



Montanuniversität Leoben – University of Leoben  
Department Metallurgie – Department of Metallurgy  
Nichteisenmetallurgie – Nonferrous Metallurgy



# MASTERARBEIT

Thema:

## Chemische Entschichtung von Hartmetallen



Ersteller:

Gregor Michael Kücher, BSc

Betreuer:

Priv.-Doz. Dipl.-Ing. Dr.mont. Stefan Luidold

Dipl.-Ing. Tamara Ebner

Leoben, Dezember 2014

---

## Chemische Entschichtung von Hartmetallen

Auf Basis einer umfassenden Literatur- und Patentrechtsrecherche zum Stand der Wolframgewinnung, der Produktion von Hartmetallen, deren Beschichtung, des Hartmetallrecyclings und vor allem zur chemischen Entschichtung von Hartmetallen ist eine Wahl einer geeigneten Entschichtungslösung als Vorbehandlungsschritt für den Zinkprozess zu treffen.

Hierzu stellt sich eine Einführung in die Thematik der Hartmetalle als zweckmäßig dar, um einerseits den Zinkprozess im gesamten Rohstoffkreislauf einordnen zu können und andererseits den Vorteil einer Abtrennung von Beschichtungsmaterialien vom Hartmetallschrott verständlich zu machen. Nach erfolgter Auswahl einer geeigneten Beizlösung für die Entfernung der Hartmetallbeschichtung muss eine Festlegung geeigneter Parameter für eine effiziente Entschichtungsreaktion getroffen werden. Zu berücksichtigende Faktoren sind eine möglichst vollständige Schichtentfernung bei geringstem Substratangriff.

Die Bestimmung des Einflusses der Faktoren auf das Ergebnis hat mit einer statistischen Parameteranalyse zu erfolgen, um auch die gegenseitigen Wechselwirkungen der Prozessvariablen bewerten zu können. Letztendlich werden die gesamten Resultate in empirischen Modellen zusammengefasst und anschaulich dargestellt.

# Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Masterarbeit selbstständig und ohne fremde Hilfe verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt, wörtlich und inhaltlich entnommene Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

---

Gregor Michael Kücher, BSc

Leoben, Dezember 2014

## Kurzfassung

Das Ziel dieser Arbeit ist es, die Voraussetzung für eine Erhöhung der Qualität des Rezyklates aus dem Zinkprozess bei der Verwertung von Hartmetall zu schaffen. Bei dieser direkten Recycling-Methode findet lediglich eine Zerkleinerung des Einsatzmaterials durch Schädigung des Binders durch intermetallische Verbindungsbildung mit Zink statt. Im Anschluss erfolgt eine Vakuumdestillation des Zinks und der Hartmetallschrott liegt pulverförmig vor. Am Ende des Verfahrens steht das so gewonnene Material als Rohstoff für die Hartmetallproduktion zur Verfügung. Jedoch verbleiben eingeschleppte Verunreinigungen und Beschichtungsstoffe im Rezyklat und verringern die Qualität des Einsatzmaterials.

Auf Grundlage einer Literatur- und Patentrechtsrecherche erfolgte die Auswahl einer geeigneten Entschichtungslösung. Mit einer geeigneten Software für modellgestützte Versuchsplanung fand die Erstellung eines Konzeptes für die Experimente und die Generierung empirischer Modelle statt. Mit den erhaltenen Resultaten gelingt die Auswahl eines geeigneten Parameter-Bereiches zur Entschichtung der untersuchten Wendeschneidplatten. Neben der eigentlichen Aufgabenstellung wurden darüber hinaus auch Erkenntnisse hinsichtlich der Entschichtungsreaktion gewonnen. Alle erhaltenen Ergebnisse stellen eine vielversprechende Basis für einen Vorbehandlungsschritt im Zinkprozess zur Verbesserung des erhaltenen Rezyklates frei von Beschichtungsstoffen dar.

## Abstract

*The objective of this thesis is the increase of the quality of hard metal-scrap recycled via the zinc process. The direct recycling of these scraps only allows the disintegration through deterioration of the binder by formation of an intermetallic compound with zinc. Subsequent the zinc is removed by vacuum distillation and the recycled material obtained is in powder form. Finally the reapplication as a raw material for the production of new hard metals is provided. However, incorporated contaminations as well as coating materials remain in the recyclate.*

*Based on a literature and patent survey, the selection of an appropriate solution for the removal of hard coatings took place. Empirical models were developed by a program for the generation and evaluation of model-based experimental designs. By considering the obtained results a selection of a suitable parameter-region for decoating of the examined cutting inserts is possible. An insight of the decoating-reaction is achieved besides the assignment. All obtained data constitute a promising issue for a pretreatment step prior the zinc process for an improvement of the recyclate free of coating material.*

---

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>EINBLICK IN DIE WOLFRAMPRODUKTION FÜR DIE HARTMETALLHERSTELLUNG .....</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>ALLGEMEINES ZU HARTMETALLEN .....</b>	<b>4</b>
2.1	Begriffsbestimmung .....	4
2.2	Gefügebau .....	4
2.3	Herstellung .....	5
2.4	Eigenschaften und Anwendung .....	9
<b>3</b>	<b>RECYCLING-VERFAHREN VON HARTMETALLSCHROTT .....</b>	<b>11</b>
3.1	Einteilung der Schrotte .....	11
3.2	Rahmenbedingungen zum Recycling von wolframhaltigen Schrotten .....	11
3.3	Direkte Verfahren.....	12
3.4	Semidirekte Verfahren .....	15
3.5	Indirekte Verfahren .....	18
3.6	Eigenschaften recycelter Produkte .....	20
<b>4</b>	<b>BESCHICHTUNGSMETHODEN FÜR HARTMETALLWERKZEUGE .....</b>	<b>23</b>
4.1	CVD (Chemical Vapour Deposition).....	23
4.2	PVD (Physical Vapour Deposition) .....	25
4.3	Vorteile von CVD für Hartmetallbeschichtungen .....	29
<b>5</b>	<b>CHEMISCHE ENTSCHICHTUNG VON HARTMETALLEN .....</b>	<b>30</b>
5.1	TiN.....	30
5.2	TiAlN.....	36
5.3	CrN.....	43
5.4	Aluminide.....	45
<b>6</b>	<b>PRAKTISCHER TEIL – CHEMISCHE ENTSCHICHTUNG.....</b>	<b>47</b>
6.1	Charakterisierung des Ausgangsmaterials.....	47
6.2	Untersuchte Entschichtungslösung.....	51

---

6.3	Versuchsaufbau im Labormaßstab .....	52
6.4	Versuchsplanung .....	54
6.5	Berechnungen zur Mischung der Entschichtungslösung .....	56
6.6	Versuchsablauf und Entschichtungsvorgang .....	58
6.7	Präparation der aus den Versuchen erhaltenen Proben .....	66
<b>7</b>	<b>RESULTATE DER CHEMISCHEN ENTSCHICHTUNG.....</b>	<b>70</b>
7.1	Optischer Vergleich .....	70
7.2	Metallografie .....	72
7.3	Bewertung des Substrat-Angriffes durch Analyse der Entschichtungslösung.....	76
<b>8</b>	<b>AUSWERTUNG MIT MODDE 7® .....</b>	<b>78</b>
8.1	Entschichtungsergebnis.....	78
8.2	Lösung des Co-Binders aus dem Substrat.....	80
8.3	Wahl der Parameter für eine vollständige Schichtablösung .....	82
<b>9</b>	<b>DISKUSSION DER ERGEBNISSE .....</b>	<b>84</b>
<b>10</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK .....</b>	<b>85</b>
<b>11</b>	<b>LITERATUR .....</b>	<b>87</b>
<b>12</b>	<b>ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS.....</b>	<b>92</b>
<b>13</b>	<b>ABBILDUNGSVERZEICHNIS .....</b>	<b>94</b>
<b>14</b>	<b>TABELLENVERZEICHNIS .....</b>	<b>98</b>
<b>15</b>	<b>ANHANG .....</b>	<b>100</b>
15.1	Versuchsaufbau.....	100
15.2	Versuchsablauf.....	101
15.3	Statistische Grundlagen für die modellgestützte Auswertung mit Modde 7® .....	103
15.4	Summary of Fit-Plot der Entschichtungs-Modelle.....	106
15.5	Summary of Fit-Plot der Co-Laugungs-Modelle .....	108
15.6	Observed vs. Predicted-Plot der Entschichtungs-Modelle.....	110
15.7	Observed vs. Predicted-Plot der Co-Laugungs-Modelle .....	112

---

# 1 Einblick in die Wolframproduktion für die Hartmetallherstellung

Ausgangsmaterialien für die Herstellung von Wolfram sind Wolframerze wie Scheelit ( $\text{CaWO}_4$ ) und Wolframit ( $[\text{Fe},\text{Mn}]\text{WO}_4$ ) sowie wolframhaltige Schrotte. Dieses Kapitel geht nicht auf die Unterschiede beim Recycling der verschiedenen Schrottgruppen beim Aufbereiten ein, sondern gibt nur eine kurze Übersicht der Wolframprimärproduktion für die Hartmetallproduktion wieder. [1],[2]

Als untere Wirtschaftlichkeitsgrenze für Wolframerze gilt ein Gehalt von etwa 0,1–0,3 %  $\text{WO}_3$  für den Abbau, typische Gehalte liegen bei rund 0,5 %. Je nach Mineral findet eine Aufbereitung mit gravimetrischen Verfahren und Flotation statt, um ein Wolframerzkonzentrat mit 40–60 %  $\text{WO}_3$  zu erhalten. Diese Konzentrate bilden den Ausgangspunkt für die Weiterverarbeitung gemäß dem Flussdiagramm in Abbildung 1.1. [1],[2]

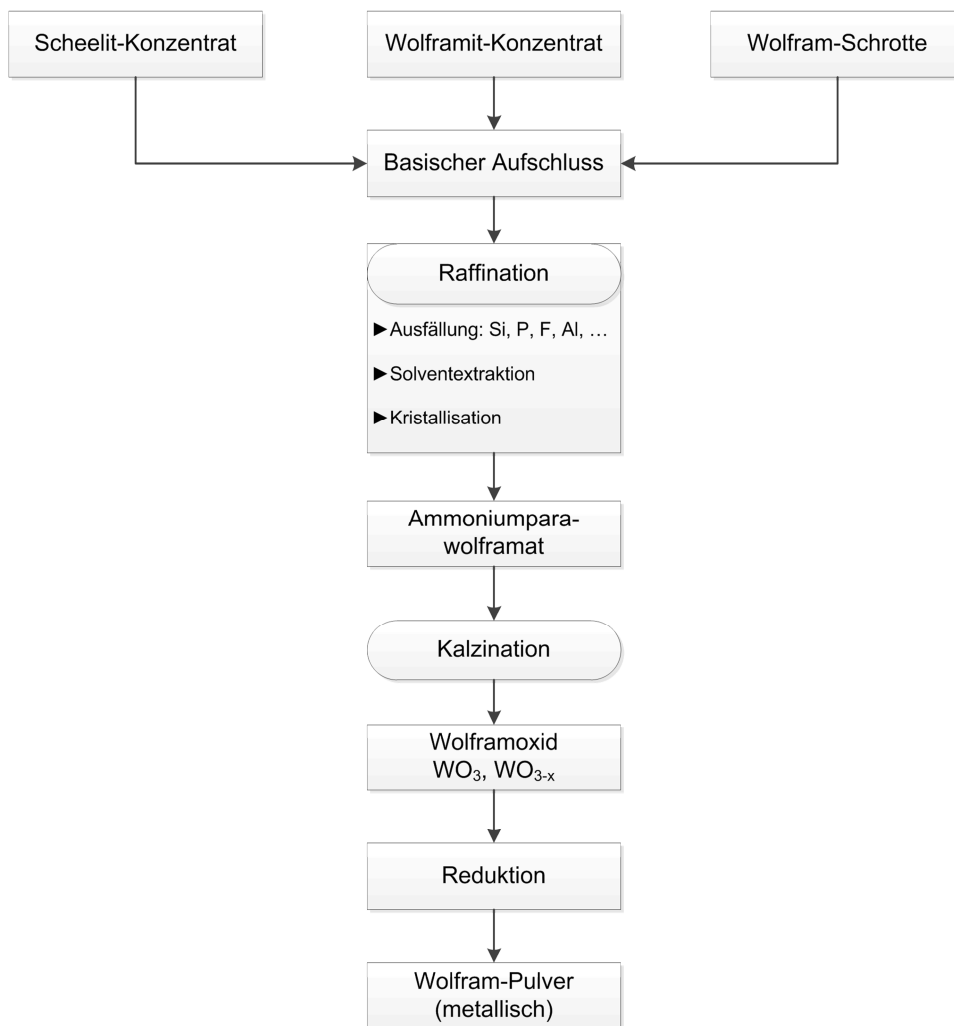


Abbildung 1.1: Flussdiagramm der Wolframherstellung aus den Rohstoffen [2]

Als erste Prozessstufe dient ein alkalischer Aufschluss. Es stehen mehrere Varianten zur Verfügung. Wolframkonzentrate sind mit Natriumkarbonat ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) oder NaOH-Laugung behandelbar. Moderne Anlagen verwenden eine Drucklaugung. Bei Scheelit-Konzentraten finden bevorzugt  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösungen Anwendung. Dabei löst sich Natrium-Wolframat ( $\text{Na}_2\text{WO}_3$ ), welches anschließend von den Calcium-, Eisen- und Manganverbindungen abtrennbar ist. [1–3]

