



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년03월14일

(11) 등록번호 10-1599085

(24) 등록일자 2016년02월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C23F 1/36 (2006.01) C23F 1/38 (2006.01)

C23F 1/44 (2006.01) C23G 1/20 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2010-7024079

(22) 출원일자(국제) 2009년04월09일

심사청구일자 2014년01월22일

(85) 번역문제출일자 2010년10월27일

(65) 공개번호 10-2011-0003507

(43) 공개일자 2011년01월12일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2009/002631

(87) 국제공개번호 WO 2009/132758

국제공개일자 2009년11월05일

(30) 우선권주장

61/049,890 2008년05월02일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

JP2007519825 A*

DE000002339608 A

US5700518 A

FR1369568 A1

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

오를리콘 서피스 솔루션스 아크티엔게젤샤프트,
트뤼프바흐

스위스연방공화국 9477 트뤼프바흐 하우스프스트
라쎄 53

(72) 발명자

안드레올리, 타마라

리히텐슈타인 에프엘-9496 발저스 슈타델 13

라우호, 우도

오스트리아 에이-6824 스크린스 원켈웨그 6 에이

(74) 대리인

홍순우, 김해중

전체 청구항 수 : 총 9 항

심사관 : 김재중

(54) 발명의 명칭 위크피스를 박리하는 방법 및 박리 용액

(57) 요약

위크피스로부터 필름 시스템을 박리시키기 위한 물질 혼합물은 3 중량% 내지 8 중량% KMnO_4 을 함유함과 동시에 6 중량% 내지 15 중량%의 알칼리 함량을 갖는 수성의 알칼리 용액을 포함한다. 알칼리 함량은 일 구체예에서 KOH 또는 NaOH에 의해 형성되며, 여기서 용액의 pH는 13을 초과한다. 본 발명에 따른 방법은 금속 AlCr, TiAlCr 및 다른 AlCr 합금; 이들의 니트라이드, 카바이드, 보라이드, 옥사이드, 및 이들의 조합의 그룹의 경질 층들의 습식-화학 박리(wet-chemical delaminating)를 위해 상술된 물질 혼합물을 사용한다.

명세서

청구범위

청구항 1

텅스텐 카바이드로 구성된 워크피스(workpiece)로부터 필름 시스템을 박리하기 위한, 포타슘 퍼망가네이트(KMnO_4)를 함유한 알칼리 수용액 형태의 박리 용액에 있어서,

상기 필름 시스템은 적어도 하나의 필름을 포함하고,

상기 필름은 금속성 AlCr, TiAlCr 및 다른 AlCr 합금, 이들의 니트라이드, 카바이드, 보라이드, 옥사이드 또는 이들의 조합 및 알루미늄 옥사이드 중 적어도 하나를 포함하고,

상기 수용액은 3 ~ 8중량%의 KMnO_4 와 6 ~ 15중량%의 알칼리 성분을 포함하는 것을 특징으로 하는 박리 용액.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 수용액은 4 중량% KMnO_4 와, 8 ~ 11 중량%의 알칼리 성분을 포함하는 것을 특징으로 하는 박리 용액.

청구항 3

제 1항 또는 제 2항에 있어서,

상기 알칼리 성분은 KOH 또는 NaOH에 의해 형성되는 것을 특징으로 하는 박리 용액.

청구항 4

제 3 항에 있어서,

상기 수용액의 pH 값은 13을 초과하는 것을 특징으로 하는 박리 용액.

청구항 5

금속성 AlCr, TiAlCr 및 다른 AlCr 합금, 이들의 니트라이드, 카바이드, 보라이드, 옥사이드 또는 이들의 조합 및 알루미늄 옥사이드 중 적어도 하나를 포함하는 하나 이상의 필름을 포함하는 필름 시스템을 텅스텐 카바이드로 구성된 워크피스(workpiece)로부터 박리하는 방법에 있어서,

상기 워크피스는 제 1 항의 박리 용액(striping solution)에 침적되어 사전결정된 시간 동안 유지되어 처리되는 것을 특징으로 하는 필름 시스템을 워크피스로부터 박리하는 방법.

