsystem auf der Schicht eine oder mehrere Deckschichten aus zumindest 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.
9. 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.
10. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Entschichtungstemperatur der Permanganatlösung zwischen 0 und 30°C, bevorzugt aber bei Raumtemperatur gehalten wird.
11. 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.
12. Verfahren nach Anspruch 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** der pH-Wert der wässrigen Lösung zwischen 2 und 9, bevorzugt zwischen 3.5 und 7 eingestellt wird.

13. Verfahren nach Anspruch 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Lösung Phosphorsäure, eine Carbonsäure oder eine Hydroxycarbon-säure enthält.
14. Verfahren nach Anspruch 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** die
5 alkalische und/oder die wässrige Lösung zusätzlich einen Inhi-bitor zum Schutz der Oberfläche der Werkstücke vor Korrosion beinhaltet.
15. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch ge-
kennzeichnet, dass** das Werkstück in einer Einkammeranlage ent-
10 schichtet wird, wobei zumindest ein weiterer Behandlungsschritt in der Einkammeranlage vorgenommen wird.
16. Verfahren zum Ablösen eines Schichtsystems von einem Werkstück, **dadurch gekennzeichnet, dass** unmittelbar auf dem Werkstück zur
15 Verbesserung des Ablöseverhaltens zumindest eine chrom- und aluminiumhaltige Schicht aufgebracht wird, und das Werkstück mit einer alkalischen Lösung, die ein starkes Oxidationsmittel enthält, in einer Einkammeranlage entschichtet wird, wobei zu-
mindest ein weiterer Behandlungsschritt in der Einkammeranlage vorgenommen wird.
- 20 17. Verfahren nach Anspruch 15 oder 16, dadurch gekennzeichnet, dass der weitere Behandlungsschritt zumindest einen Reinigungs-vorgang oder zumindest einen Spülvorgang oder eine Kombination aus zumindest einem Reinigungs- und Spülvorgang umfasst.
- 25 18. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass der Reinigungsvorgang zumindest eine Vor- bzw. Feinreinigung um-fasst.

-26-

19. Verfahren nach Anspruch 17 oder 18, dadurch gekennzeichnet, dass der Spülvorgang zumindest ein alkalisches Spülen bzw. zumindest ein Spülen mit Korrosionsschutz umfasst.
20. Verfahren nach einem der Ansprüche 15 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass der weitere Behandlungsschritt ein abschliessendes Trocknen der Werkstücke umfasst.
21. Einkammeranlage zur Durchführung eines Entschichtungsverfahrens nach einem der Ansprüche 15 bis 20.
22. Einkammeranlage nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, dass die Einkammeranlage (22) eine Sprühkammer (1) mit Sprühkreislauf (2, 4, 5), zumindest einen Träger (3) zu Halterung zumindest eines Werkstücks (29) sowie zumindest einen, bevorzugt jedoch zumindest zwei Medienbehälter (12, 13, 14) , die mit der Sprühkammer (1) über einen Medienkreislauf (6, 7, 9 bis 11 und 15 bis 20) verbunden sind, umfasst.
23. Einkammeranlage nach Anspruch 21 oder 22, dadurch gekennzeichnet, dass Sprühkreislauf (2, 4, 5), Medienkreislauf (6, 7, 9 bis 11 und 15 bis 20) sowie eventuelle weitere Vorrichtungen (21, 23 bis 28) prozessgesteuert sind.

20



Figur 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/CH2005/000015

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 C23G1/19 C23G1/20 C23F1/44 C23G1/02 C23G3/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 IPC 7 C23G C23F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
 EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 43 39 502 A (BREDEL HANS DIETER DR ;THOENE CARL STEFAN (DE)) 1 June 1995 (1995-06-01) cited in the application column 2, lines 20-22; claims 1-4	1-4
Y	-----	15-20
X	DE 972 359 C (OTTO DUERR) 17 September 1959 (1959-09-17)	21-23
Y	page 2, line 98 - page 3, line 95; claim 1	15-20
X	US 5 330 558 A (MCCORMICK DAVID R ET AL) 19 July 1994 (1994-07-19) column 3, lines 43-46; claims 1,4; example 7; table 2	1,2
	----- -/--	

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 April 2005

Date of mailing of the international search report

03/05/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Torfs, F

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/CH2005/000015

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 006, no. 191 (C-127), 30 September 1982 (1982-09-30) -& JP 57 104667 A (HITACHI LTD), 29 June 1982 (1982-06-29) abstract -----	1, 4
X	EP 0 922 514 A (HOWMET CORPORATION) 16 June 1999 (1999-06-16) paragraph '0028! - paragraph '0038!; claims 1-4; figures 1,2 -----	21, 22
A	EP 0 159 221 A (SNECMA) 23 October 1985 (1985-10-23) claims 1,9,10 -----	1
A	DE 101 50 413 A (OSG CORP) 13 June 2002 (2002-06-13) claims 1,3 -----	1
A	WO 99/24642 A (BALZERS HOCHVAKUUM AG ;WIJNGAARD JAN HENDRIK (CH); BRAENDLE HANS () 20 May 1999 (1999-05-20) cited in the application claim 1 -----	1
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1997, no. 04, 30 April 1997 (1997-04-30) -& JP 08 325755 A (KOBE STEEL LTD), 10 December 1996 (1996-12-10) cited in the application abstract & JP 03 320965 B (KOBE STEEL) 3 September 2002 (2002-09-03) -----	1
P, X	DE 102 29 564 A1 (THUM, MARTIN) 29 January 2004 (2004-01-29) paragraph '0029! -----	21-23