Die Raffination umfasst mehrere Schritte. Zu Beginn entfernen zwei Fällungsschritte Arsen, Fluor, Silizium und Molybdän. Anschließend erfolgt eine Solventextraktion. Die organische Phase besteht zum Beispiel aus in Isodecanol und Kerosin gelösten aliphatischen Aminen. Das Wolfram geht in die organische Phase über und ist mit einer wässrigen  $\text{NH}_3$ -Lösung reextrahierbar. Durch die Verdampfung des Ammoniaks und Wassers kristallisiert APW (Ammoniumparawolframat) mit der chemischen Formel  $(\text{NH}_4)_{10}(\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  aus. Dieses stellt das wichtigste Zwischenprodukt mit höchster Reinheit für die metallische Wolfram- und Wolframkarbidherstellung dar. [1],[2]

Abhängig von den Kalzinationsbedingungen entsteht aus dem APW grünlichgelbes Wolframoxid ( $\text{WO}_3$ ) oder Blauoxid ( $\text{WO}_{3-x}$ ). Unter Luftabschluss, vornehmlich in Drehrohröfen bei 400–900 °C, bildet sich das Blauoxid, welches eine Mischung aus unterschiedlichen Wolframoxiden darstellt. Die relativen Anteile hängen von den Kalzinationsparametern ab. Unter dem Einfluss von Luft formiert sich hingegen das Gelboxid. Üblicherweise ist das Blauoxid der Ausgangspunkt für die Wolfram- und Wolframkarbidherstellung. [1–3]

Den letzten Schritt stellt die Reduktion der im vorangegangenen Prozess erhaltenen Wolframoxide mit Wasserstoff dar. In der Industrie haben sich dafür zwei Ofendesigns durchgesetzt, einerseits Mehrrohrstoßöfen und andererseits Drehrohröfen. Die Reduktion an sich verläuft in der Abfolge mehrerer Zwischenprodukte, welche in Abbildung 1.2 dargestellt sind. Temperatur, Verweilzeit und der Feuchtigkeitsgehalt im Bett beeinflussen den Ablauf, wobei die Flexibilität beim Stoßofen größer ist. Typische Reduktionstemperaturen liegen zwischen 600–1100 °C. Wie Abbildung 1.2 zeigt, geschieht die Reduktion zum Teil über einen Gasphasentransport von Wolfram als  $\text{WO}_2(\text{OH})_2$ . Dieser Transportmechanismus, auch als chemical vapour transport (CVT) bezeichnet, ermöglicht eine Kontrolle der Partikelgröße des fertigreduzierten Wolframpulvers. Niedrige Temperaturen im Zusammenspiel mit geringer Feuchtigkeit, also hoher  $\text{H}_2$ -Durchflussrate, begünstigen das Entstehen feiner Pulver. Neben der Morphologie ändert sich auch die Farbe der einzelnen Zwischenoxide, siehe ebenfalls Abbildung 1.2. [2]



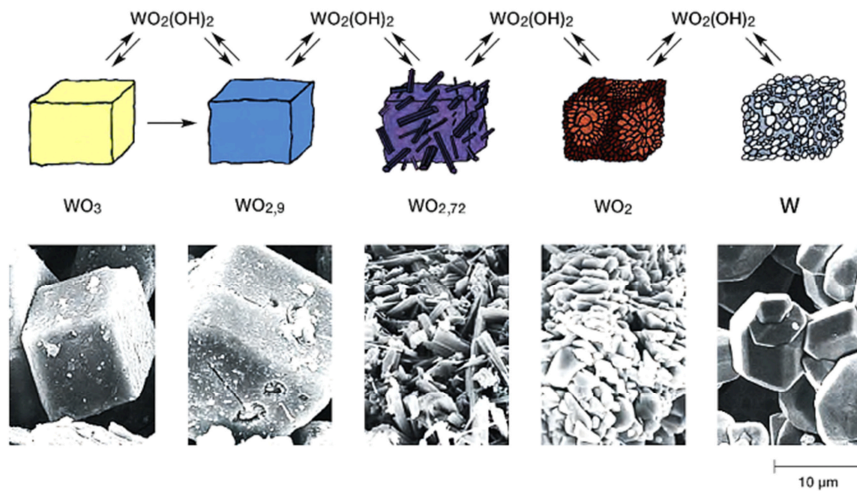


Abbildung 1.2: Morphologie der Wolframoxide und Gasphasenreduktionsmechanismus [4]

## 2 Allgemeines zu Hartmetallen

Die anschließenden Kapitel erläutern die wesentlichen Charakteristika von Hartmetallen und Parametern der Hartmetallerzeugung.

### 2.1 Begriffsbestimmung

Hartmetalle sind Verbundstoffe aus einem Hartstoff und einem weichen metallischen Binder. In den meisten Fällen besteht ersterer aus Wolframmonokarbid (WC) mit geringen Anteilen anderer Karbide der Übergangsmetalle. Neben diesen existieren aber noch andere Hartstoffe. Als Binder dienen duktile Metalle aus der Eisengruppe, etwa Eisen, Cobalt und Nickel. Hartmetalle kombinieren somit die Eigenschaften des Hartstoffes, Härte und Verschleißfestigkeit mit denen des Binders, wie Duktilität und Zähigkeit. [1],[5]

### 2.2 Gefügebau

Wie schon im vorhergehenden Kapitel angeführt, nimmt WC eine außerordentliche Stellung für die Auswahl an Hartstoffen in der Hartmetallerzeugung ein. Zu dieser Werkstoffgruppe mit den höchsten Anforderungen an Verschleißfestigkeit und Zähigkeit gehören Mischungen aus Wolframkarbid und Co. WC besitzt eine gute Löslichkeit für andere kubische Karbide, besonders für jenes von Titan, und hat einen vergleichsweise stark ausgeprägten metallischen Charakter. Seine plastische Verformbarkeit erweist sich beispielsweise höher als bei anderen Karbiden. Des Weiteren sprechen auch die gute Benetzbarkeit und Löslichkeit in schmelzflüssigen Metallen, besonders in Co, für dessen Einsatz. Als vorteilhaft erweist sich, dass WC keine festhaftenden und schwer schmelzbaren Oxidschichten bildet. Die Tabelle 2.1 verdeutlicht die herausragende Stellung der Löslichkeit von WC in einem Co-Binder im Vergleich zu anderen Hartstoffen und Bindern. [1]

Tabelle 2.1: Löslichkeit verschiedener Hartstoffe in Bindern der Eisengruppe bei 1250 °C [1]

		Binder		
		Co [%]	Ni [%]	Fe [%]
Hartstoffe	WC	22	12	7
	TiC	1	5	< 0,5
	TaC	3	5	0,5
	VC	6	7	3
	Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>	12	12	8

Neben den schon genannten Faktoren haben die Korngröße, Korngrößenverteilung, Porosität, Kohlenstoffbilanz, Phasenanteile von Binder und Hartstoff sowie das Auftreten der  $\eta$ -Phase ( $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$  bzw.  $\text{M}_6\text{C}$ ) wesentlichen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften. Zusätzlich führen Seigerungseffekte an den WC-Grenzflächen und feine Ausscheidungen im Bindermetall zu einer Verringerung der Bruchzähigkeit. Die Abbildung 2.1 veranschaulicht die Unterschiede im Gefüge, abhängig vom Co-Gehalt. WC16Co besitzt eine ausgeprägte Binderschicht im Gegensatz zu WC6Co. Bei alleiniger Betrachtung des Gefüges sind eine größere Zähigkeit des WC16Co-Hartmetalles und eine höhere Verschleißfestigkeit des WC6Co-Hartmetalles zu erwarten. [1],[5]

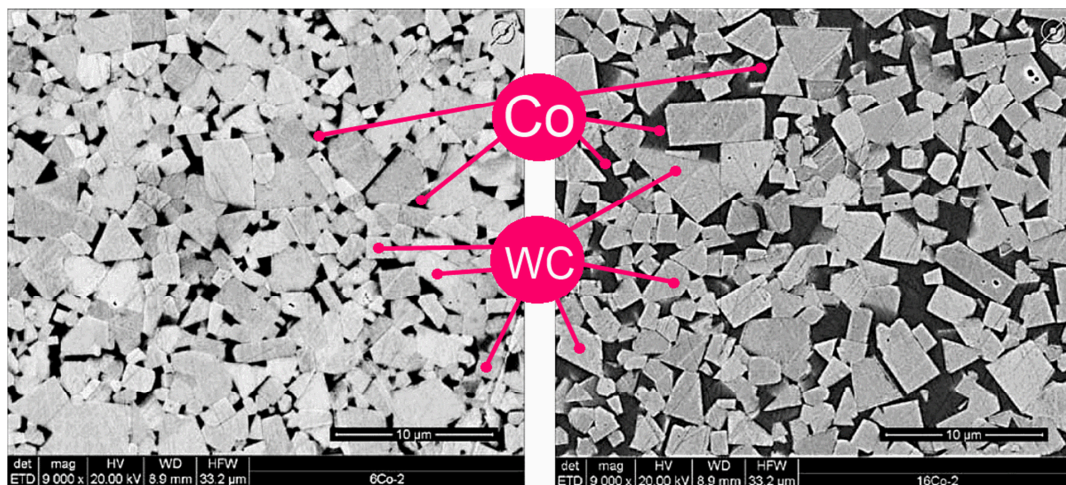


Abbildung 2.1: Mikrostruktur von WC6Co (links) und WC16Co (rechts) [5]

## 2.3 Herstellung

Hartmetalle gehören zu der Gruppe der pulvermetallurgischen Erzeugnisse. Die Produktion über eine schmelzflüssige Phase ist nicht möglich. Bei der Betrachtung des Zustandsschaubildes, siehe Abbildung 2.2, fällt die Problematik auf. WC zerfällt bei  $2600\text{ }^\circ\text{C}$  in eine Schmelze und Kohlenstoff (inkongruentes Schmelzen). Eine abgekühlte flüssige Phase der Zusammensetzung des WC mit 6,12 % C enthält folglich auch  $\text{W}_2\text{C}$  und grobe Graphitlamellen. Ist nebenbei auch noch Cobalt vorhanden, bilden sich zusätzlich spröde Doppelkarbide, die im vorhergehenden Kapitel schon genannte  $\eta$ -Phase. Das auf diese Weise hergestellte spröde Material weist unzureichende mechanische Merkmale auf. [1],[6]

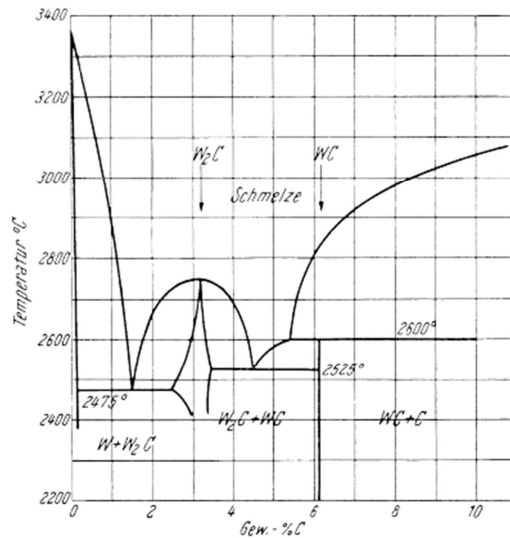


Abbildung 2.2: Ausschnitt des Phasendiagramms W-C [6]

Die Abbildung 2.3 zeigt einen Überblick von der Hartmetallproduktion. Als erster Schritt findet eine Karburierung des Wolframpulvers mit Ruß statt. Hochenergiemischer oder Mahlaggregate vermischen die Ausgangsstoffe gründlich. Die tatsächlich eingesetzte Rußmenge beträgt etwa 5–10 % mehr als die theoretisch erforderliche. Anschließend erfolgt die Chargierung und Umsetzung in Öfen bei einer Temperatur von 1500–2000 °C. Spindelpressen, Backenbrecher, Hammer- oder Kugelmühlen zerkleinern den Karbidkuchen auf eine Korngröße von unter 0,5 mm. Schwingsiebe übernehmen die Absiebung. [1],[6]

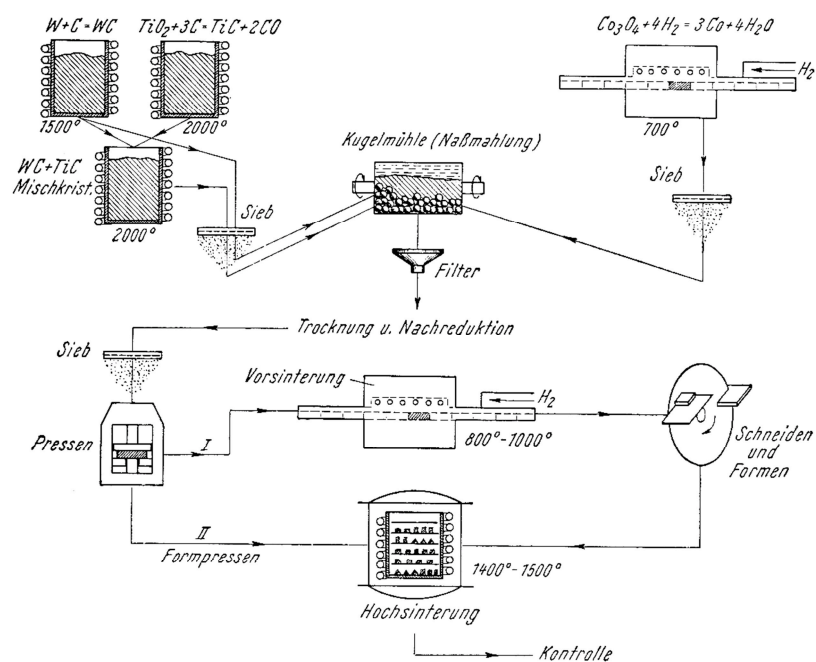


Abbildung 2.3: Schematischer Herstellungsweg von Sinterhartmetall [6]