청구항 6

제 5항에 있어서,

상기 박리 용액은 15℃ 내지 30℃의 실온으로 유지되는 것을 특징으로 하는 필름 시스템을 워크피스로부터 박리하는 방법.

청구항 7

제 5항에 있어서,

상기 필름 시스템의 박리 후에 워크피스의 표면 처리를 포함하는 하나 이상의 후가공 단계가 추가로 제공되는 것을 특징으로 하는 필름 시스템을 워크피스로부터 박리하는 방법.

청구항 8

제 5항에 있어서,

상기 필름 시스템의 박리 전에 워크피스의 표면 처리를 포함하는 하나 이상의 전처리 단계가 추가로 제공되는 것을 특징으로 하는 필름 시스템을 워크피스로부터 박리하는 방법.

청구항 9

제 7항 또는 제 8항에 있어서,

상기 표면 처리는 린싱(rinsing), 세척, 초음파, 건조, 조사(irradiation), 브러싱(brushing), 열처리의 가능한 처리 중 하나 이상인 것을 특징으로 하는 필름 시스템을 워크피스로부터 박리하는 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 워크피스(workpiece), 특히 경질 필름으로 코팅된 툴(tool) 및 구성요소들의 화학적 습식 박리 분야(chemical wet stripping)에 관한 것이다. 옥사이드, 특히 크롬 알루미늄 옥사이드를 함유한 경질 필름(AlCrO 필름)의 박리가 특별히 강조된다.

배경 기술

[0002] 본 발명의 배경

[0003] 금속세공에서, 코팅된 툴(coated tool)이 하기의 여러 성질들에 있어 코팅되지 않은 툴에 비해 우수하기 때문에 코팅된 툴이 오랫동안 통상적으로 사용되고 있다: 높은 작업 온도, 높은 절단 속도, 긴 툴-수명, 엣지 안정성(edge stability), 내부식성 등. 그러나, 내마모성 및 경도에 대해 최적화된 필름은 또한 사용시에 유사한 조건에 노출되는 다른 구성요소들 상에 사용되며, 그 결과 동일한 종류의 성질들이 요구된다: 베어링 부품 및 자동차 산업용 구성요소, 예를 들어 코팅된 피스톤, 주입 노즐 등은 이러한 구성요소들의 예이다.

[0004] 코팅의 다른 관점은 특히 코팅에 금이 간 부품에 대해, 또는 1회 이상 박리되고, 재가공되고, 코팅되어야 하는 툴의 경우에 박리(stripping)의 문제이다.

[0005] 다방면의 서비스 요건(manifold service requirement)들은 다양한 박리 요건을 포함하는 전 시리즈의 특수 코팅 및 코팅 시스템에 이르게 한다. 박리는 경제적이고(빠르고 단지 단순한 장치, 저가의 소비재 재료, 가능한한 많은 코팅에 대해 편리함), 안전하고(가능한한 적은 위험 물질), 환경친화적이어야 하며, 특히 코팅된 툴 또는 구성요소들은 박리 절차에 의해 손상되지 않아야 한다.

[0006] 선행기술(STATE OF THE ART)

[0007] 선행기술로부터, 습식 화학적 박리 공정 및 용액, 특히 TiN, TiCN 또는 TiAlN과 같은 티타늄을 함유한 코팅을 위한 다수의 포물레이션이 알려져 있다. 이러한 것들은 주로 안정화제를 지닌 과산화수소를 기초로 한 것이다. EP 1 029 117호에는 과산화수소, 염기 및 적어도 하나의 산 또는 산의 염이 사용되는 박리 공정이 제시되어 있다.

[0008] 특허출원 DE 4339502호에는 그중에서도 특히 TiAlN-필름으로 코팅된 경질 금속 기재의 비파괴적 박리가 기재되어 있다. 이러한 특허에는 통상적인 착화제, 안정화제 및 부식 보호를 위한 억제제 이외에 다른 공정 물질이 사용되며 용액이 다른 제제와 함께, 워크피스로부터 Co의 용해를 방지하는 pH 값으로 셋팅되는 것이 이전 공정과 비교하여 장점이라고 기술하고 있다. 이러한 용액의 단점은 TiAlN 및 다른 코팅에 대해 비교적 긴 박리 시간, 사용되는 화학물질의 비교적 높은 품질 및 이와 관련된 비용, 비교적 복잡한 포물레이션 및 반응 조건(이러한 것들은 세심하게 관찰되어야 함), 및 불소 함유 제제의 사용이다.

