



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 18 Absatz 2 Patentgesetz

(19) DD (11) 228 977 A3

4(51) C 23 G 1/24
C 23 G 5/00

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

(21)	WP C 23 G / 251 987 5	(22)	14.06.83	(45)	23.10.85
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71)	VEB Uhrenwerke Ruhla, Leitbetrieb im VEB Kombinat Mikroelektronik, 5906 Ruhla, Bahnhofstraße 27, DD
(72)	Olm, Martina; Böhm, Gerhard; Steinecke, Bernhard, Dipl.-Ing., DD

(54) Verfahren zum Ablösen von Titannitridschichten

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Ablösen von Titannitridschichten, insbesondere von auf Nickel aufgetragenen Titannitridschichten. Ziel ist es, durch das Ablösen fehlerhafter Titannitridschichten die so behandelten Teile einer Wiederverwendung zuzuführen. Aufgabe ist es, ein Verfahren zu schaffen, durch welches mit geringem technischen Aufwand das Verfahren der Titannitrid-Hartstoffbeschichtung volkswirtschaftlich effektiv genutzt werden kann. Bei dem entwickelten erfindungsgemäßen Verfahren werden die zu behandelnden Teile (bspw. fehlerhafte beschichtete Uhrengehäuse) für etwa 3 min. in einen mit etwa 75 °C heißen und einen Gehalt von 35 Ma.% aufweisenden Wasserstoffperoxid gefüllten Behälter eingebracht. Der Behälter ist mit Dampf oder elektrisch heizbar. Danach erfolgt ein Spülen der Teile in destilliertem kaltem Wasser. Anschließend werden die Teile in destilliertem heißen Wasser gespielt. Die enttitanisierenden Teile sind während dieser Vorgänge an Gestellen aufgenommen. Nach dem Trocknen der Teile im Trockenofen bei etwa 60 °C erfolgt ein Abmullen der Teile mit Trockenpaste und ein Nachmullen mit pastenfreier Schwabbel.

Titel der Erfindung

Verfahren zum Ablösen von Titannitridschichten

Anwendungsgebiet der Erfindung

- 5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Ablösen von Titannitridschichten, insbesondere zum Ablösen von auf Nickel aufgetragenen Titannitridschichten.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

- 10 Die GB-PS 15 59 595 beschreibt eine Methode zum selektiven Ätzen von Titandioxid, die unter Verwendung einer Schablone für die Lokalisierung der anodischen Oxidation einer metallischen Schicht erfolgt. Dabei wird eine Lösung verwendet, die Wasserstoffperoxid und Ammoniak enthält. Der
- 15 Anteil von Ammoniak in der wässrigen Lösung bewegt sich zwischen 0-10 und 0-50 Volumeneinheiten, während der Anteil von Wasserstoffperoxid in Wasser bei 30% liegt. In verschiedenen Arbeitsgängen wird dann das selektive Ätzen von Titandioxid durchgeführt.
- 20 Diese Methode ist zum Ablösen von Titannitridschichten nicht geeignet. Infolge des Zusatzes von Ammoniak erfolgt eine spontane Reaktion mit Wasserstoffperoxid und ein sofortiges Ausfällen.
- 25 Die DE-OS 28 00 851 betrifft ein Ätzmittel, das eine synergistische Kombination von Oxidationsmitteln aus Peroxid und einer Molybdänverbindung in einer sauren Lösung

enthält. Dabei liegt das Peroxid in einer zur Oxidation des Molybdäns und zur Erzielung einer anhaltenden Ätzung ausreichenden Menge und das Molybdän in einer zur Erhöhung der Ätzgeschwindigkeit bis auf eine Geschwindigkeit, 5 die höher ist als die durch das Peroxid allein erzielbare Geschwindigkeit ausreichenden Menge vor. Als Peroxid wird Wasserstoffperoxid in verschiedenen Konzentrationen angewendet. Das Ätzmittel wird speziell zum Ätzen von Metall, insbesondere zur Herstellung von gedruckten Schalt- 10 tafeln verwendet.

Die vorliegende Lösung stellt einen weiteren spezifischen Anwendungsfall zum Abtragen von Metallschichten dar und ist für die Ablösung von Titannitridschichten nicht geeignet.