Das fertige WC enthält optimaler Weise 6,1–6,15 % Kohlenstoff, davon 0,05–0,1 % in freier Form. Aus Kostengründen geht die Herstellung der anderen Karbide zumeist von deren Oxiden aus. [6]

Wenige Hartmetallproduzenten stellen das als Binder dienende Cobalt durch Reduktion von Cobaltverbindungen selbst her. Die Anforderungen, wie hohe Reinheit und Feinkörnigkeit, zwingen viele Produzenten dazu, auf das Angebot der chemischen Industrie zurück zu greifen. [1],[6]

Der nächste Schritt ist die Nassmahlung der Hartmetallansätze. Einsatz als Mahlmedium finden organische Lösungen wie Hexan, Heptan, Alkohol, Aceton oder Benzol. Diese gewährleisten einen Oxidationsschutz der zunehmend feineren und reaktiven Pulvermischungen und verhindern ein Zusammenbacken. Auf diese Art entsteht ein inniger Kontakt zwischen Hartstoff und Binder im feinstdispersiven Gemenge des Ansatzes. [1],[6]

An die Mahlung schließt sich die Trennung der Mahlflüssigkeit und der Feststoffmischung an, welches über Dekantieren, Zentrifugieren, Absieben oder das Vakuumtrocknen erfolgen kann. Neben dem Trocknen muss auch eine Granulierung stattfinden, daher haben sich vor allem Sprühtrocknungsanlagen mit Schutzgas bewährt. [1],[6]

Verschiedene Pressmethoden überführen das getrocknete Granulat unter Zuhilfenahme von Presshilfsmitteln (Paraffin, Glykol, Kautschuklösungen, Kampfer), abgestimmt auf das jeweilige Lösungsmittel, in Formkörper. Dafür bestehen verschiedene Methoden. Das Direktpressen zählt zu den rationellsten Methoden, um große Stückzahlen einfacher Geometrien zu verdichten. Hingegen eignet sich das Strangpressen für lange Rund- oder Profilstäbe mit allfälliger Nachbearbeitung. Rund zwei Drittel der Hartmetallerzeugnisse bedienen sich der genannten Verfahren. Die indirekte Formgebung lässt sich vor allem bei komplizierten Geometrien und geringen Mengen einsetzen. Diese Methode erfordert eine Nachbearbeitung, welche am Pressling aufgrund der unzureichenden Festigkeit nicht möglich ist. Eine Vorsinterung bei 700–800 °C erlaubt anschließend eine spanende Bearbeitung. Um den Verzug während der Fertigsinterung möglichst zu verhindern, muss eine gleichmäßige Dichte der Grünlinge gewährleistet sein. Wesentlichen Einfluss darauf haben die Geometrie und die Art der Formgebung durch das Presswerkzeug. Typische Verdichtungsdrücke liegen in einem Bereich von 100–300 MPa. Weitere Verfahren sind kaltisostatisches Pressen, zumeist für indirekte Formgebung, und Heißpressen, welches die Verfahrensschritte Pressen und Sintern kombiniert. [1],[6]

Das Fertigsintern der Presslinge ist ein kritischer Vorgang mit wesentlichem Einfluss auf die Produktqualität. Neben der exakten Einstellung des Kohlenstoffgehaltes im Ansatz hat auch

der Sinterzyklus selbst große Auswirkung auf die Güte des Fertigerzeugnisses. Aufheizgeschwindigkeiten, Haltezeiten und Temperaturen gehören zu den gut gehüteten Geheimnissen der Hersteller, deshalb finden sich darüber keine genauen Angaben in der Literatur. [1]

Bevorzugter Weise läuft das Sintern im Vakuum ab, bei reinen WC-Co-Hartmetallen auch unter Wasserstoffatmosphäre. Die Abbildung 2.4 zeigt einen möglichen Sinterzyklus mit der Entwicklung der Porosität. Beim Aufheizen zerfallen die Presshilfsmittel, verdampfen und hinterlassen Kohlenstoffrückstände. Bei etwa 400 °C baut sich der Restsauerstoffgehalt ab und CO bzw. CO<sub>2</sub> treten in die Ofenatmosphäre aus. Flüchtige Substanzen sollen vor der Bildung der flüssigen Phase entwichen sein, da ansonsten Poren entstehen. Daraus ergeben sich nötige Haltezeiten, wie Abbildung 2.4 exemplarisch darstellt. [1]

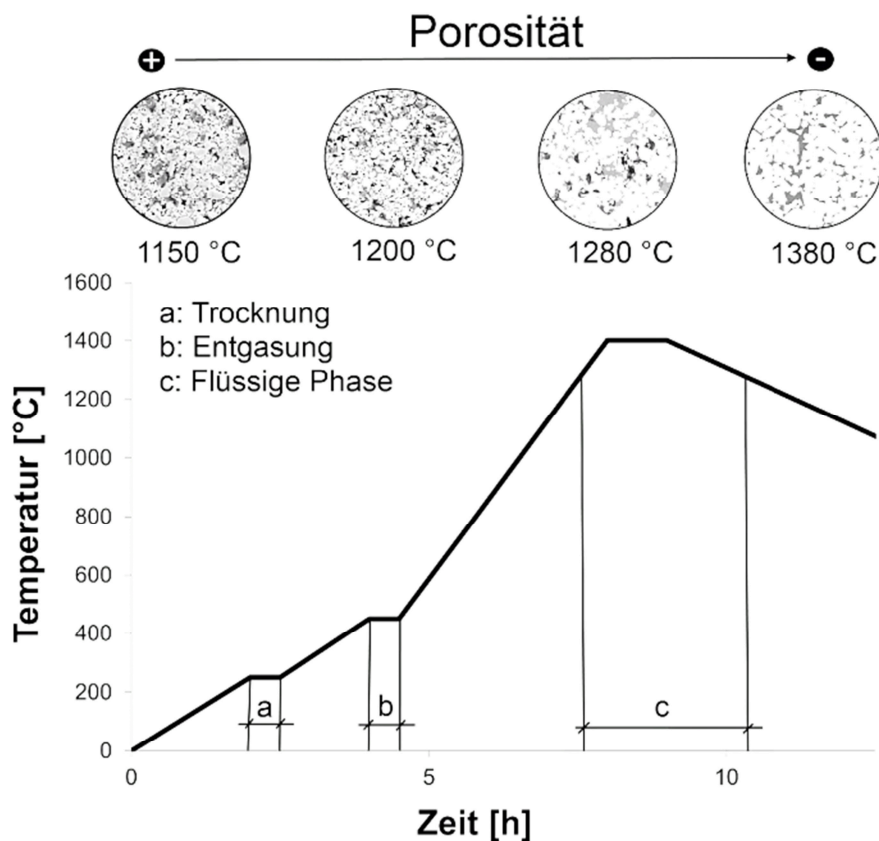


Abbildung 2.4: Sinterzyklus und Entwicklung der Porosität (Poren = schwarz, Co = grau, WC = weiß), basierend auf [6–8]

Mit ansteigender Temperatur beginnt der Abschnitt des Flüssigphasensinterns, ein für die Sintergeschwindigkeit und Porenfreiheit günstiger Umstand. Die Verringerung der Grenzflächenenergie treibt die Verdichtung an. Abhängig von der chemischen Zusammensetzung und der Menge an freiem Kohlenstoff gibt es zwei eutektische Punkte die für das Auftreten schmelzflüssiger Phasen verantwortlich sind, einen ternären im System W-

Co-C bei 1280 °C und einen binären für Co-C mit 1315 °C. Das erfolgreiche Flüssigphasensintern benötigt eine benetzende flüssige Phase, eine Löslichkeit des Feststoffes in der Flüssigphase und erreichbare Temperaturen (siehe auch Kapitel 2.2.). In diesem Temperaturbereich findet parallel zur Verdichtung ein Kornwachstum der Mikrostruktur statt, weshalb ein zu langes Halten zur Gefügevergrößerung führt. [1],[6],[9]

Beim Abkühlen scheidet sich im Binder gelöstes WC aus und selbst beim Erreichen der eutektischen Zusammensetzung bildet sich keine für Eutektika typische Lamellenform. Wolframkarbid scheidet sich weiterhin an WC-Kristallen aus, die Bildung unerwünschter Verbindungen mit dem Binder unterbleibt. Der fertig gesinterte Körper ist zu annähernd 100 % dicht und besitzt etwa 50–60 % des Presslingsvolumens. [1]

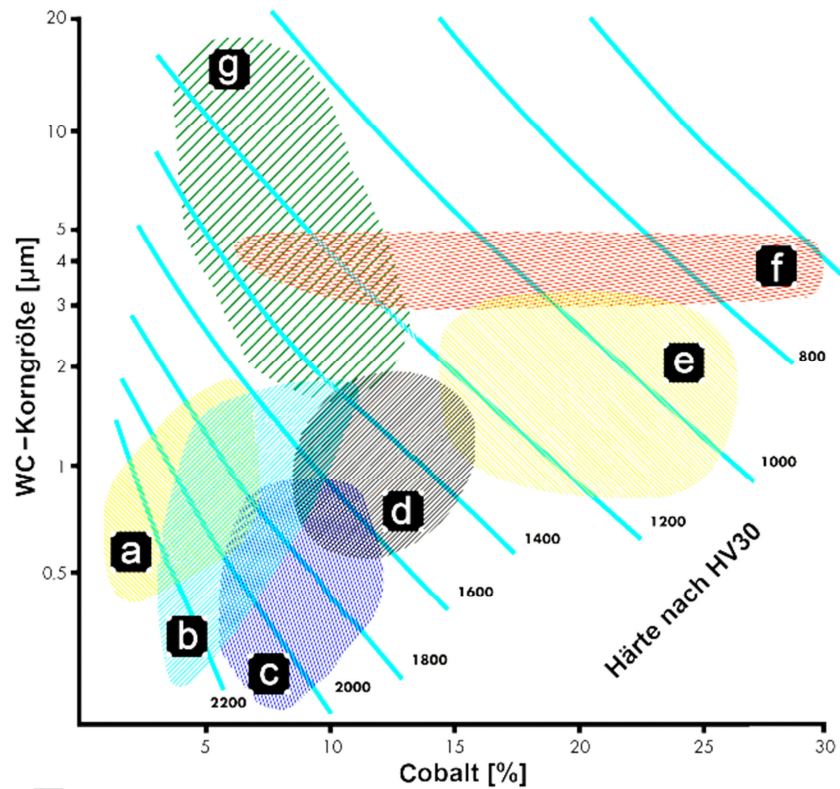
Die letzten Schritte der Produktion sind eine Kontrolle der fertiggesinterten Hartmetalle sowie eine Nachbearbeitung und Oberflächenbeschichtung (siehe auch Kapitel 4). [1]

## 2.4 Eigenschaften und Anwendung

Anwendungsgebiete von Hartmetallen sind die spanabhebende Bearbeitung wie Drehen und Fräsen, die spanlose Formgebung, etwa Tiefziehen, Fließpressen und Drahtziehen, der Bergbau, die Hochdrucktechnik und der Einsatz als Verschleißteile. Die Abbildung 2.5 gibt einen Einblick in die Einsatzgebiete von Hartmetallen in Abhängigkeit von der WC-Korngröße und dem Cobaltgehalt. [1]

Ihre hohe Härte und Verschleißfestigkeit im Zusammenspiel mit guten Festigkeitseigenschaften, wie im Speziellen hohe Druckfestigkeit, machen Hartmetalle zum bevorzugten Material für die spanende Formgebung. Typische Härtewerte betragen für WC-Co-Hartmetalle 750–2200 HV<sub>50</sub> bei einer Druckfestigkeit von 3000–9000 MPa und einem kritischen Spannungsintensitätsfaktor  $K_{Ic}$  von 8–30  $\text{MN}/\sqrt{\text{m}^3}$ . Die Dichte liegt in einem Bereich von 9–15  $\text{g}/\text{cm}^3$ , wobei die starken Unterschiede des spezifischen Gewichtes der einzelnen Komponenten, zum Beispiel WC mit 15,7  $\text{g}/\text{cm}^3$  und TiC mit 4,9  $\text{g}/\text{cm}^3$ , den weiten Bereich begründen. [1],[10]

Die Wärmeleitfähigkeit erreicht etwa ein Drittel des Wertes von Kupfer und liegt bei rund 80–100  $\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ . Die Reibungswärme wird dadurch schneller abgeführt. Bei reinen WC-Co-Hartmetallen beträgt die elektrische Leitfähigkeit  $5\cdot 10^6$  S/m. Beide Werte sinken mit dem Auftreten anderer Karbidphasen, etwa TiC. [10]



- a** Holzbearbeitungswerkzeuge
- b** Ziehwerkzeuge
- c** Werkzeuge zum Bearbeiten von Kompositstoffen
- d** Metallbearbeitungswerkzeuge
- e** Kaltformwerkzeuge
- f** Warmwalzwalzen
- g** Schlagende Bergbauwerkzeuge, Bergbau- und Tiefbauwerkzeuge, Mauer- und Steinbearbeitungswerkzeuge

Abbildung 2.5: Einsatzgebiete von Hartmetallen in Abhängigkeit von der Korngröße und dem Cobaltgehalt, basierend auf [10],[11]



### 3 Recycling-Verfahren von Hartmetallschrott

Die nachfolgenden Kapitel befassen sich mit der Thematik des Hartmetallrecyclings. Neben einem kurzen Überblick der Schrottypen und deren Kreisläufe, enthalten diese auch eine Vorstellung der vorhandenen Aufbereitungsprozesse und eine Bewertung der Qualität des recycelten Materials.