[0009] WO 2005/073433호에서, 박리 거동을 개선시키기 위해, 기재에 크롬 또는 알루미늄을 함유한 층을 도포하고 워크피스를 강력한 산화제를 함유한 알칼리 용액, 예를 들어 퍼망가네이트(permanganate) 용액으로 박리시키는 것이

제시되었다. 특히, 과도한 알칼리 환경에서 민감한 경질 금속을 박리시키는 것이 요망되는 경우에, 필름을 탈착시키기 위하여 20 내지 50 g/ℓ의 높은 퍼망가네이트 농도에 대해 약 7의 pH 값으로 셋팅되는 것이 제시되었다. 워크피스, 예를 들어 스틸 기재 및 알칼리 용액에 대해 저항력이 있는 수많은 다른 철 합금의 박리를 위하여, 9 내지 14의 보다 높은 pH 값이 제시되었으며, 이에 의해 보다 낮은 퍼망가네이트 농도, 예를 들어 10 내지 30 g/ℓ의 퍼망가네이트 농도는 심지어 실온(약 15℃ 내지 30℃)에서 15분 내지 60분 내에 2 내지 10 μm 두께의 AlCrN 필름의 완전한 박리를 달성하기에 충분하다. 30 g/ℓ 초과 퍼망가네이트 농도의 경우에, 박리는 더욱 빠르게 일어난다고 기술되어 있다.

발명의 내용

본 발명의 목적

실제로, WO 2005/073433호, 예를 들어 실시예 5에서 제시된, 주성분 20g/ℓ NaOH 및 20g/ℓ KMnO₄를 함유한 용액이 시장에서 알려진 발리니트 알크로나(Balinit Alcrona)와 같은 최신의 AlCrN 필름에 대해 최적화되지 않은 것으로 알려졌다. 이러한 필름이 1000℃ 초과 최대 도포(application) 온도를 허용하기 때문에, 실제 용도에 따라, AlCrN 필름에 산소가 포함되며 이후에 이것이 압축될 것이라고 추측된다. 이후에 박리 작용이 눈에 띄게 악화된다.

필수적으로 상기 실시예 5에 기술된 바와 같은 용액으로 전혀 박리될 수 없는 AlCrO 필름(알루미늄-크롬 옥사이드)에서 동일한 문제가 발생한다.

또한, 고도의 알칼리 용액에 대한 경질 금속의 민감성을 고려하여, 경질 필름의 영역에 대해 스틸(steel) 및 경질 금속용의 경제적이고 보편적인 박리 용액을 얻는 것이 불가능한 것으로 알려져 있다.

본 발명의 목적은 실질적으로 실제 워크피스에 손상을 입히지 않으면서 워크피스로부터 적어도 AlCr, AlCrN 및/또는 AlCrO의 경질 필름을 경제적인 방식으로 제거할 수 있는 박리 공정 및 박리 용액을 기술하기 위한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

본 발명에 따르면, 이러한 문제는 3 중량% 내지 8 중량% KMnO₄, 바람직하게 3 중량% 내지 5 중량% KMnO₄로서 제조할 수 있고 동시에 6 중량% 내지 15 중량%, 바람직하게 6 중량% 내지 12 중량%의 알칼리 비율을 나타내는, 워크피스로부터 필름 시스템을 박리시키기 위한 물질들의 혼합물에 의해 해결된다. 바람직한 양태에서, 이러한 용액은 4 중량% KMnO₄를 함유하며, 이에 의해 동시에 알칼리 비율은 8 중량% 내지 11 중량%, 바람직하게 10 중량%이다. 일 양태에서의 알칼리 비율은 KOH 또는 NaOH에 의해 형성되며, 이에 의해 용액의 pH 값은 13을 초과하고, 바람직하게 13.5를 초과한다.