15

Die DE-OS 29 07 875 beschreibt ein Verfahren zum elektrolytischen Abtragen von Wolframcarbid-Überzügen auf Werkstücken aus Titan oder Titanlegierungen. Zur Wiedergewinnung von Titan oder Titanlegierungen durch Aufarbeiten von 20 Spänen oder Ausschussteilen ist es notwendig, von den Werkstücken oder Ausschussteilen den Hartmetallüberzug zu entfernen. Dazu erwiesen sich elektrolytische Verfahren als brauchbar. Als Elektrolyt dient in diesem Fall eine wäßrige Lösung von CrO_3 , die zusätzlich Sulfationen enthält. 25 Die normale Arbeitsspannung liegt zwischen 6 und 9 Volt, bei einer Stromdichte von 0,43 bis 0,9675 A/dm², während zumindest etwa 0,75 Stunden bei einer Temperatur von 38°C. Das Bauteil selbst wird nicht nachteilig beeinflusst, der Überzug jedoch vollständig entfernt.

30 Eine derartige Lösung ist zum Ablösen von Titannitridschichten nicht anwendbar. Elektrolytische Verfahren sind darüberhinaus sehr aufwendig und mit hohen Kosten verbunden.

35 In der DE-OS 31 26 565 ist ein elektrochemisches Entmetallisierungsbad und ein Verfahren zum Entfernen von Metallüberzügen von einem davon verschiedenem Metall dargestellt.

Das Bad ist eine wäßrige Lösung, die aktivierende Halogenverbindungen, ein Amin, eine Nitroverbindung und/oder ein Nitrat als Entmetallisierungskomponente, ein Inhibierungsmittel aus der Gruppe von Gluccheptonsäure, Mono-
 5 hydroxibernsteinsäure und Gemische davon sowie die Alkali-, Erdalkali-Salze und das Ammoniumsalz davon zum Inhibieren des Angriffs des Grundmetalls und mindestens eine bandlösliche Verbindung aus der Gruppe von Thiocyanaten, Oxalaten und Gemische davon enthält. Das Entfernen des
 10 Metallüberzuges wird bewirkt durch Eintauchen des Gegenstandes in das Bad während er anodisch geschaltet ist und durch Hindurchschicken von elektrischem Strom durch das Bad zu einer Kathode solange, bis der Metallüberzug in dem gewünschtem Ausmaß entfernt ist.

15 Die vorliegende Lösung basiert ebenfalls auf elektrolytischer Grundlage und ist mit erheblichen Kosten und höheren technischen Aufwand verbunden. Für das spezielle Ablösen von Titannitridschichten, die auf Nickel aufgebracht, ist diese Lösung ebenfalls nicht geeignet, da Metallschichten also auch Nickelschichten angegriffen werden.
 20 den.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht darin, durch das Ablösen fehlerhafter Titannitridschichten, die so behandelten Teile einer Wiederverwendung zuzuführen.

25

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zum Ablösen von Titannitridschichten zu schaffen, durch welches mit geringem technischen Aufwand das Verfahren der Titannitrid-Hartstoffbeschichtung volkswirtschaftlich
 30 lich effektiv genutzt werden kann.

Erfindungsgemäß wird dies dadurch erreicht, daß die zu behandelnden Teile für ca. 3 min. in einem mit einem ca. 70°C-80°C heißem und aus technischem Wasserstoffperoxid mit einem Gehalt von 35 Ma% bestehenden Medium gefüllten Behälter eingebracht, danach zuerst in destillierten kal-

ten und dann heißem Wasser gespült, bei ca. 60°C im Trockenofen getrocknet und abschließend abgemulkt werden. Die Temperatur des Wasserstoffperoxides beträgt dabei vorzugsweise 75°C. Die Behälter für Wasserstoffperoxid und 5 destilliertem Wasser sind gemeinsam in einer mit einer Absaugung versehenen Kabine untergebracht. Der Behälter für Wasserstoffperoxid ist in einer Ausführungsform mit Dampf und in einer anderen Ausführungsform elektrisch heizbar.

10 Ausführungsbeispiel:

Das erfindungsgemäße Verfahren soll nachstehend an einem Ausführungsbeispiel näher erläutert werden.

