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

(11) **EP 1 093 534 B1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
26.12.2007 Patentblatt 2007/52

(21) Anmeldenummer: **99920529.7**

(22) Anmeldetag: **31.05.1999**

(51) Int Cl.:
C23G 1/20 *(2006.01)* ***C23G 1/19*** *(2006.01)*
C23G 1/24 *(2006.01)*

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/CH1999/000234

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 1999/064646 (16.12.1999 Gazette 1999/50)

(54) **VERFAHREN ZUM ENTSCHICHTEN VON HARTSTOFFSCHICHTEN**

METHOD FOR REMOVING LAYERS OF HARD MATERIAL

PROCEDE POUR ENLEVER DES COUCHES DE SUBSTANCE DURE

(84) Benannte Vertragsstaaten:
CH DE FR GB LI SE

(30) Priorität: **11.06.1998 CH 126998**
01.07.1998 CH 140498

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
25.04.2001 Patentblatt 2001/17

(60) Teilanmeldung:
06101455.1

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

(72) Erfinder:
- **WIJNGAARD, Jan, Hendrik**
  CH-7000 Chur (CH)
- **BRAENDLE, Hans**
  CH-7320 Sargans (CH)

(74) Vertreter: **Troesch Scheidegger Werner AG**
Schwäntenmos 14
8126 Zumikon (CH)

(56) Entgegenhaltungen:
WO-A-92/07110
DE-A- 4 339 502
DE-C- 4 101 843
DE-C- 4 110 595
US-A- 4 889 589

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

EP 1 093 534 B1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft Verfahren zum Entschichten von Hartstoffschichten, ausser aus TiN, von Hartmetallsubstraten gemäss den Ansprüchen 1 bzw.2.

Definition

[0002] Unter einer Hartstoffschicht verstehen wir eine Schicht aus einem Oxid, Nitrid, Karbid, Karbonitrid oder Karbooxinitrid mindestens eines Elementes der Gruppen 4, 5, 6, 13, 14 gemäss der "New Notation from IUPAC", beispielsweise gemäss "CRC Handbook of Chemistry and Physics", CRC Press, 77th Edition, "Periodic Table of Elements", wobei die Hartstoffschichten aus den vorerwähnten Materialien in H_2O_2 enthaltenden Lösungen schlecht lösbar sind. Von diesen Hartstoffmaterialien wird TiN ausgeschlossen.

[0003] Aus der WO 92/07110 ist es bekannt, Hartstoffschichten aus Ti-Verbindungen, wie aus TiN, von Metallsubstraten mittels einer peroxidhaltigen Lösung zu entfernen ohne dabei das Substratmetall anzugreifen.

[0004] Aus der DE 43 39 502 ist es bekannt einerseits, als Hartstoffschicht eine Duplexschicht aus TiN/TiAlN von Hartmetallsubstraten mittels komplex zusammengesetzter Lösungen auf Wasserstoffperoxidbasis zu entschichten anderseits eine TiN Schicht mittels einer anderen Lösung (Beispiel 1 und 2).

[0005] Die gemäss der DE 43 39 502 eingesetzte Lösung für das Entschichten von TiN/TiAlN-Duplexhartstoffschichten genügt wohl den Forderungen nach kurzen Entschichtungszeiten und bezüglich Durchführbarkeit nur wenig über Zimmertemperatur. Aufgrund ihrer komplexen Zusammensetzung genügt sie aber nicht den Forderungen nach einfacher Entsorgung. Zudem führen die eingesetzten Lösungen, welche die TiN- und TiAlN-Schichten an der Duplexschicht entfernen, zu einer nichttolerablen Beeinträchtigung der Hartmetallsubstratoberfläche. Die eingesetzten Lösungen sind teuer.

[0006] Es ist Aufgabe der vorliegenden Erfindung, die obengenannten Nachteile zu beheben und ein Entschichtungsverfahren für Hartstoffschichten vorzuschlagen, welches einerseits die Vorteile der aus der DE 43 39 502 bekannten Verfahren beibehält, nämlich bezüglich kurzer Entschichtungszeiten und Entschichtungstemperatur, aber zudem die Hartmetallsubstratoberfläche weit weniger beeinträchtigt und entsorgungsfreundlicher ist.