본 발명에 따른 방법으로 처리되는 워크피스에는 그 위에 하기 물질들 중 하나를 함유하는 적어도 하나의 필름을 포함하는 필름 시스템이 존재한다: 금속성 AlCr, TiAlCr 및 다른 AlCr 합금; 또는 이들의 니트라이드, 카바이드, 보라이드, 옥사이드 또는 이들의 조합 및 알루미늄 옥사이드 중 하나. 필름 시스템을 박리시키기 위한 본 발명에 따른 방법은 워크피스를 상기 설명에 따른 박리 용액 중에 위치시키고 이를 사전결정된 시간 동안 처리하는 것을 제공한다. 이러한 용액은 처리 동안에, 예를 들어 교반하거나 워크피스를 이동시킴으로써 회전되게 할 수 있다. 이러한 처리는 바람직하게 실온, 예를 들어 15℃ 내지 30℃에서 수행되지만, 또한 보다 높은 온도, 예를 들어 최대 60℃ 또는 70℃에서 가능하다.

또한 예를 들어 화학적 또는 기계적 표면 처리를 포함하는 전처리 단계 또는 후처리 단계들이 제공될 수 있다. 이러한 것들은 린싱(rinsing), 세척, 초음파, 건조, 조사(irradiation), 브러싱(brushing), 열처리의 가능한 처리들 중 적어도 하나를 포함한다.

실험 결과

하기에서 여러 약어들이 사용된다. 물질 1.2379, ASP2023 (1.3343), 1.2344, SDK (1.3344) 및 QRS (1.2842)는 고합금 스틸(high-alloy steel) 및 고속 스틸(high-speed steel)을 포함하는 여러 스틸 품질을 명시하는 것이다. TTX, THM 및 TTR은 다양한 조성의 텅스텐 카바이드의 인덱서블 인서트(indexable insert)를 명시하는 것이다. "헬리카(helica)"는 시장에서 상표명 발리니트 헬리카(Balinit® Helica)로 알려진 AlCr-계열 필름을 칭하는 것이다. "알크로나(Alcrona)"는 발리니트 알크로나(Balinit® Alcrona)로서 시판되는 AlCrN 코팅을 명시하는 것이다.

[0020] 하기의 것들은 박리 용액으로서 사용되었다:

[0021] - 2% KMnO_4 및 2% NaOH 를 함유한 상술된 선행기술의 용액, 하기에서 2K/2Na로서 기술됨

[0022] - 4% KMnO_4 및 10% NaOH 를 함유한 본 발명에 따른 제 1 용액, 하기에서 4K/10Na로서 기술됨

[0023] - 4% KMnO_4 및 10% KOH 를 함유한 본 발명에 따른 제 2 용액, 하기에서 4K/10K로서 기술됨

[0024] **시험 1: 효과**

[0025] 각 경우에 50 mL에서 전부 박리될 수 있는 시험 시편의 갯수.

표 1		
용액:	시험 시편의 워크피스/물질	박리된 갯수:
2K/2Na	SDK	11
4K/10Na	SDK	27
4K/10K	SDK	28
2K/2Na	THM	6
4K/10Na	THM	11
4K/10K	THM	12

[0026]

[0027] **시험 2: 기재에 대한 영향**

[0028] 다른 중요한 척도는 용액이 고려되는 베이스 재료 또는 워크피스의 표면을 공격하는 정도이다. 하기 표들은 고려되는 용액에 1시간 동안 노출된 코팅되지 않은 시험 시편의 표면 조성을 기술한 것이다. 비교를 위하여, 또한 2K/2Na 용액의 수치가 제공되었다. 시험 시편의 표면에서의 특정 원소들의 함량을 EDX (에너지 분산 X-선 분광기, 물질 분석 절차)로 측정하였다.

용액 2K/2Na. 모든 수치는 중량%임

표 2	Si	Mn	Cr	Mo	V	W	Fe
SDK	0.41	0.48	4.14	4.97	1.67	9.58	78.74
QRS	0.37	2.55	0.58		0.27		96.24
ASP2023	0.72	0.85	4.27	3.35	1.97	6.42	82.43
1.2379	0.65	0.5	11.83	1	1.09		84.93
1.2344	1.13	0.55	5.41	1.49	1.07		90.35

[0029]