#### 3.1 Einteilung der Schrotte

Die diversen Schrottgruppen sind neben deren Herkunft und Zusammensetzung auch in Weich- und Hartschrotte unterteilt. Die Gruppe der Weichschrotte besteht aus Rückständen der Pulverherstellung, Pressbruch, Schleifschlämme und Späne von nicht gesintertem Hartmetall. Diese Schrottart betrifft einen Großteil des internen Schrottkreislaufes eines Produzenten. Hartschrotte bestimmen hingegen den externen Stoffkreislauf mit gesinterten Hartmetallwerkzeugen am Einsatzende, wie Schneid- und Umformwerkzeuge. Auch fehlgesinterte Produkte betreffen diese Kategorie. [12]

#### 3.2 Rahmenbedingungen zum Recycling von wolframhaltigen Schrotten

Eine Vielzahl von Recyclingverfahren helfen den Wertstoffinhalt von Hartmetallschrotten im Produktionskreislauf zu halten. Der Weg des Schrottes vom Anwender über das Recycling bis zur Wiederverwendung unterliegt einigen Mechanismen der Entscheidungsfindung. Dennoch geht ein Teil des Hartmetallschrottes für die Pulverindustrie verloren, etwa als günstiges Legierungsmaterial für die Stahlindustrie sowie durch Deponierung und Dissipation. Die Abbildung 3.1 skizziert den Hartmetallrohstoffkreislauf. [13],[14]

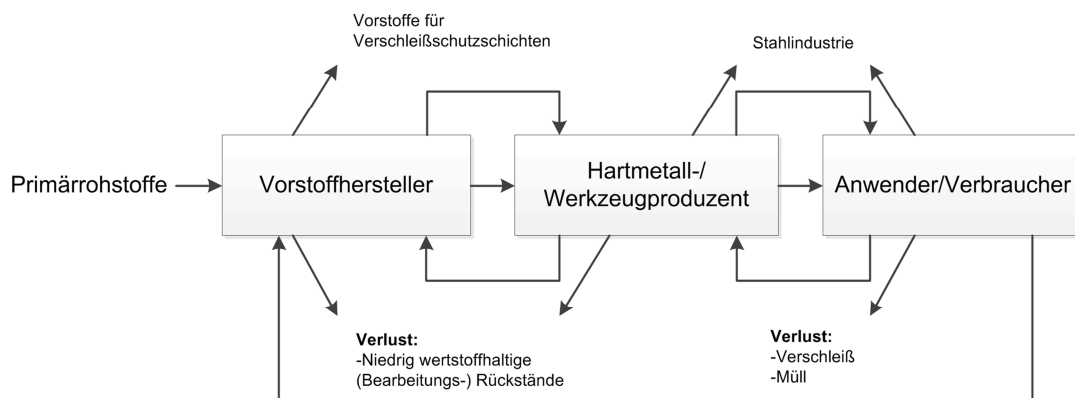


Abbildung 3.1: Rohstoffkreislauf der Hartmetallproduktion, basierend auf Ruthard [13]

Nachfolgende Aspekte beeinflussen unter anderem den Rohstoffkreislauf: Der Verbraucher hat am Ende des Produktlebenszyklus, je nach Sichtweise, ein Entsorgungsproblem bzw. einen Wertstoff. In Abhängigkeit von Möglichkeit, Menge und Bewusstsein findet ein Verkauf an Hartmetallproduzenten oder Schrotthändler statt bzw. eine Vermischung mit übrigen Reststoffen und Entsorgung. Schrotthändler und Produzenten sortieren den Hartmetallschrott in verschiedene Güten und führen diese entsprechend einer Aufarbeitung zu. Je nach Qualität sind unterschiedliche Recyclingvarianten denkbar, welche unter dem Gesichtspunkt der Wirtschaftlichkeit zustande kommen. Qualitätseinbußen, deponierpflichtige Reststoffe, Umweltauflagen, Primärrohstoffpreise und vieles mehr gehören zu diesen Aspekten, die der Rücksichtnahme bedürfen. [13]

Über genaue Zahlen der Materialflüsse und Recyclingraten aus Europa, Asien und Japan ist wenig bekannt. Einige Hersteller besitzen firmeninterne Statistiken, welche aber nicht öffentlich zugänglich sind. Die einzige Ausnahme betrifft die USA, in einem Report des U.S. Geological Survey [14] gibt es einen Überblick. Dem Bericht nach erfolgt die Aufbereitung von 35 % des anfallenden Hartmetallschrottes chemisch, 25 % über den Zink-Prozess und 5 % über nicht genauer spezifizierte Technologien. Laut dieser Arbeit findet keine Aufbereitung der verbleibenden 35 % statt. Innerhalb der Gesamtwolframproduktion erreichte die Recyclingrate 47 % im Jahre 2010. [12],[14]

Eine etwas ältere Quelle, Kieffer et al. [15], berichtet von einer Recyclingquote von 34 % des Hartmetallschrottes im Jahre 1991 und prognostizierte für das Jahr 2010 54 % für die USA. Einer Recherche von Gille und Meier [12] zufolge liegt die Recyclingrate der Hartmetalle in Deutschland bei insgesamt rund 65 %. Davon beträgt die chemische Verwertung 85 %. Spitzenwerte erreicht das Recycling von Hartmetallwendeschneidplatten mit 90 %. [12],[15]

### **3.3 Direkte Verfahren**

Alle direkten Methoden des Hartmetallrecycling haben gemeinsam, dass diese sowohl WC als auch den Binder ohne chemische Umwandlung in eine wiedereinsatzbare Form bringen. Die Zerkleinerung basiert auf chemisch-physikalischen Methoden. Aus der Natur der Prozesse ergibt sich mit wiederholtem Durchlaufen der Aufbereitung eine Kontamination des Rezyklates. Die Qualität entspricht nur theoretisch den Ausgangsstoffen. Das wichtigste Verfahren aus dieser Gruppe ist der Zink-Prozess. Neben den in den nächsten Kapiteln vorgestellten Verfahrensweisen existieren noch andere, wie etwa eine Hochtemperaturbehandlung mit anschließendem Abschrecken, das sogenannte Bloating, die aber hier nicht näher angeführt sind. [13]

### 3.3.1 Zinkprozess

Das britische Patent GB582921 [16] beschrieb erstmals ein Verfahren, welches sich die Besonderheit des Zinkes, bei Temperaturen von 600–800 °C Hartmetalle zu infiltrieren und eine Verbindung mit dem Cobalt des Binders einzugehen, zu Nutze macht. Laut Patenschrift ist diese Co-Zn-Legierung mit Schwefelsäure ohne Beeinträchtigung des WC lösbar, was den Grundstein des heute gängigen Zinkprozesses bildet. Barnard meldete 1969 eine Adaption dieser Technologie zum Patent [17] an. Die Abbildung 3.2 bietet eine Übersicht des Fließschemas des Zinkprozesses.

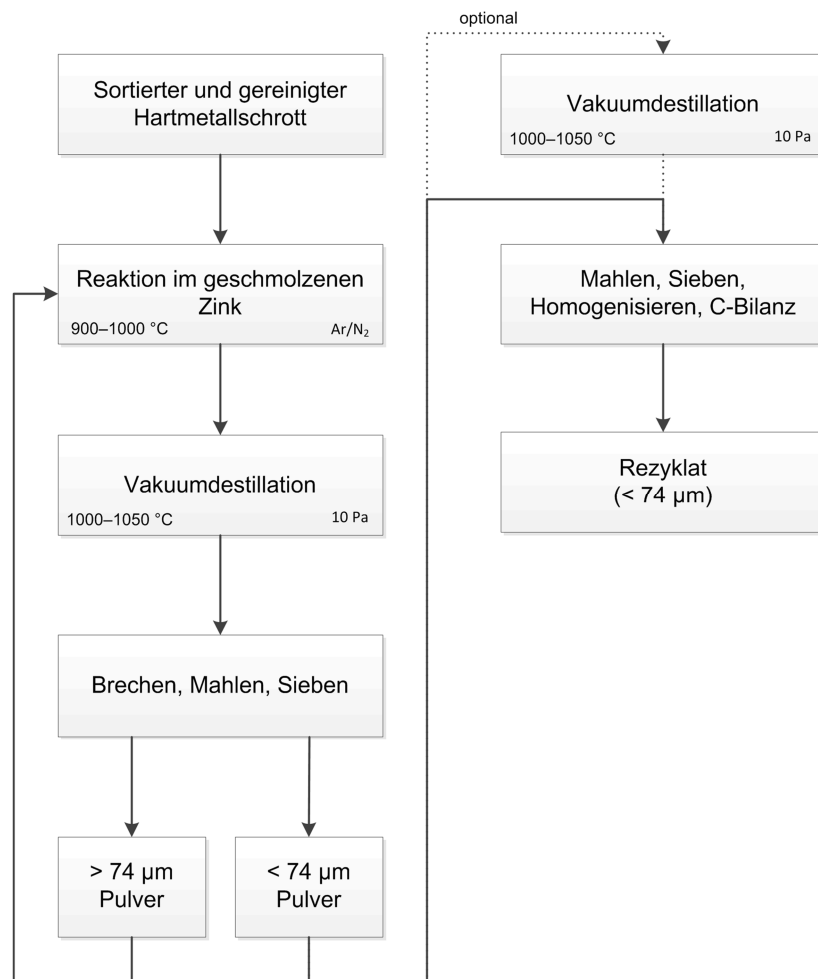


Abbildung 3.2: Verfahrensschema des Zinkprozesses [15]

Statt einer Lösung der gebildeten Co-Zn-Legierung in Schwefelsäure, betrifft diese Innovation die Vakuumdestillation des flüchtigen Zinks. Während der Infiltration verursacht Zn eine Volumenzunahme im Hartmetall, es entstehen Risse, welche das Eindringen beschleunigen. Typische Aufschlussgeschwindigkeiten liegen bei 1 mm/h, die Reaktion erfolgt in einer Graphitretorte unter Schutzgas. Nach deren Ablauf lässt sich das Zn im technischen Vakuum (10 Pa) bei einer Temperatur von 1000–1050 °C abdestillieren. Es

entsteht ein poröser Hartmetallkuchen mit einem Restgehalt von etwa 45 [18] bzw. 10 ppm Zn [19]. Der spezifische Energiebedarf liegt bei 2 kWh/kg Schrotteinsatz und die Gesamtzykluszeit beträgt 30 h. Nach dem Mahlen und Sieben erfolgt ein erneutes Einbringen des Siebüberkorns in den Prozess. Den Abschluss des Verfahrens bildet ein Sieben und Anpassen der Zusammensetzung. [13],[15],[17–19]

Eine Mischung von 20–50 % des Rezyklates zusammen mit einem frischen Pulver-Ansatz findet Anwendung für die Produktion von neuen Hartmetallwerkzeugen. Die Qualität des Rezyklates hängt völlig vom eingesetzten Schrott ab. [13],[19]

Die Beschichtungen von Hartmetallen führen zu Spurenelementgehalten im Endprodukt. TiC stellt oft keine Beeinträchtigung dar, da es zu den verwendeten Legierungsbestandteilen in Hartmetallen gehört, TiN, CBN (Kubisch kristallines Bornitrid) sowie  $\text{Al}_2\text{O}_3$  hingegen schon. Das verwendete Zn hat eine Reinheit von 99,9 %, um Verunreinigungen vorzubeugen. In der Ofenatmosphäre gehen 0,10–0,15 % Kohlenstoff verloren und eine partielle Sauerstoffaufnahme findet statt. All diese Faktoren sind bei der C-Bilanz eines neuen Hartmetall-Ansatzes zu berücksichtigen. [13]

### **3.3.2 Coldstream-Prozess**

Das Flussdiagramm des Coldstream-Prozesses ist in Abbildung 3.3 wiedergegeben. Eine Venturidüse beschleunigt den stückigen Hartmetallschrott mit etwa 3,5 mm Partikelgröße mittels Pressluft auf zweifache Schallgeschwindigkeit und schießt diesen auf eine Prallplatte. Der Aufschlag sorgt für die Zerkleinerungswirkung. Bevorzugter Weise besteht die Platte ebenfalls aus Hartmetall, um einer Kontamination mit anderen Elementen entgegenzuwirken. Beim Austritt aus der Düse kühlen die Partikel adiabatisch ab, wodurch sich eine übermäßige Oxidation verhindern lässt, eine gewisse  $\text{O}_2$ -Aufnahme ist jedoch unvermeidlich. Anschließend erfolgt die Klassierung, das Überkorn gelangt neuerlich in die Prozesskammer mit der Venturidüse. Zyklone und Staubfilter sammeln die feinen Partikel. [13],[20]

Bei Hartmetallen mit über 10 % Cobalt wird das Verfahren aufgrund der Zähigkeit des Materials unwirtschaftlich. Die Ausbeute des Prozesses beträgt 90–92 %, die kleinsten Partikel erreichen eine Größe von 1,5–2,0  $\mu\text{m}$ . [9], [13], [20]

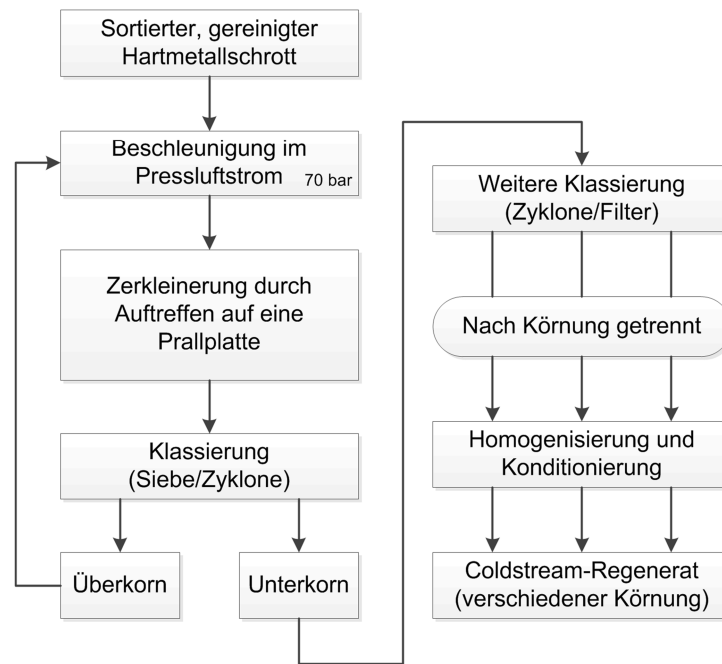


Abbildung 3.3: Flussdiagramm des Coldstream-Prozesses [13]