[0007] Ausgehend von einem Entschichtungsverfahren letztgenannter Art wird dies durch Ausführung der obgenannten Verfahren gemäss Anspruch 1 bzw. 2 erreicht.

[0008] Dies wird dadurch erreicht, dass man zwischen Substrat und Hartstoffschicht eine TiN-Zwischenträgerschicht aufbringt und die Hartstoffschicht durch selektives Lösen, weitestgehend nur der TiN-Schicht, nämlich durch Poren der Hartstoffschicht hindurch, entfernt. Damit ist nun auch offensichtlich, warum das erfindungsgemässe Verfahren nicht für TiN-Hartstoffschichten selber gedacht ist, auch wenn dieses Verfahren durchaus sinnvoll eingesetzt werden kann, um Werkstücke mit Hartstoffschichten obgenannter Art sowie gleichzeitig oder grundsätzlich im selben Bad TiN-beschichtete Werkstükke zu entschichten.

[0009] Erfindungsgemäss wurde nämlich erkannt, dass, wenn das Bestreben nicht dahin geht, die Hartstoffschicht selber zu lösen, sondern dahin, zwischen Hartmetallsubstrat und Hartstoffschicht eine Zwischenträgerschicht vorzusehen, deren Auflösung wesentlich einfacher ist als die Auflösung der Hartstoffschicht an sich, indem die insbesondere bei PVD-aufgebrachten Hartstoffschichten immer vorhandene Porösität dazu führt, dass diese Schicht durch die Lösung unterwandert und die Zwischenträgerschicht aufgelöst wird. Dies führt zum Abfallen der nicht oder wesentlich weniger gelösten Hartstoffschicht.

[0010] In einer bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens werden Hartstoffschichten, welche eine Schicht des Types

$$(E_1,\ E_2 \ldots\ E_n)X$$

umfassen, entschichtet, worin bedeuten:

- E_x: Element Nr. n = x aus einer der Gruppen 4, 5, 6, 13, 14 der "New Notation" gemäss IUPAC des Periodensystems
- X: mindestens ein Element der Gruppe N, C, O
- n: Laufparameter, mit $n \geq 2$, insbesondere mit n = 2.

[0011] Die Dicke der Zwischenschicht ist wesentlich geringer als diejenige der funktionellen Hartstoffschicht. Die Zwischenschichtdicke d_z ist zB:

$$0,01\ \mu m \leq d_z \leq 0,5\ \mu m,$$

vorzugsweise

$$0,01\ \mu m \leq d_z \leq 0,3\ \mu m,$$

insbesondere bevorzugt

$$0,01\ \mu m \leq d_z \leq 0,2\ \mu m.$$

[0012] In einer weiter bevorzugten Ausführungsform

des erfindungsgemässen Verfahrens umfassen die Elemente E_x - mit $1 \leq x \leq n$ - Al und/oder Si und/oder Cr und/oder Bor. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemässen Verfahrens umfasst die Hartstoffschicht eine CrC-, CrN-, CrCN- oder eine WC-C-Schicht.

[0013] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemässen Verfahrens umfasst die Hartstoffschicht eine TiAlN- und/oder TiCrN-Schicht, wobei in einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform die Hartstoffschicht eine TiAlN-Schicht umfasst, dabei, insbesondere bevorzugt, eine TiAlN-Schicht ist.

[0014] Bevorzugterweise werden die Verfahren an Hartstoffschichten mit einer Schichtdicke von mindestens 2 μm eingesetzt.

[0015] Als Lösung wird bevorzugterweise eine Wasserstoffperoxidlösung eingesetzt, dabei bevorzugt mit höchstens 50 Gew.% Wasserstoffperoxid, insbesondere bevorzugt mit höchstens 20 Gew.% Wasserstoffperoxid. In diese Lösung wird bevorzugterweise weiter NaOH zugesetzt, dies bevorzugt mit höchstens 5 Gew.%, insbesondere bevorzugt mit höchstens 0,5 Gew.%.