Das Verfahren der Titannitrid-Hartstoffbeschichtung stellt ein neues Verfahren zur Oberflächenveredlung dar. Die Titannitridbeschichtung bietet gegenüber einer Goldschicht, die 15 gleich oder größer als 5 µm ist, erhebliche Vorteile in Bezug auf geringere Materialkosten und höhere Abriebfestigkeit. Die aufgedampfte Schicht von 0,2 µm entspricht in ihrem Farbton dem Goldfarbton 1 - N 14. Zur Erzeugung einer derartig dekorativen Oberfläche ist Grundvoraussetzung, daß die zu beschichtenden Teile vor der Be- 20 schichtung vernickelt sein müssen. Die vernickelte Oberfläche muß schlieren- und fleckenfrei sein. Da durch falsche Vorbehandlung und fehlerhafte Beschichtungen noch zu hohe Ausfälle auftreten, ist es notwendig, derartige fehlerhafte Teile nach Ablösen der Titannitridschicht erneut zu beschichten. Dabei ist allgemein bekannt, daß 25 Titanverbindungen auf Wasserstoffperoxid reagieren. Bei dem danach entwickelten erfindungsgemäßen Verfahren werden die zu behandelnden Teile (bzw. fehlerhaft beschichtete Uhrengehäuse) für ca. 3 min. in einem ca. 70°C-80°C heißen und aus technischen Wasserstoffperoxid mit einem Gehalt von 35 Ma% bestehenden Medium gefüllten Behälter 30 eingebracht. Danach erfolgt ein Spülen der Teile in destilliertem kalten Wasser. Anschließend werden die Teile in destilliertem heißen Wasser gespült.

Nach dem Trocknen der Teile im Trockenofen bei ca. 60°C erfolgt ein Abmullen der Teile mit Trockenpaste und ein Nachmullen mit pastenfreier Schwabbel. Im einzelnen sind folgende Parameter zu beachten. Es werden drei Behälter mit einem Fassungsvermögen von je 180 Ltr. benötigt wovon der erste Behälter für das Wasserstoffperoxid mit Dampf oder elektrisch beheizbar ist. Die beiden anderen Behälter sind für das destillierte Wasser. Das Behältermaterial ist Edelstahl. Alle Behälter sind nebeneinander in einer mit einer Absaugung versehenen Kabina angeordnet.

- 10 Die Gestelle zum Lösen der Titannitridschicht bestehen aus Alu-Rund- oder Flachmaterial. Sie tragen Haken zur Aufnahme der zu enttitanisierenden Teile, die entsprechend der Größe dieser Teile versetzt angeordnet sind. Die Gestellhalterung kann aus Alu, Stahl oder Cu Zn bestehen. Das Medium, das im ersten Behälter untergebracht ist, besteht aus technischem Wasserstoffperoxid mit einem Gehalt von 35 Ma% und einer Arbeitstemperatur von vorzugsweise 75°C . Die Gestellhalterungen mit den Gestellen an denen die zu enttitanisierenden Teile angeordnet sind werden für ca. 3 min diesem Medium ausgesetzt. Danach erfolgt das Spülen mit kaltem und heißem destilliertem Wasser.
- 20 Nach dem anschließenden Abmullen werden die so behandelten Teile einer nochmaligen Beschichtung mit Titanitrid zugeführt. Eine Kontaktgabe ist nicht erforderlich, da das Verfahren stromlos arbeitet. Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren ist es möglich, bei geringem technischen Aufwand fehlerhaft beschichtete Teile einer erneuten
- 25 Beschichtung zuzuführen. Damit wird das eigentliche Verfahren der Titanitrid-Hartstoffbeschichtung erst volkswirtschaftlich effektiv und kann ohne große Ausfälle genutzt werden. Die Ausschußrate der beschichteten Teile wird wesentlich gesenkt, da fehlerhafte Teile durch das erfindungsgemäße Verfahren einer Wieder-
- 30 verwendung zugeführt werden können.

Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zum Ablösen von Titannitridschichten, insbesondere zum Ablösen von auf Nickel aufgetragenen
5 Titannitridschichten, gekennzeichnet dadurch, daß die zu behandelnden Teile für ca. 3 min. in einen mit einem ca. 70°C-80°C heißem und aus technischem Wasserstoffperoxid mit einem Gehalt von 35 Ma% bestehenden Medium gefüllten Behälter eingebracht,
10 danach zuerst in destilliertem kaltem und dann heißem Wasser gespült, bei ca. 60°C im Trockenofen getrocknet und abschließend abgemulkt werden.
2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß
15 das Wasserstoffperoxid eine Temperatur von vorzugsweise 75°C aufweist.
3. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß die Behälter
20 für Wasserstoffperoxid und destilliertes Wasser gemeinsam in einer mit einer Absaugung versehenen Kabine untergebracht sind.
4. Vorrichtung nach Punkt 3, gekennzeichnet dadurch,
25 daß der Behälter für Wasserstoffperoxid mit Dampf beheizbar ist.
5. Vorrichtung nach Punkt 3, gekennzeichnet dadurch,
30 daß der Behälter für Wasserstoffperoxid elektrisch beheizbar ist.