## 3.4 Semidirekte Verfahren

Nachfolgend vorgestellte Prozesse lösen die Bindermetalle des Hartmetalls, lassen das WC aber intakt. Bis auf die Menstruum-Technologie findet derzeit kaum eine großtechnische Nutzung der semidirekten Verfahren statt. [12]

### 3.4.1 Chemisches Lösen des Co-Binders

Eine Vielzahl von chemischen Recyclingverfahren für Hartmetalle beruht auf der selektiven Lösung des Binders. Meist erzeugen drehbare Trommeln zur Unterstützung der Auflösung mechanisch neue Angriffsflächen. Weitere Modifikationen betreffen das in Gegenstromführen des Lösungsmittels, damit die geringen Lösungsraten steigen. Nach mehreren Tagen liegt dann ein ausgelaugtes Karbidskelett vor. Nach Mahl-, Wasch- und Trocknungsschritten ist das WC für eine neue Verwendung bereit. [13],[20]

Es gibt eine Vielzahl verschiedener Reagenzien, welche den Co-Binder lösen. Das US Patent 3635974 [21] beinhaltet beispielsweise eine Zubereitung aus einer  $\text{NH}_3$ -Lösung mit 1,3–7,4 mol/l und einem Puffer aus Ammoniumacetat oder -citrat. Die optimale Temperatur liegt bei 60 °C, welche eine Kühlung erfordert. Die oxidative Wirkung lässt sich mit Einblasen von  $\text{O}_2$  bei 1,4–2 bar verbessern. Eine weitere Patentanmeldung [22] des selben Erfinders bedient sich einer 5–40 %-igen Phosphorsäure, ebenfalls als Drucklaugung mit Sauerstoff bei 0,4–3,5 bar und 46 °C. Andere angeführte Säuren sind 10–37 % HCl, 10–70 %  $\text{HNO}_3$ , 96 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und Zubereitungen der genannten Säuren mit Aceton und  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Patent

WO99/07905 [23] stellt die Nutzung von 28–37 % HCl bei 90 °C für 10–48 Stunden zum partiellem Auflösen des Binders für eine anschließende mechanische Zerkleinerung, bzw. zum Behandeln von Hartmetallpulver für die Herstellung von binderfreiem WC dar. Im Bericht von Gürmen et al. [24],[25] ist die Verwendung von 0,5 M HNO<sub>3</sub> bei Raumtemperatur angeführt. Aus der erhaltenen Lösung fällt Cobalhydroxid durch Zugabe von NaOH aus und mittels thermischer H<sub>2</sub>-Reduktion entsteht Submikroncobaltpulver [24],[25]. Das Patent US 3947555 [26] beschreibt die Aufbereitung von ungesinterten Hartmetallpulvern. Siedende, konzentrierte Essigsäure löst in etwa einer Stunde einen Großteil der Bindermetalle, wobei das WC ungelöst bleibt. Der Bericht von Edtmaier et al. [27] führt ebenfalls die Verwendung von Essigsäure zur Binderlösung an, verschiedene Einflussfaktoren wie Druck und Temperatur sind darin aufgelistet. Neben der Bildung von Cobaltacetat lösen sich auch andere Metalle wie W, Cr, V und Fe. Das Wolframkarbid bleibt unbeeinträchtigt.

Ein Hinweis auf eine industrielle Anwendung der vorgestellten Verfahren konnte nicht gefunden werden.

### 3.4.2 Elektrochemisches Lösen des Co-Binders

Obwohl es zahlreiche Verfahren zum Aufschluss von Hartmetallen gibt, ist das selektive elektrochemische Auflösen des Co-Binders problematisch. Die anodische Passivierung stellt den schwierigsten Punkt dar. Eine Veröffentlichung von Lin et al. [28] und das dazugehörige Patent [29] bewältigen diese Herausforderung mit dem Einsatz von Additiven, welche auf die eingesetzte Säure abgestimmt sind. Zwei Optionen stehen zur Verfügung: Erstens 1 mol/l HCl mit 0,1 mol/l Zitronensäure und zweitens 2 mol/l H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> mit 0,4 mol/l NH<sub>4</sub>Cl. Bevorzugter Weise findet erstere bei 0,2–0,6 V Anwendung. Die anschließende Aufbereitung des WC orientiert sich an der schon im vorhergegangenen Kapitel vorgestellten Weise wie Reinigung, Mahlen und Klassierung. Die Rückgewinnung des Cobalts erfolgt elektrolytisch. [28],[29]

Das Patent US2011/0048968A1 [30] spezifiziert einige weitere Details der genannten Methode. Hartmetallschrotten unter 15 % Co-Gehalt ist der Vorzug zu geben, die Führung des Elektrolyten geschieht im Kreuzstrom, während Ultraschall den Lösevorgang beschleunigt. Die Aufbereitung stützt sich auf Magnetscheider, um Co-behaftete und Co-freie WC-Partikel zu trennen. [30]

### 3.4.3 Menstruum-Prozess

Die Grundidee des Prozesses ist die direkte Erzeugung von Wolframkarbid aus den Oxiden oder anderen Wolframträgern, wobei auch Karbide anderer Elemente, falls im Oxidkonzentrat enthalten, entstehen. Das US-Patent 2529778 [31] erwähnt bereits den

Kostenvorteil bei dieser wirtschaftlichen Erzeugung in einer an Kohlenstoff übersättigten Schmelze. Den größten Nachteil dieser Produktionsart stellen die entstehenden Verunreinigungen dar, so auch erwähnt vom Patent US2800393 [32], die im Produkt verbleiben, welche mit nachfolgenden Laugungsschritten reduzierbar sind. [31],[32]

Die wolframhaltigen Erze, bereits in Kapitel 1 angeführt, bilden bei 2000 °C zusammen mit 10 % Kohlenstoff eine C-übersättigte Schmelze, aus welcher sich im Verlauf von drei Stunden WC absetzt. Laut diesem Patent ist die Zugabe von mindesten 4 % Silizium in die Schmelze erforderlich, bzw. die Zugabe von Eisengruppenmetallen, wenn diese nicht ausreichend im Erz vorhanden sind. Anschließend folgt der Abguss der Schmelze. Die festen verbleibenden Anteile bestehen hauptsächlich aus WC und eine mechanische Zerkleinerung mit Brechern schließt sich an. Der Reinigungsschritt besteht aus einer Laugung mit 30 % HCl und gegebenenfalls 5 % HNO<sub>3</sub>. [31]

Dem Gedanken des simplen Prozesses folgend hat eine Forschergruppe [33] diesen für das Recycling von Hartmetallschrottes entdeckt. Die Verwendung von Co anstatt Fe als Schmelze lässt eine Ausbeute von mehr als 93 % des WC zu. Anstatt des im Patent genannten Temperaturbereiches fand eine Temperatur von 1550–1600 °C Verwendung. Typische erzielbare WC-Korngrößen liegen bei 50–300 µm. Neben der Aufarbeitung von Hartmetallschrott lässt sich auch Schwermetallschrott verwerten [33]. Die Abbildung 3.4 veranschaulicht die Einfachheit des Prozessablaufes.

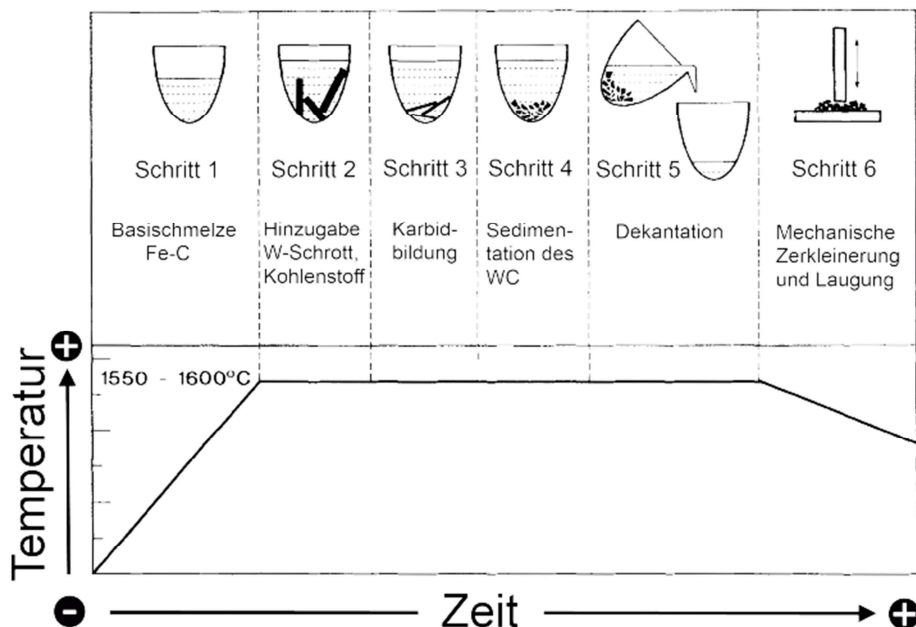


Abbildung 3.4: Schematisches Zeit-Temperatur-Diagramm des weiterentwickelten Menstruum-Prozesses für das Hartmetallrecycling [33]

### 3.5 Indirekte Verfahren

Diese Prozessgruppe gründet auf einer chemischen Umarbeitung des Hartmetallschrottes und steht in direkter Konkurrenz zu den Primärrohstoffen. Die Qualität entspricht den primär erzeugten Pulvern. Abgesehen von den beiden hier vorgestellten Verfahren kommen noch andere Technologien vor, welche aber zurzeit keine industrielle Relevanz besitzen. [13]

#### 3.5.1 Oxidationsprozess mit nasschemischem Aufschluss

Das US Patent 3887680 [34] behandelt eine Oxidation von gesinterterem Hartmetallschrott mit nachfolgender chemischer Laugung. Die Abbildung 3.5 bietet einen Überblick vom Prozessablauf.



Abbildung 3.5: Flussdiagramm zur Hartmetallaufbereitung mittels oxidativem Prozess und nasschemischem Aufschluss [13]



Entsprechend des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt der bevorzugte Temperaturbereich der Oxidation über 825 °C. Laut Ruthard [13] oxidiert Luft oder mit sauerstoffangereicherte Luft in Drehrohr-, Etagen- oder Durchschuböfen den Hartmetallschrott bei Temperaturen zwischen 750–900 °C. Die Verweilzeit liegt typischer Weise bei 3–6 Stunden. WC reagiert mit Sauerstoff zum leichter löslichen  $WO_3$  und die Bindermetalle zu Wolframaten, etwa  $CoWO_4$ . Bei lokalen Temperaturspitzen, ausgelöst durch die exotherme Reaktion, treten Schmelzphasen auf, welche den anschließenden Mahl-Schritt erschweren. Das Verfahren ermöglicht ebenfalls den Einsatz von feuchtem Schrott, welcher während der Oxidation trocknet. [13],[34]

Durch einen Druckaufschlusses mit alkalischen Lösungen bei ungefähr 200 °C und 20 bar läuft die Umwandlung in lösliches  $Na_2WO_4$  innerhalb von 2–4 Stunden ab. Die Bindermetalle und Ti, Ta sowie Nb verbleiben als unlöslicher Filtrationsrückstand. Die Parameter, entsprechend dem Patent, betragen 3,44–13,79 bar, 140–195 °C und 6–10 h, außerdem empfiehlt sich die Verwendung von 20–50 % NaOH, bezogen auf die Gesamtmasse. [13],[34]

Als nächster Schritt findet eine Laugenreinigung mittels Fällung und dann die Solventextraktion statt. Danach ist eine Auskristallisation des APW aus der Lösung möglich. Die weitere Verfahrensrouten folgt der Primärproduktion für die Wolframherstellung, die Ausbeute beträgt 95 %. Aufgrund der durchgeführten Laugenreinigung entspricht die Qualität des erhaltenen Wolfram jener der Primärerzeugung. [13],[34]

### 3.5.2 Alkalischer Schmelzaufschluss

Diese Verfahrensweise ist eine Kombination aus der Oxidation des Hartmetallschrotts mit dem Aufschluss der Oxide zum Natriumwolframat ( $Na_2WO_4$ ). Es gibt mehrere Methoden, um beide Reaktionen zu vereinen. Das erste Verfahren bedient sich  $NaNO_3/NaNO_2$  und Luftsauerstoff als Oxidationsmittel entsprechend US Patent 8632747 [35]. Neben der Oxidation erfolgt gleichzeitig der Aufschluss bei Temperaturen von etwa 700–850 °C in der Schmelze. Neben  $Na_2WO_4$  entstehen auch unerwünschte lösliche Natriumverbindungen. Durch Zugabe von einem Reduktionsmittel, etwa WC aus Hartmetallschrott, findet eine Überführung in unlösliche Oxide statt. Beispiele für solche Verbindungen bzw. Umwandlungen sind  $NaCrO_4$  in  $Cr_2O_3$  und  $NaVO_3$  in  $V_2O_3$  ( $V_2O_5$ ). Neben der Bildung unlöslicher Oxide entsteht gleichzeitig weiteres  $Na_2WO_4$ . [35]

Entsprechend dem Patent US 4603043 [36] nutzt nachfolgendes Verfahren eine Schmelze aus NaOH bei 550–650 °C. Zuerst erfolgt die Zugabe des Schrottes in die Schmelze, um die

alkalische Umgebung zu gewährleisten. Es schließt sich die Beimengung des Oxidationsmittels an, möglich sind  $\text{NaNO}_3/\text{NaNO}_2/\text{Na}_2\text{O}_2$ , üblicherweise Weise  $\text{NaNO}_3$ .