[0016] Dabei wird weiter bevorzugt der Lösung mindestens einer der Stoffe Di-Natriumoxalat, K-Na-Tartrat-Tetrahydrat zugefügt, dies vorzugsweise mit höchstens 5 Gew.%, insbesondere bevorzugt mit höchstens 0,5 Gew.%. In einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform umfasst die eingesetzte Lösung, ausser Wasser, ausschliesslich Wassenstoffperoxid, bevorzugt mit den angegebenen Gew.%, sowie NaOH, ebenfalls bevorzugt mit den angegebenen Gew.%, sowie mindestens eines der erwähnten Stoffe Di-Natriumoxalat, K-Na-Tartrat-Tetrahydrat, ebenfalls bevorzugt in der angegebenen Konzentration.

Beispiele:

[0017] Es wurden Hartmetall-Wendeschneidplatten mit einem Schichtpaket TiN/TiAlN beschichtet. Die TiN-Zwischenschicht wies eine Dicke von 0,5 μm auf, die Gesamtdicke des Paketes betrug 4 μm.

Variante 1:

[0018] In einer Lösung:

- H_2O_2 : 17,5 Gew.%
- Di-Natriumoxalat: 2,5 Gew.%
- NaOH: 0,25 Gew.%

wurde bereits 10 min. nach Einbringen der beschichteten Substrate in die Lösung, bei 50°C, der Beginn des Entschichtungsvorganges sichtbar. Es lösten sich Hartstoffschichtstücke mit einer Grösse bis zu 30 mm^2 ab. Nach zwei Stunden waren die Substrate vollständig entschichtet, ohne jegliche Beeinträchtigung der Hartmetallsubstratoberfläche.

Variante 2:

[0019] Die obengenannten beschichteten Hartmetallwendeschneidplatten wurden in einer Lösung:

- $H_2 O_2$: 17,5 Gew.%
- K-Na-Tartrat-Tetrahydrat: 2,5 Gew.%
- NaOH: 0,1 Gew.%,

bei 30°C entschichtet.

[0020] Wiederum war bereits nach 10 min. der Beginn des Entschichtungsvorganges sichtbar. Abgelöste Hartstoffschichtstücke waren klar in der Entschichtungslösung erkennbar. Nach 2 Std. waren die Wendeschneidplatten ohne jegliche Beeinträchtigung der Hartmetallsubstratoberfläche entschichtet.

[0021] Es ist ersichtlich, dass das erfindungsgemässe Verfahren bereits bei relativ tiefen Lösungstemperaturen höchst zufriedenstellend wirkt, bei Temperaturen z.B. im Bereich von 20°C bis 60°C.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Entschichten von Hartstoffschichten, ausser aus TiN, von Hartmetallsubsträten, wobei zwischen der Hartstoffschicht und dem Hartmetallsubstrat eine TiN-Zwischenschicht vorhanden ist mit einer Schichtdicke, die wesentlich geringer ist als diejenige der Hartstoffschicht, wobei man unabhängig von der Hartstoffschicht weitestgehend nur die TiN-Zwischenschicht selektiv durch Poren der Hartstoffschicht hindurch löst und dadurch die Hartstoffschicht entfernt, und weiter hierzu eine wässrige Lösung einsetzt, die enthält:

   - Wasserstoffperoxid
   - DiNatriumoxalat
   - Natriumhydroxid.

2. Verfahren zum Entschichten von Hartstoffschichten, ausser TiN, von Hartmetallsubstraten, wobei zwischen der Hartstoffschicht und dem Hartmetallsubstrat eine TiN-Zwischenschicht vorhanden ist mit einer Schichtdikke, die wesentlich geringer ist als diejenige der Hartstoffschicht, wobei man unabhängig von der Hartstoffschicht weitestgehend nur die die TiN-Zwischenschicht selektiv durch Poren der Hartstoffschicht hindurch löst und dadurch die Hartstoffschicht entfernt, und weiter hierzu eine wässrige Lösung einsetzt, die enthält:

   - Wasserstoffperoxid
   - K-Na-Tartrat-Tetrahydrat

- Natriumhydroxid.

3. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Hartstoffschicht eine Schicht des Typs umfasst

$$(E_1, E_2 \ldots E_n)X,$$

mit

E_x: Element Nr. n = x aus einer der Gruppen 4, 5, 6, 13, 14 des Periodensystems der "new notation" gemäss IUPAC.
X: mindestens ein Element der Gruppe N, C, O
n: Laufparameter, mit ≥ 2, vorzugsweise mit n = 2.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Elemente E_x ($1 \leq x \leq n$) Aluminium und/oder Silizium und/oder Chrom und/oder Bor umfassen.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Hartstoffschicht eine CrC-, CrN-, CrCN- oder WC-C-Schicht umfasst, vorzugsweise ist.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Hartstoffschicht eine TiAlN- und/oder TiCrN-Schicht umfasst.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Hartstoffschicht eine TiAlN-Schicht umfasst, vorzugsweise eine TiAlN-Schicht ist.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** man die Lösung mit höchstens 50 Gew.% Wasserstoffperoxid, insbesondere bevorzugt mit höchstens 20 Gew.% Wasserstoffperoxid einsetzt.

9. Verfahren nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** man NaOH mit höchstens 5,0 Gew.%, vorzugsweise mit höchstens 0,5 Gew.% in der Lösung einsetzt.

10. Verfahren nach Anspruch 8 oder 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** man der Lösung den Stoff Di-Natriumoxalat bzw. K-Na-Tartrat-Tetrahydrat mit höchstens 5 Gew.% zufügt.

11. Verfahren nach Anspruch 8, 9 und 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Lösung ausser Wasser ausschliesslich die erwähnten Substanzen aufweist.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, wobei die Dicke der Hartstoffschicht mindestens 2 μm ist.

Claims

1. Method for removing hard substance coatings, except TiN, from hard metal substrates, wherein between the hard substance coating and the hard metal substrate is provided a TiN intermediate layer with a layer thickness that is substantially less than that of the hard substance coating, wherein independently of the hard substance coating largely only the TiN intermediate layer is dissolved selectively through the pores in the hard substance coating and as a result the hard substance coating removed, and furthermore for this a watery solution is used comprising:

- hydrogen peroxide
- di-sodium oxalate
- sodium hydroxide.

2. Method for removing hard substance coatings, except TiN, from hard metal substrates, wherein between the hard substance coating and the hard metal substrate is provided a TiN intermediate layer with a layer thickness that is substantially less than that of the hard substance coating, where independently of the hard substance coating largely only the TiN intermediate layer is dissolved selectively through the pores in the hard substance coating and as a result the hard substance coating removed, and furthermore for this a watery solution is used comprising:

- hydrogen peroxide
- K-Na-tartrate-tetrahydrate
- sodium hydroxide.

3. Method according to claim 1, **characterised in that** the hard substance coating comprises a layer of the type

$$(E_1, E_2 \ldots E_n)\,X$$

with

E_x: element no. n = x from one of the groups 4, 5, 6, 13, 14 of the periodic system of the "New Notation" to IUPAC
X: at least one element of the group N, C, O
n: serial parameter with n ≥ 2, in particular n = 2.

4. Method according to claim 3, **characterised in that** the elements E_x ($1 \leq x \leq n$) comprise aluminium

and/or silicon and/or chromium and/or boron.

5. Method according to any of claims 1 to 4, **characterised in that** the hard substance coating comprises and preferably is a CrC, CrN, CrCN or WC-C layer.

6. Method according to any of claims 1 to 5, **characterised in that** the hard substance coating comprises a TiAlN and/or TiCrN layer.

7. Method according to any of claims 1 to 6, **characterised in that** the hard substance coating comprises a TiAlN layer, preferably is a TiAlN layer.

8. Method according to any of claims 1 to 7, **characterised in that** the solution is used with maximum 50 w.% hydrogen peroxide, in particular preferably with maximum 20 w.% hydrogen peroxide.