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/CH2005/000015

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 4339502	A	01-06-1995	DE 4339502 A1	01-06-1995
DE 972359	C	17-09-1959	NONE	
US 5330558	A	19-07-1994	NONE	
JP 57104667	A	29-06-1982	NONE	
EP 0922514	A	16-06-1999	US 5678583 A EP 0922514 A2 DE 69606798 D1 DE 69606798 T2 DE 69615413 D1 DE 69615413 T2 EP 0744233 A2 JP 8309513 A US 5913354 A	21-10-1997 16-06-1999 06-04-2000 27-07-2000 25-10-2001 20-06-2002 27-11-1996 26-11-1996 22-06-1999
EP 0159221	A	23-10-1985	FR 2560893 A1 CA 1294856 C DE 3572369 D1 EP 0159221 A1 JP 1814388 C JP 5024997 B JP 61006287 A US 4707191 A	13-09-1985 28-01-1992 21-09-1989 23-10-1985 18-01-1994 09-04-1993 11-01-1986 17-11-1987
DE 10150413	A	13-06-2002	JP 3590579 B2 JP 2002179493 A DE 10150413 A1 US 2002071949 A1	17-11-2004 26-06-2002 13-06-2002 13-06-2002
WO 9924642	A	20-05-1999	WO 9924642 A1 DE 59811875 D1 EP 1029117 A1 ES 2226178 T3 JP 2001522943 T US 6432219 B1	20-05-1999 30-09-2004 23-08-2000 16-03-2005 20-11-2001 13-08-2002
JP 08325755	A	10-12-1996	JP 3320965 B2	03-09-2002
JP 3320965	B	10-12-1996	JP 3320965 B2 JP 8325755 A	03-09-2002 10-12-1996
DE 10229564	A1	29-01-2004	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/CH2005/000015

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 7 C23G1/19 C23G1/20 C23F1/44 C23G1/02 C23G3/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 IPK 7 C23G C23F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
 EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 43 39 502 A (BRENDL HANS DIETER DR ;THOENE CARL STEFAN (DE)) 1. Juni 1995 (1995-06-01) in der Anmeldung erwähnt Spalte 2, Zeilen 20-22; Ansprüche 1-4	1-4
Y	----- Ansprüche 1-4	15-20
X	DE 972 359 C (OTTO DUERR) 17. September 1959 (1959-09-17)	21-23
Y	Seite 2, Zeile 98 - Seite 3, Zeile 95; Anspruch 1	15-20
X	----- US 5 330 558 A (MCCORMICK DAVID R ET AL) 19. Juli 1994 (1994-07-19) Spalte 3, Zeilen 43-46; Ansprüche 1,4; Beispiel 7; Tabelle 2	1,2
	----- -/--	

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- | | |
|---|--|
| <ul style="list-style-type: none"> * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist | <ul style="list-style-type: none"> *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist |
|---|--|

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
21. April 2005	03/05/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Torfs, F
---	---

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	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) Zusammenfassung -----	1,4
X	EP 0 922 514 A (HOWMET CORPORATION) 16. Juni 1999 (1999-06-16) Absatz '0028! - Absatz '0038!; Ansprüche 1-4; Abbildungen 1,2 -----	21,22
A	EP 0 159 221 A (SNECMA) 23. Oktober 1985 (1985-10-23) Ansprüche 1,9,10 -----	1
A	DE 101 50 413 A (OSG CORP) 13. Juni 2002 (2002-06-13) Ansprüche 1,3 -----	1
A	WO 99/24642 A (BALZERS HOCHVAKUUM AG ;WIJNGAARD JAN HENDRIK (CH); BRAENDLE HANS () 20. Mai 1999 (1999-05-20) in der Anmeldung erwähnt Anspruch 1 -----	1
A	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 Zusammenfassung & JP 03 320965 B (KOBE STEEL) 3. September 2002 (2002-09-03) -----	1
P,X	DE 102 29 564 A1 (THUM, MARTIN) 29. Januar 2004 (2004-01-29) Absatz '0029! -----	21-23

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/CH2005/000015

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 4339502	A	01-06-1995	DE 4339502 A1	01-06-1995
DE 972359	C	17-09-1959	KEINE	
US 5330558	A	19-07-1994	KEINE	
JP 57104667	A	29-06-1982	KEINE	
EP 0922514	A	16-06-1999	US 5678583 A EP 0922514 A2 DE 69606798 D1 DE 69606798 T2 DE 69615413 D1 DE 69615413 T2 EP 0744233 A2 JP 8309513 A US 5913354 A	21-10-1997 16-06-1999 06-04-2000 27-07-2000 25-10-2001 20-06-2002 27-11-1996 26-11-1996 22-06-1999
EP 0159221	A	23-10-1985	FR 2560893 A1 CA 1294856 C DE 3572369 D1 EP 0159221 A1 JP 1814388 C JP 5024997 B JP 61006287 A US 4707191 A	13-09-1985 28-01-1992 21-09-1989 23-10-1985 18-01-1994 09-04-1993 11-01-1986 17-11-1987
DE 10150413	A	13-06-2002	JP 3590579 B2 JP 2002179493 A DE 10150413 A1 US 2002071949 A1	17-11-2004 26-06-2002 13-06-2002 13-06-2002
WO 9924642	A	20-05-1999	WO 9924642 A1 DE 59811875 D1 EP 1029117 A1 ES 2226178 T3 JP 2001522943 T US 6432219 B1	20-05-1999 30-09-2004 23-08-2000 16-03-2005 20-11-2001 13-08-2002
JP 08325755	A	10-12-1996	JP 3320965 B2	03-09-2002
JP 3320965	B	10-12-1996	JP 3320965 B2 JP 8325755 A	03-09-2002 10-12-1996
DE 10229564	A1	29-01-2004	KEINE	