Ein weiteres Patent, US 5993756 [37], verwendet eine Schmelze mit 60–90 %  $\text{NaOH}$  und 10–40 %  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  bei 800–1100 °C in einem bewegten, feuerfest ausgelegten Behälter mit Lufteinblasung. Die Reaktionszeit beträgt zwischen 4–8 Stunden. Vorteilhaft innerhalb dieser Methode ist die Arbeitssicherheit, da eine Kontrolle des Reaktionsfortschrittes mit der Einblaserate der Luft ermöglicht wird. Im Gegensatz zu anderen Verfahren verläuft die Reaktion nur leicht exotherm und es erfolgt keine unkontrollierte Freisetzung von Reaktionsgasen. [37]

Ruthard [13] und Upadyaya [20] führen die Verwendung von  $\text{NaNO}_3/\text{NaNO}_2$  und  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  bzw. von  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaOH}$  zur Bildung der Schmelze mit anschließenden oxidativen Aufschluss an. [13],[20]

Alle Verfahren beruhen auf der Wasserlöslichkeit des  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ . Die weiteren Schritte finden somit gemäß Primärverfahren statt. Es ist auch die Ausfällung als künstlicher Scheelit ( $\text{CaWO}_4$ ) möglich, welcher sich in Wolframsäure ( $\text{H}_2\text{WO}_4$ ) umwandeln lässt, die weitere Verarbeitung geschieht anschließend analog des APW zu WC. Die Reinheit bzw. Ausbeute hängt von der weiteren Aufbereitung, Fällungsschritte, Solventextraktion, etc. ab. [13],[20]

### 3.6 Eigenschaften recycelter Produkte

Wie schon in den vorherigen Kapiteln erläutert, haben durch indirekte Verfahren aufbereitete Rezyklate keine Qualitätseinbußen im Vergleich zu Primärpulver, wenn die entsprechenden zur Verfügung stehenden Reinigungsschritte wie Fällung und Solventextraktion erfolgen. Für indirekt und semidirekt aufbereitete Pulver gilt dies nicht. [13]

Die meisten Literaturstellen behandeln die Eigenschaften von durch den Zink-Prozess recycelten Hartmetallschrotten. Neben den inhärenten Auswirkungen des Verfahrens hat besonders die möglichst sortenreine Sammlung der Schrotte Bedeutung. Die Tabelle 3.1 bietet einen Überblick der wichtigsten Bestandteile von Hartmetallen. [20]

Tabelle 3.1: Bandbreite typischer Zusammensetzung von Hartmetallen [20] und Korngröße [10]

TiC [%]	(Ta, Nb)C [%]	Co [%]	WC [%]	Korngröße [ $\mu\text{m}$ ]
0–20	0–22	3–15	Differenz	0,4–10

Die Betrachtung von Tabelle 3.1 veranschaulicht, dass eine sortenreine Trennung des anfallenden Hartmetallschrottes Sinn macht. In Anbetracht des Kostenfaktors sollte

besonders (Ta, Nb)C nicht durch Vermischung mit binären WC-Co-Hartmetallen verloren gehen. Auch innerhalb der einzelnen Gruppen WC-TiC-Co, WC-TiC-(Ta, Nb)C-Co, usw. ermöglicht eine Sortierung eine wertschonende Wiederverwendung. Wie schon aufgezeigt, bleibt die chemische Zusammensetzung bei den indirekten Verfahren unverändert. Das heißt, dass vermischte Hartmetallschrottgruppen zu einer nicht vorher bestimmbar Zusammensetzung führen. Dies erschwert eine Wiederverwendung der Pulver. [20]

Besonders neue Werkstoffentwicklungen wie Gradientenhartmetalle und die große Anzahl von Hartmetallbeschichtungen behindern eine sortenreine Trennung und Anwendung direkter Recyclingverfahren. [13]

In einem Bericht des 12. internationalen Plansee-Seminars stellt Mannien et al. [38] einen Eigenschaftsvergleich von Steinbohrer-Hartmetalleinsätzen aus Primärpulver und aus mit dem Zink-Prozess gewonnenen Pulver dar. Das nach dem Zinkverfahren aufbereitete Pulver wies Spuren an Ti und Ta auf, obgleich diese im Schrott nicht vorkamen. Neben den genannten Elementen sind auch die Gehalte an Fe, Cr, Cu, Mn, Mo und Ni infolge des Mahlschrittes gegenüber dem Primärpulver erhöht. Die Tabelle 3.2 zeigt eine Gegenüberstellung von Hartmetallen aus der Primärproduktion mit einer 50/50-Mischung und reinem Zink-Prozess-Pulver. Härte und Bruchdurchbiegung (TRS, Transverse Rupture Strength) nehmen mit fallendem Anteil an Primärpulver etwas ab. Die magnetische Koerzitivfeldstärke steigt indes an. Die erzielte Korngrößenverteilung ist bei allen gesinterten Probenkörpern vergleichbar, aber leicht unterschiedlich.

Tabelle 3.2: Merkmale von Hartmetallen aus Primärpulver, Rezyklat und 50/50-Mischung [38]

Primäranteil	WC-Co10			WC-Co12		
	100 [%]	50 [%]	0 [%]	100 [%]	50 [%]	0 [%]
HV10	1250	1250	1290			
HV30				1244	1236	1183
Co-frei [%]	9,35	9,50	9,30	10,99	10,82	10,47
H <sub>c</sub> [10 <sup>-3</sup> · A/m]	6,9	9,6	10,2	6,9	7,5	8,1
TRS [Nmm <sup>-2</sup> ]				2865	2781	2605

Bei den durchgeführten Simulationen von Verschleißtests im Labor zeigten sich geringe Unterschiede, welche in einem Praxisversuch nicht feststellbar sind. [38]

Ein weiterer Report im Zuge des 18. internationalen Plansee Seminares von Karhumaa et al. [19] vergleicht ebenfalls Hartmetallgütern aus der Primärproduktion mit einer Mischung aus Primär- und Recyclinganteil. Die erzielten Resultate der Eigenschaften liegen noch enger als im Bericht von Mannien [38] beisammen, es sind nur minimalste Unterschiede feststellbar. Die Bruchdurchbiegung hat bis etwa 50 % Rezyklat keine negative

Auswirkung, weswegen ein Anteil von etwa 20–30 % bei der Produktion empfehlenswert ist. Diese Aussage beschränkt sich allein auf mittels Zink-Prozess aus hochwertigem Schrott recyceltem Pulver.

Bezüglich der mechanischen Eigenschaften von aus Hartmetallschrott neugewonnenen Werkzeugen zur Bearbeitung von Werkzeugstählen mit und ohne PECVD-Beschichtung, berichten Faga et al. [39] von Restporosität und größerer Korngrößenverteilung als bei aus Primärpulver hergestellten Wendeschneidplatten. Bei den beschichteten Bearbeitungswerkzeugen fallen die Unterschiede geringer aus. Diese Recyclingtechnologie beruht auf einer Entwicklung von Wolframcarb S.p.A aus Italien. Laut Verfahren erfolgt eine Hochtemperaturoxidation mit anschließendem Mahl- und Karburierungsschritt ohne Einsatz von aggressiven Chemikalien. Dem Report folgend findet eine Mischung des Rezyklates mit etwas Primärpulver statt, dabei fehlen genauere Angaben über die Ansatzzubereitung.

Ein Bericht in der Zeitschrift Metal Powder Report [40] fasst die Problematik bezüglich der Bewertung anhand vorgestellter Versuche über die Leistungsfähigkeit von recycelten pulvermetallurgisch hergestellten Hartmetallen anschaulich zusammen. Neben einer Untersuchung über das Potenzial von recycelten Materialien im Vergleich mit Primärpulvern findet sich auch ein aufschlussreicher Kommentar. Nur unter bestimmten Voraussetzungen, wie gleiche chemische Zusammensetzung, Korngrößenverteilung, Verunreinigungsgehalte und mehr sind vergleichbare Ergebnisse erzielbar. Im Labor erfolgt oft ein Aufschluss einer Charge mittels Zinkprozess, welche nie im Einsatz war, und der Vergleich findet mit einem anderen Teil derselben Charge statt. Die Aussagekraft solcher Experimente ist somit beschränkt. [40]

## 4 Beschichtungsmethoden für Hartmetallwerkzeuge

Die folgenden Kapitel stellen die wesentlichsten Prinzipien der gängigsten Beschichtungsmethoden für Hartmetalle vor. Die gängigste Technologie für die Hartmetallbeschichtung ist das CVD-Verfahren. Im letzten Unterkapitel finden sich Gründe für diese bevorzugte Wahl des Beschichtungsprozesses.

### 4.1 CVD (Chemical Vapour Deposition)

Das Funktionsprinzip der CVD-Beschichtung ist die gasförmige Zuführung der Reaktanten in den Arbeitsraum der Beschichtungsanlage. Diese reagieren dann erst an der Werkstückoberfläche und sorgen für eine Schichtausbildung. Möglichst zu vermeiden sind homogene Gasphasenreaktionen, welche zur Staubbildung führen. Die Thermodynamik und Kinetik des Systems bestimmen günstige Konzentrationen und Temperaturen für die Umsetzung. Mit einer thermodynamischen Berechnung ist es somit möglich, in Abhängigkeit der Prozessparameter eine grundsätzliche Schichtbildung vorauszusagen. Die Geschwindigkeit des Schichtwachstums hängt von der Gesamtkinetik der Abscheidungsvorgänge ab. Nachfolgende, sieben Faktoren spielen eine Rolle: [41]

- Diffusion der Reaktanten zur Oberfläche
- Adsorption an der Oberfläche
- Chemische Umsetzung auf der Oberfläche
- Wanderung der Reaktionsprodukte auf der Oberfläche
- Gittereinbau von Reaktionsprodukten
- Desorption der Produkte
- Diffusion der Produkte in den Gasraum

Die Wachstumsgeschwindigkeit, welche exponentiell von der Temperatur abhängt (Arrhenius-Gleichung), wird auch von der Substratorientierung sowie der Zahl und Natur der Bindungen beeinflusst. Die Tabelle 4.1 enthält eine Übersicht gebräuchlicher Reaktionen bei der CVD-Beschichtung, welche in der Elektronikindustrie und Werkstoffbeschichtung Verwendung finden. [41]

Tabelle 4.1: Typische CVD-Beschichtungssysteme [41]

Schichtmaterial	Reaktion	T [°C]	Anwendung
Aluminiumoxid	$2 \text{AlCl}_3 + 3 \text{CO}_2 + 3 \text{H}_2 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 3 \text{CO} + 6 \text{HCl}$	800–1400	Verschleißschutz
Bornitrid	$\text{BCl}_3 + \text{NH}_3 \rightarrow \text{BN} + 3 \text{HCl}$	500–1500	Verschleißschutz
Titankarbid	$\text{TiCl}_4 + \text{CH}_4 \rightarrow \text{TiC} + 4 \text{HCl}$	800–1100	Verschleißschutz
Titankarbonitrid	$2 \text{Ti}(\text{C}_x\text{N}_y) + a$	>1000	Verschleißschutz
	a: $8 \text{HCl} + (4x - 4) \text{H}_2$ (für $x \geq 1$ ) $8x \text{HCl} + (4 - 4x) \text{Cl}_2$ (für $0 \leq x \leq 1$ )		
Titannitrid	$2 \text{TiCl}_4 + \text{N}_2 + 4 \text{H}_2 \rightarrow 2 \text{TiN} + 8 \text{HCl}$	>1000	Verschleißschutz
Nickel	$\text{Ni}(\text{CO})_4 \rightarrow \text{Ni} + 4 \text{CO}$	150–200	Korrosionsschutz
Tantal	$2 \text{TaCl}_5 + 5 \text{H}_2 \rightarrow 2 \text{Ta} + 10 \text{HCl}$	800–1000	Korrosionsschutz
Titan	$\text{TiI}_4 + 2 \text{H}_2 \rightarrow \text{Ti} + 4 \text{HI}$	700–1000	Korrosionsschutz

Als Kohlenstofflieferant für die Karbidbildungen dienen Kohlenwasserstoffe wie  $\text{CH}_4$ , für die Nitridbildung  $\text{N}_2$  oder  $\text{NH}_3$ . Die benötigten Metallchloride entstehen teilweise erst vor dem Eintritt in den Reaktionsraum durch Überleiten von Chlor- oder Chlorwasserstoff über das erhitzte Metall. Eine Reaktionskammer besteht zumeist aus warmfestem und chemisch beständigem Material. Üblich sind Molybdän sowie warmfeste Stähle, welche sich im Laufe der Beschichtung schnell mit einer schützenden Schicht überziehen. Die Abbildung 4.1 zeigt das Prozessschema einer CVD-Beschichtungsanlage. [1]

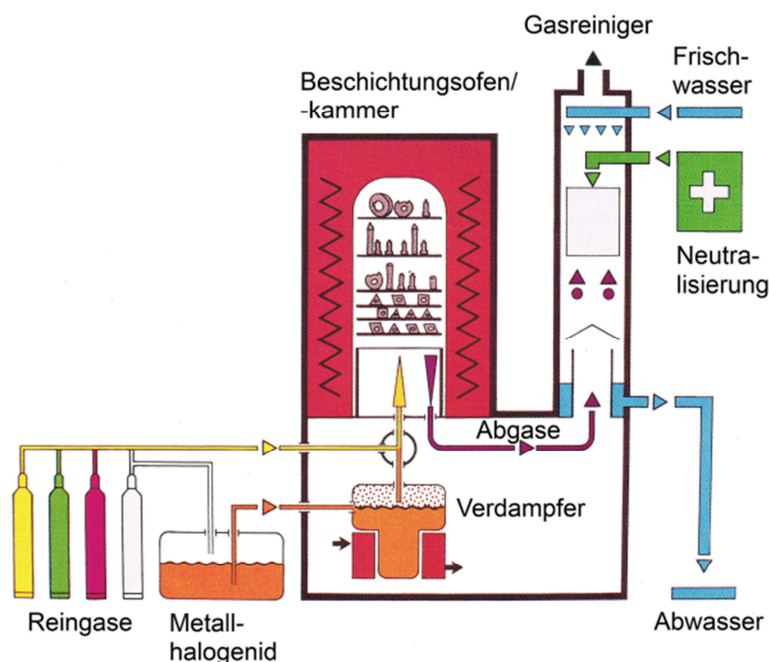


Abbildung 4.1: CVD-Beschichtungsanlage [1]