9. Method according to claim 8, **characterised in that** NaOH is used with maximum 5.0 w.%, preferably maximum 0.5 w.% in the solution.

10. Method according to claim 8 or 9, **characterised in that** added to the solution is the substance di-sodium oxalate or K-Na-tartrate-tetrahydrate with maximum 5 w.%.

11. Method according to claim 8, 9 or 10, **characterised in that**, in addition to water, the solution contains exclusively the said substances.

12. Method according to any of claims 1 to 11, wherein the thickness of the hard substance coating is at least 2 μm.

Revendications

1. Procédé pour enlever des couches de substance dure, en dehors du TiN, sur des substrats en métal dur, selon lequel il est prévu entre la couche de substance dure et le substrat en métal dur une couche intermédiaire de TiN, d'une épaisseur qui est nettement inférieure à celle de la couche de substance dure, et on dissout quasiment uniquement la couche intermédiaire de TiN sélectivement à travers les pores de la couche de substance dure, indépendamment de la couche de substance dure, et on élimine ainsi cette dernière, et on utilise pour cela une solution aqueuse qui contient :

   - du peroxyde d'hydrogène,
   - de l'oxalate disodique,
   - de l'hydroxyde de sodium.

2. Procédé pour enlever des couches de substance dure, en dehors du TiN, sur des substrats en métal dur, selon lequel il est prévu entre la couche de substance dure et le substrat en métal dur une couche intermédiaire de TiN, d'une épaisseur qui est nettement inférieure à celle de la couche de substance dure, et on dissout quasiment uniquement la couche intermédiaire de TiN sélectivement à travers les pores de la couche de substance dure, indépendamment de la couche de substance dure, et on élimine ainsi cette dernière, et on utilise pour cela une solution aqueuse qui contient :

   - du peroxyde d'hydrogène,
   - du tétrahydrate de tartrate de K et de Na,
   - de l'hydroxyde de sodium.

3. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** la couche de substance dure comprend une couche du type

$$(E_1,\ E_2 \ldots E_n)X,$$

avec

E_x : numéro d'élément n=x de l'un des groupes 4, 5, 6, 13, 14 de la classification périodique de la "new notation" selon IUPAC,
X : au moins un élément du groupe N, C, O,
n : paramètre constant, avec $n \geq 2$, de préférence n=2.

4. Procédé selon la revendication 3, **caractérisé en ce que** les éléments E_x ($1 \leq x \leq n$) comprennent l'aluminium et/ou le silicium et/ou le chrome et/ou le bore.

5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce que** la couche de substance dure comprend ou est de préférence constituée par une couche de CrC, CrN, CrCN ou WC-C.

6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce que** la couche de substance dure comprend une couche de TiAlN et/ou TiCrN.

7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, **caractérisé en ce que** la couche de substance dure comprend une couche de TiAlN, de préférence est constituée par une couche de TiAlN.

8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, **caractérisé en ce qu'**on utilise la solution avec au maximum 50 % en poids de peroxyde d'hydrogène, en particulier avec au maximum 20 % en poids de peroxyde d'hydrogène.

9. Procédé selon la revendication 8, **caractérisé en ce qu'**on utilise NaOH à raison de 5,0 % en poids

au maximum, de préférence 0,5 % en poids au maximum, dans la solution.

10. Procédé selon la revendication 8 ou 9, **caractérisé en ce qu'**on ajoute à la solution la substance constituée par l'oxalate disodique ou le tétrahydrate de tartrate de K et de Na à raison de 5 % en poids au maximum.

11. Procédé selon les revendications 8, 9 et 10, **caractérisé en ce que** la solution, à part l'eau, contient uniquement les substances mentionnées.

12. Procédé selon l'une des revendications 1 à 11, l'épaisseur de la couche de substance dure étant d'au moins 2 μm.

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 9207110 A **[0003]**
- DE 4339502 **[0004] [0005] [0006]**

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- CRC Handbook of Chemistry and Physics. Periodic Table of Elements. CRC Press **[0002]**