용액 4K/10K. 모든 수치는 중량%임

표 3	Si	Mn	Cr	Mo	V	W	Fe
SDK	0.35	0.39	4.07	3.33	1.32	6.73	83.81
QRS	0.41	2.33	0.68		0.38		96.2
ASP2023	0.72	0.52	4.18	2.5	1.35	5.99	84.75
1.2379	0.71	0.97	8.13	0.78	0.71		88.7
1.2344	1.13	0.55	5.18	1.26	0.95	3.49	87.44

[0030]

용액 4K/10Na. 모든 수치는 중량%임

표 4	Si	Mn	Cr	Mo	V	W	Fe
SDK	0.2	0.68	3.96	3.16	1.27	7.17	83.56
QRS	0.4	2.17	0.49		0.19		96.76
ASP2023	1.4	0.89	3.87	2.59	1.53		89.72
1.2379	0.67	0.41	7.78	0.69	0.47		89.98
1.2344	1.02	0.6	5.48	1.27	1.07	0.85	89.71

[0031]

용액 2K/2Na. 모든 수치는 중량%임

표 5	W	Co	Ti	Ta
THM	91.74	8.26		
TTX	42.41	24.18	19.27	14.15
TTR	42.97	39.84	8.04	9.15

[0032]

용액 4K/10K. 모든 수치는 중량%임

표 6	W	Co	Ti	Ta
THM	81.12	18.88		
TTX	56.62	22.02	13.02	8.33
TTR	28.72	53.08	10	8.2

[0033]

용액 4K/10Na. 모든 수치는 중량%임

표 7				
	W	Co	Ti	Ta
THM	72.45	27.55		
TTX	33.6	34.86	17.47	14.07
TTR	9.48	64.57	11.63	14.31

시험 3: 박리 시간(stripping time)

여러 시험 시편 및 이를 위한 상이한 필름에 대해 표준화된, 비교가능한 조건 하에서의 박리 시간을 측정하였다. 하기 표는 두께가 4 μm 인 필름이 워크피스로부터 전부 제거되는 시간(분)을 나타낸 것이다.

모든 수치는 분이다.

표 8					
용액	헬리카 SDK	헬리카 THM	알크로나 SDK	알크로나 THM	알루미늄 옥사이드
2K/2Na	83	347	31	31	./.
4K/10Na	31	136	12	26	93
4K/10K	26	90	12	19	130

시험 4: WC/C의 박리

높은 탄소 함량을 갖는 0.8 μm 텅스텐 카바이드 필름을 지닌 시험 시편(피스톤)을 4K/10Na 및 4K/10K로 박리하였다. 4K/10K로의 12시간 노출 후에, 시험 시편은 박리되었지만, 4K/10Na에 노출된 것은 완전히 박리되지 않았다.

시험 5: 경질 금속의 경우에서의 제거

시험 시편(이중-립(double-lip) 경질 금속 밀링 절단기 직경 8 mm, 알크로나 필름)을 박리 용액에 30분 동안 노출시킨 후에 3 bar에서 F500 블라스트 매질(blast medium)로 블라스트처리하였다. 제거된 물질을 μm 단위로 측정하였다. 이후에, 툴(tool)을 다시 코팅하고, 박리하고, 측정 등을 하였다. 하기 표는 제거된 물질을 μm 단위로 나타낸 것이다.

표 9		
용액	1 x 박리 및 블라스트처리	5 x 박리 및 블라스트처리
2K/2Na	2	11
4K/10K	4.5	12
4K/10Na	5.5	15

결과:

통상적인 경질 금속 및 소결된 카바이드 금속은 보강 상(reinforcement phase)으로서 90% 내지 94% 텅스텐 카바이드, 및 결합제/결합상으로서 6% 내지 10% 코발트로 이루어져 있다. 결합 공정 동안에, (카바이드와 비교하여) 보다 낮은 용점으로 인하여, 결합제는 용융하고 카바이드 과립들을 결합시킨다. 텅스텐 카바이드 이외에 또한 Ni, Co 또는 Mo의 결합상과 함께 TiC (티타늄 카바이드), TiN (티타늄 니트라이드) 또는 TaC (탄탈 카바이드)를 함유하는 물질 변형예가 존재한다. 서멧(cermet)으로서 명시된 이러한 경질 금속의 예는 본 출원에서 기술된 TTX 및 TTR 물질 (TTX: 60% WC, 31% TiC+Ta(Nb)C+9% Co)이다. 이에 따라, 박리 공정에서, 특히 중요한 결합 상이 유지되며; 박리 용액은 실제 툴을 용해시키지 않는다. 이는 또한 선행기술에서 경질 금속으로부터 경질 금속 필름을 박리할 때 강력한 알칼리 환경을 방지하는 이유이다.