Die mit einem Trägergas, etwa Ar oder H<sub>2</sub>, versetzten Reaktanten gelangen verdünnt in die Reaktionskammer. Je nach Verfahrensspezifikation kommt auch Unterdruck zum Einsatz. Essenziell ist eine laminare Strömung in der Kammer, da sich ansonsten das Schichtwachstum ungleichmäßig vollzieht. Üblicherweise liegt die Abscheidungsrate bei 3–10 µm/h und es sind selbst bei komplizierter Werkstoffgeometrie sehr gleichmäßige Schichten erzielbar. Die Abgase aus der Ofenkammer sind mit H<sub>2</sub>O zu waschen, wobei sich überschüssige Metallchloride zersetzen. Kalk oder Natronlauge neutralisieren die entstandene Salzsäure. [1]

Bei den Anlagen gibt es eine Unterscheidung in heißwandige Reaktoren für exotherme Reaktionen und kaltwandige für endotherme Umsetzung. Endotherme Prozesse verlaufen bevorzugt bei erhöhter Temperatur ab, weshalb das Werkstück gegenüber der Reaktorwand eine höhere Temperatur aufweist (Kaltwand). [41]

Der hohe Temperaturbereich für die klassische CVD-Beschichtung ist nicht für alle Werkstoffe geeignet. Ein Beispiel für einen solchen Werkstoff bilden viele Stähle, da beim Erwärmen von Raum- auf Beschichtungstemperatur Phasenumwandlungen, Ausscheidungen und damit verbundene Volumenänderungen einhergehen. Diese führen beim erneuten Abkühlen zu Spannungen und einer eventuellen Beschädigung der Hartstoffschicht. Eine Modifikation schließt den Nachteil der hohen Prozesstemperatur aus. Mit der Verwendung eines Plasmas lässt sich die Verfahrenstemperatur senken. Das PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition) gibt es in mehreren Varianten. Die Erzeugung der Niederdruckentladung in einem Rezipienten ist mit Gleich- oder Wechselstrom realisierbar. Denkbar sind einerseits die Wand als Anode mit dem Werkstück als Kathode oder andererseits zwei planparallele Platten im Reaktionsraum für die Plasmagenerierung. [42]

Günstige Prozessparameter für die Abscheidung von TiN durch PECVD liegen bei 300–430 °C und 250–500 Pa. Die Wachstumsgeschwindigkeit beträgt etwa 1 µm/h. [43]

## **4.2 PVD (Physical Vapour Deposition)**

Das PVD-Verfahren basiert auf dem Abscheiden des Beschichtungsmaterialies aus der Gasphase ohne chemische Reaktion. Diese Technologie ist sehr vielseitig, eine große Anzahl verschiedener Substratmaterialien lässt sich einsetzen. Als Beispiele seien Metalle, Keramiken, Glas und Kunststoffe genannt. Für den Beschichtungsprozess bedarf es eines Hochvakuums. Die verschiedenen Techniken sind in drei Hauptgruppen unterteilbar. Die Abbildung 4.2 verdeutlicht die Funktionsweisen dieser Methoden. [44]

Beim Aufdampfen erhitzt eine Widerstandsheizung einen Tiegel (Verdampfer), in welchem sich das Beschichtungsmaterial befindet, bis dieses verdampft. Beim verwendeten technischen Vakuum von  $10^{-3}$ – $10^{-6}$  Pa ist die freie Weglänge ausreichend, um eine ungehinderte Bedampfung des Substrates zu gewährleisten. Komplexe Geometrien erschweren eine gleichmäßige Schichtausbildung, da der Partikelstrom direkt von der Verdampferquelle in Richtung des Substrates geht. [44]

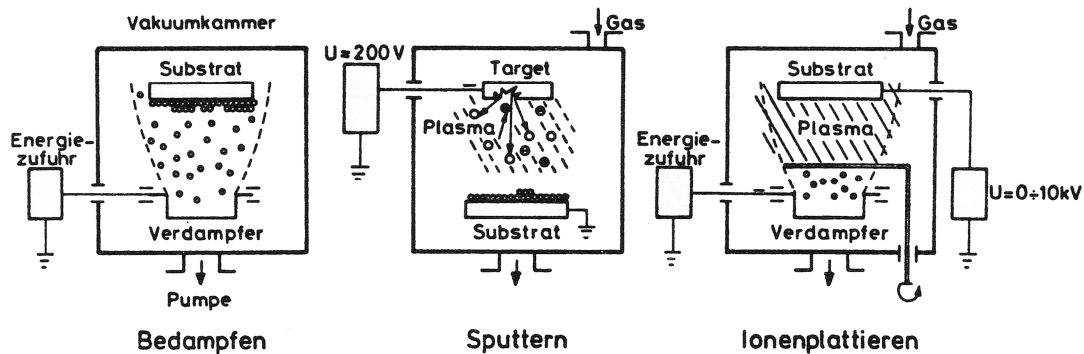


Abbildung 4.2: Schemen der Hauptvarianten des PVD-Verfahrens [45]

Das Sputtern, auch Kathodenzerstäuben genannt, unterteilt sich je nach Art der Zerstäubung nochmals in mehrere Untergruppen. Gemeinsam haben diese Verfahren, dass beschleunigte Ionen auf die Kathode aufprallen und das Schichtmaterial daraus lösen. Die herausgeschlagenen Teilchen treffen anschließend mit hoher kinetischer Energie auf das Substrat. Bei dem ionisierten Gas handelt es sich zumeist um Ar bei einem Druck von 1 Pa. Die Wachstumsrate der Schicht liegt bei 1–3  $\mu\text{m}/\text{h}$  und die Prozesstemperatur beträgt 250–350 °C. Sputterschichten weisen eine sehr gute Anhaftung auf dem Substrat auf, besonders bei einer zuvor durchgeführten Reinigung mit  $\text{Ar}^+$ -Ionen. [1]

Ein Ansatz die Vorteile des Bedampfens, die hohe Beschichtungsrate, mit der guten Schichthftung des Kathodenzerstäubens zu kombinieren, resultierte im Ionenplattieren. Wiederum erzeugt ein Verdampfer einen Teilchenstrom, welcher im Plasma in Richtung Substrat (Kathode) beschleunigt wird. Es findet folglich ein laufender Beschuss der wachsenden Schicht mit Ionen aus dem Plasma statt. Der Arbeitsdruck beträgt etwa  $10^{-2}$  Pa. [45]

Die gezielte Lenkung des Partikelstrahles erfolgt mittels eines elektromagnetischen Feldes (Permanentmagneten) hinter dem Substrat und einer Glimmentladung (Plasma) zwischen der Hilfsanode und dem Substrat. Die Betriebstemperatur beträgt < 300 °C. [44]



Zusätzlich zu den genannten Verfahren gibt es noch die Möglichkeit einer Modifikation dieser durch den Einsatz von Reaktivgas. Diese reaktiven Beschichtungsverfahren arbeiten mit Kohlenwasserstoffen für eine Karbidbildung oder mit Stickstoff für Nitride. Die Carbide oder Nitride bilden sich erst auf dem Weg zum Substrat bzw. auf dessen Oberfläche. Der Vorteil liegt darin, dass Ti leichter verdampfbar ist als TiN oder TiC. Erst durch die Umsetzung des Ti mit dem Reaktivgas entsteht die gewünschte Schicht auf dem Substrat. [1]

Die Substrattemperatur, Teilchenenergie, Partialdrücke der Gasgemische sowie die Abscheidungsrate bestimmen die Art der Schichtausbildung und die damit einhergehenden physikalischen Eigenschaften. Im Wesentlichen hängt das Schichtwachstum jedoch von der Temperatur und Teilchenenergie ab, welche die Teilchenbeweglichkeit auf dem Substrat maßgeblich festlegen. Zur Veranschaulichung der Parameterzusammenhänge dienen sogenannte Strukturzonenmodelle, welche auf experimentellen Strukturwachstums-Untersuchungen basieren. [46]

Das Modell von Movchan und Demchishin [47] (zitiert nach: [46],[48]) aus dem Jahre 1969 beschreibt die Abhängigkeit der Mikrostruktur von der homologen Temperatur  $T_s/T_m$ , siehe Abbildung 4.3. Diese repräsentiert das Verhältnis der Substrat- zur Schmelztemperatur des Schichtmaterials. Geringe Werte für  $T_s$  bedeuten eine eingeschränkte Teilchenbeweglichkeit auf der Oberfläche. Gleichzeitig ist das Temperaturverhältnis auch ein Maß für die Bindungsenergie zwischen den kondensierten Teilchen. [46],[48]

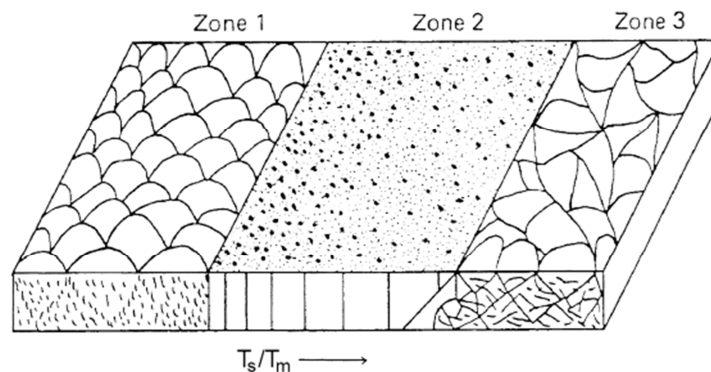


Abbildung 4.3: Strukturzonenmodell nach Movchan und Demchishin [46]

Die Zone 1 charakterisiert eine poröse Säulenstruktur im unteren Temperaturbereich. Für Metallschichten liegt diese bei  $T_s/T_m < 0,25-0,3$  und entwickelt sich aufgrund der begrenzten Teilchenbeweglichkeit. Die Zone 2 ( $0,25-0,3 < T_s/T_m < 0,45$ ) ist eine dichtgepackte Stängelstruktur mit geringer Rauheit durch erhöhte Atombeweglichkeit. Die letzte Zone bildet sich bei erhöhter Temperatur ( $T_s/T_m > 0,45$ ). Die Mikrostruktur ist dicht und rekristallisiert mit glatter Oberfläche. [46],[48]

Eine Erweiterung des vorgestellten Modelles stellt das Strukturzonenmodell nach Thornton [49] (zitiert nach: [46]) für gesputterte Metallschichten dar, welches um den Argondruck erweitert ist. Zusammenstöße mit den Argon-Ionen bedeuten einen Energieverlust der Teilchen. Somit verschiebt sich die Zone 1 zu höheren Temperaturen, wobei die Stoßrate mit dem Gasdruck zunimmt. Ursache für die Ausbildung der Übergangszone T ist ein Bombardierungseffekt durch gesputterte Teilchen sowie reflektierte und neutralisierte Argon-Ionen. Mit steigendem Arbeitsdruck verringert sich die Ausdehnung dieser Übergangszone. Das Modell nach Thornton ist in Abbildung 4.4 dargestellt. [46]

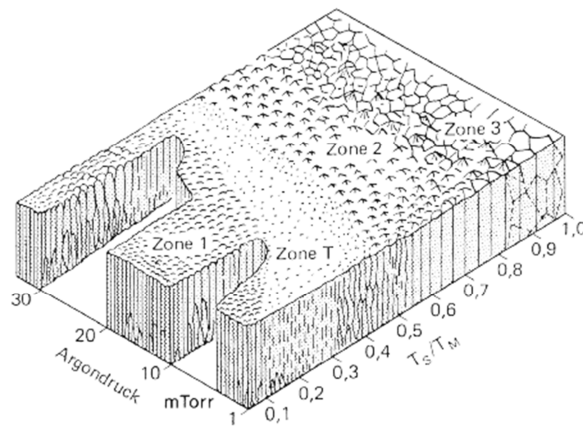


Abbildung 4.4: Strukturzonenmodell nach Thornton [46]

Der Einfluss eines Beschusses mit energiereichen Partikeln auf die Substratmorphologie beschreibt das Zonenmodell nach Messier [50] (zitiert nach: [46]). Die Grenze zwischen Zone 1 und T verlagert sich mit zunehmender Teilchenenergie zu tieferen Temperaturen. Dieser Energieeintrag erfolgt durch Ionen des Beschichtungsmaterialies, oder durch die Plasmaentladung des Arbeitsgases. Die übrigen Zonengrenzen bleiben davon jedoch unbeeinflusst (siehe Abbildung 4.5). [46]

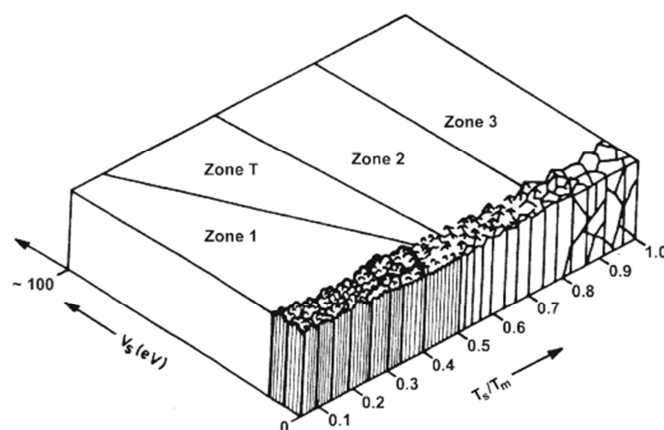


Abbildung 4.5: Strukturzonenmodell nach Messier [46]