상기 시험에 기술된 바와 같이, 그리고 경질 금속이 강한 알칼리 박리 용액에 노출되지 않아야 한다는 전문가의 편견에도 불구하고, 이러한 용액은 특정된다. 4K/10Na 및 4K/10K 둘 모두는 13을 초과하는 pH-값을 가지고, 그럼에도 불구하고 표 4 및 표 5에 도시된 바와 같이 선행기술에 따른 2K/2Na 용액에 비해, 한 경우(4K/10K에서 TTX)를 제외하고 경질 금속 시험 시편에서의 코발트 결합상에 아주 적게 영향을 미친다.

표 7은 4K/10Na 및 4K/10K 용액이 또한 선행기술에 따른 용액에 비해 기재로부터 물질을 보다 많이 제거하는 것으로 나타내고 있다. 그러나, 시간이 경과함에 따라, 4K/10K 용액은 특히 4K/10Na 보다 단지 매우 약간 높은 물질 제거를 초래한다. 이는 놀라운 것인데, 왜냐하면 높은 함량의 포타슘 히드록사이드가 소듐 히드록사이드를 함유한 다른 유사한 용액에 비해 베이스 재료를 더욱 침습적으로 공격해야 하기 때문이다.

- [0048] 하기 가설로 이를 설명한다: 4K/10K 용액을 제조하는 동안에, 새로운 용액 중에 녹색 결정이 나타나는데, 이는 망가네이트(VI)가 퍼망가네이트 용액 중에서 많은 알칼리 히드록사이드와의 반응을 통해 형성되었다는 표시이다. 이러한 결정들은 박리 용액이 사용될 때 다시 용해된다.
- [0049] 이에 따라, 퍼망가네이트가 반응에 의해 새로운 용액으로부터 망가네이트(VI)로 회수되며, 이는 전문가에 의해 실제로 기대되는 4K/10K의 보다 높은 침습성(aggressiveness)을 감소시키는 것으로 예측될 수 있다. 사용하는 동안에, 한편으로 망가네이트(VI) 결정이 다시 용해된 망가네이트(VI)는 산화제로서 용액 중에 즉시 이용가능한 반면, 다른 한편으로 퍼망가네이트로의 추가 전환은 또한 칼륨 히드록사이드 용액에서 일어날 수 있다. 다시 말해서, 4K/10K 박리 용액은 사용시에 자체 재생한다. 이러한 가설은 표 7 및 표 1에서의 실험적 발견에 의해 뒷받침된다.
- [0050] 스틸 상에 사용될 때, 사진이 아주 일치하지는 않지만, 본 발명에 따른 용액이 화학적 조성으로부터 예상되는 것 보다 선택적으로 보다 덜 침습적인 것으로 나타난다.
- [0051] 효과와 관련하여, 표 1에는 본 발명에 따른 용액이 평균 2배의 효과를 나타내고 매우 짧은 노출 시간(표 6)을 허용한다는 것으로 나타났다.
- [0052] 망간 디옥사이드가 박리 공정 동안에 퍼망가네이트 용액으로부터 침전된다는 것은 알려진 것이다. 이에 따라, 각 경우에, 화학적 습식 박리 이후에 워크피스 표면으로부터 MnO_2 잔류물을 제거하는 것이 필수적일 수 있다. 이는 공지된 방식으로 초음파 욕에서 수행될 수 있으며, 이에 의해 지지하기 위해 약산 또는 산성 내지 약한 알칼리 범위의 완충액이 후가공 단계 동안에 사용될 수 있다.
- 【심사관 직권보정사항】
- 【직권보정 1】
- 【보정항목】 청구범위
- 【보정세부항목】 제5항
- 【변경전】
- 상기 워크피스
- 【변경후】
- 상기 워크피스