### 4.3 Vorteile von CVD für Hartmetallbeschichtungen

Wesentliches Merkmal des CVD-Verfahrens ist die homogene Abscheidung auf der Substratoberfläche, unabhängig von der Strömungsrichtung und Geometrie des Werkstückes. Für die Massenproduktion ist diese Technologie somit wirtschaftlicher einsetzbar als der PVD-Prozess, welches nur mit ständiger Lageänderung eine gleichmäßige Abscheidungscharakteristik erlangt. Die höhere Beschichtungstemperatur ist bei der Hartmetallbeschichtung kein Nachteil, sondern ein Vorteil, durch den sich die Haftfestigkeit auf dem Substrat steigern lässt. [1]

Typische CVD-Schichten zeichnen sich durch besondere Reinheit und Dichte bei guter Reproduzierbarkeit aus. Zusätzlich ist die Abscheidungsrate in einem großen Bereich, je nach Anwendungsfall, einfach regelbar. Langsame Wachstumsraten bevorzugen ein epitaxiales Kristallwachstum und finden Anwendung in der Mikroelektronik. Bei der Beschichtung von Hartmetallen beträgt die Beschichtungsrate jedoch bis zu 10  $\mu\text{m}/\text{h}$ . Eine hohe Flexibilität und ein großer Bereich von möglichen chemischen Zusammensetzungen der Substrate und Beschichtungsmaterialien stellen einen weiteren Vorzug dar. Bei effektiver Prozesskontrolle lassen sich die Morphologie und die Kristallstruktur in einem weiten Bereich steuern. [51]

## 5 Chemische Entschichtung von Hartmetallen

Die folgende Passage handelt von den verschiedenen technisch eingesetzten Beschichtungszusammensetzungen und wie diese möglichst substratschonend von der Oberfläche zu entfernen sind.

Die hier vorgestellten Methoden beziehen sich auf die Beseitigung der angeführten Schichten. Eine Vielzahl an Patenten und Berichten, welche sich auf die Entfernung von unterschiedlichsten Schichtanordnungen beziehen, lösen jedoch oft über diffusive Vorgänge durch eine poröse Deckschicht die darunter liegende Grundschicht. Somit lassen sich auch chemisch sehr beständige Schichten abtrennen.

### 5.1 TiN

Nachstehend sind die wesentlichsten Merkmale von Titannitrid (TiN) angeführt, welche eine chemische Entfernung einer Hartstoffschicht aus TiN beeinflussen.

#### 5.1.1 Eigenschaften

TiN ist ein hellbrauner bis goldgelber Hartstoff mit kubisch flächenzentrierter Kristallstruktur und einer Härte von 2450 HV. Gesinterte Stäbe aus TiN sind spröde und besitzen eine bronzegelbe Bruchfläche. Die meisten Säuren, wie etwa Salz- (HCl) und Salpetersäure (HNO<sub>3</sub>), greifen es nicht an. TiN löst sich jedoch in Königswasser. Mit Lösungen von Natriumkarbonat (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) oder anderen Alkalien entsteht beim Kochen Ammoniak (NH<sub>3</sub>). Bei Temperaturen über 1000 °C beginnt im Vakuum eine Zersetzung, wobei Stickstoff abdampft. Gegen Angriffe von oxidischen Schlacken besteht eine Unbeständigkeit, gegenüber Metallschmelzen wie Kupfer, Aluminium oder Eisen nicht. [52]

#### 5.1.2 Entschichtung

Eine Patenschrift aus der ehemaligen DDR (Deutsche Demokratische Republik) [53] beschreibt ein Verfahren zum Ablösen von TiN-Schichten, insbesondere wenn diese auf Nickel aufgebracht sind. Mit geringem technischem Aufwand lassen sich diese mit einer 75 °C heißen Wasserstoffperoxid-Lösung (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 35 %) entfernen. Dieses Verfahren eignet sich für das Beseitigen und Neubeschichten von fehlerhaften TiN-Schichten. In einem elektrischen oder mit Dampf beheizbaren Behälter löst sich die Schicht innerhalb weniger Minuten. Nach dem Lösen müssen die entschichteten Teile mit heißem Wasser gespült und anschließend getrocknet werden. Vor dem erneuten Beschichten erfolgt eine Nachbearbeitung der Oberfläche mit Polierpaste. [53]

Eine universellere Anwendungsmöglichkeit zeigt das Patent des Herrn Thöne [54] auf. Mit seinem Verfahren sind nicht nur TiN-, sondern auch TiCN-, TiAlCN- und CrN-Schichten von einer beliebigen Werkstoffoberfläche ablösbar. Aufwändiges Nachbearbeiten entfällt genauso wie etwa Maßungenauigkeiten, die bei einem erneuten Aufbringen einer Schicht ohne vorheriges Ablösen eintreten. Die zuvor gängigen Methoden wie Nachschleifen, Strahlen oder Nachpolieren haben negative Effekte wie Rauheitserhöhung oder Kantenverrundung. Darüber hinaus entstehen hohe Arbeitskosten, während sich das patentierte Verfahren durch folgende Charakteristika auszeichnet: [54]

- Entfernen aller genannten Hartstoffschichten, unabhängig vom Grundmaterial
- Erhöhte Wirtschaftlichkeit bezüglich Verbrauch, Arbeitsaufwand, Prozessdauer, Entsorgungskosten, etc.
- Keine Abwasserschädigung und Umweltverträglichkeit
- Substratschonende Behandlung (Korrosion, Aufrauung, Kantenverrundung)

Bei diesem nasschemischen Prozess findet eine vollständige Entschichtung mit einer durch einen Komplexbildner stabilisierten  $H_2O_2$ -Lösung statt. Dieser besteht aus Kalium-Natrium-Tartrat-Tetrahydrat (KNaT) oder Natrium-D-Gluconat (NaDG). Die Geschwindigkeit der Entschichtung hängt von der  $H_2O_2$ -Konzentration ab, wenngleich aufgrund der Arbeitssicherheit ein Gehalt von unter 50 % anzuraten ist. Die Konzentration des Komplexbildners wirkt sich schwächer aus, ebenso wie die Wahl zwischen KNaT und NaDG. Die Komplexbildner mit KNaT beschleunigt die Reaktion zwar mehr als NaDG, jedoch kann dies mit einer höheren Konzentration des günstigeren NaDG ausgeglichen werden. Bei einer Temperatur von etwa 50 °C sind Entschichtungszeiten von unter 1 h für 2 µm möglich. Die Aufrauung und der Abtrag der Substratoberfläche sind sehr gering. Die Tabelle 5.1 listet einige Ergebnisse eines Versuches mit beschichteten Schafffräsern auf. Die starke Temperaturabhängigkeit der Entschichtungsreaktion ist deutlich erkennbar. [54]

Tabelle 5.1: Einfluss der Temperatur auf die Entschichtungsdauer mit einer 30 %  $H_2O_2$ -Lsg. [54]

Nr.	T [°C]	Ra*	Ra	t [h]	KNaT [mol/l]
1	52	0,02	0,04	0,96	1,0
2	33	0,04	0,04	3,72	1,0
3	51	0,04	0,03	1,22	0,3
4	40	0,02	0,05	3,32	0,3
5	32	0,03	0,03	5,43	0,3

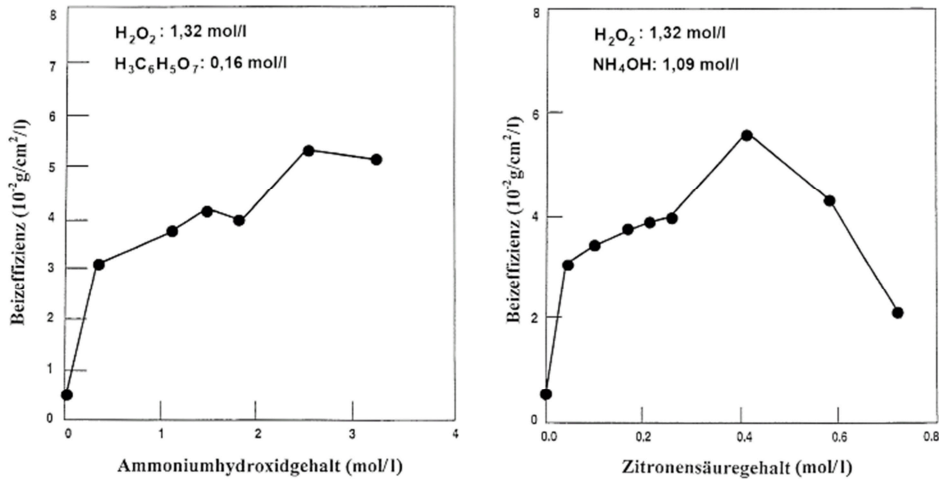
\* Ra vor der Beschichtung

Die schon vorher beschriebenen Nachteile des mechanischen Ablösens von Hartstoffschichten umgeht auch ein weiteres Patent [55]. Vorzugsweise finden hierbei wässrige

Lösungen mit 10 % Tetra-Natrium-Diphosphat (TNaD) und 10 %  $\text{H}_2\text{O}_2$  mit freien Alkalien Anwendung. Der Abtrag der Beschichtung erfolgt bei erhöhter Temperatur, bevorzugter Weise nahe dem Siedepunkt, in einem Glas- oder Stahlgefäß. Das Verfahren eignet sich insbesondere um TiN oder Titannitrid/karbid-Übergangsschichten von Stahl zu lösen. Vorteilhaft ist die schnelle, substratschonende Entfernung der Hartstoffschicht, da die Lösung selektiv die Beschichtung angreift. Die Zugabe von weiterem  $\text{H}_2\text{O}_2$  reaktiviert das System bei nachlassender Reaktionsgeschwindigkeit. Der pH-Wert soll in einem Bereich von 8–12 liegen. Dampft zu viel der Flüssigkeit ab, so findet eine Phosphatierung statt bzw. die Oberfläche läuft an. Die Beimengung von  $\text{H}_2\text{O}$  verhindert diese Beeinträchtigung. Die verwendete Lösung kann nach einer Neutralisierung und Verdünnung über das allgemeine Abwassersystem entsorgt werden. [55]

Das Patent DE 069113020 T2 [56] beschreibt eine Beizlösung zur Entfernung von Titanverbindungen von Grundmetallen, beispielsweise TiN oder Titandiborid ( $\text{TiB}_2$ ). Im Speziellen bezieht es sich auf Hochleistungskomponenten in Flugzeugturbinen, etwa Kompressorschaukeln, Lager und Getrieberäder aus einer Titanlegierung, chemisch beständigen Stählen oder Superlegierungen und einer Beschichtung. Wesentliches Charakteristikum ist, dass die vorgestellte Beize das Substrat nicht beeinträchtigt. Das Reagenz besteht aus einer Alkaliquelle für Hydroxidionen ( $\text{OH}^-$ ),  $\text{H}_2\text{O}_2$  sowie einer Säure, welche das Grundmetall nicht schädigt. Der pH-Wert der Lösung liegt über 8, optimaler Weise in einem Bereich von 10–12. Der Gehalt an  $\text{H}_2\text{O}_2$  befindet sich zwischen 0,29 und 4,71 mol/l, der Konzentrationsbereich für die Hydroxidionen zwischen 0,29 und 3,23 mol/l und für die Säure bei 0,026 bis 0,76 mol/l. Als Quelle für  $\text{OH}^-$  empfiehlt sich Ammoniumhydroxid ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ). Da die Säure das Grundmaterial nicht beeinträchtigen soll, stehen verschiedene Hydroxycarbonsäuren wie etwa Milchsäure, Weinsäure oder Ameisensäure zur Verfügung. Alternativen bieten verdünnte anorganische Säuren. Die Bewertung für die Beizeffizienz erfolgte mit verschiedenen Testlösungen und mit TiN beschichtetem Inconel 718 (Nickelbasislegierung, eingetragene Marke der Special Metals Corporation). Die kommerzielle Praxis verlangt nach einer Beizeffizienz von  $10^{-2}$ – $2 \cdot 10^{-2}$  g/cm<sup>2</sup>/l, bezogen auf den gesamten Gewichtsverlust der Beschichtung pro Fläche für ein vorgegebenes Volumen einer Beize über die Zeitdauer bis die Lösung als inaktiv anzusehen ist. [56]

Die Abbildung 5.1 zeigt die Auswirkung des Zitronensäuregehalts ( $\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ ) auf die Beize. Die Effizienz steigt mit der Konzentration an, so lange der pH-Wert über 8,5 liegt. Bei den letzten beiden Datenpunkten fällt dieser jedoch in den kritischen Bereich und somit sinkt die Wirkung der Lösung. Eine ähnliche Korrelation gilt für den Gehalt an  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Mit steigender Konzentration erhöht sich die Auswirkung, wobei die selbe Grenze für den pH-Wert gilt. [56]

Abbildung 5.1: Wirkung von  $\text{NH}_4\text{OH}$  und  $\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$  auf die Beizeffizienz [56]

Die Reaktivität der Lösung erhöht sich in typischer Weise mit steigender Temperatur, wengleich die Lebensdauer der Lösung sowie auch die Beizeffizienz abfallen. Diese Erkenntnisse sind in Abbildung 5.2 abgebildet. Bezüglich der Beizrate liegt der optimale Temperaturbereich über  $50\text{ }^\circ\text{C}$ , die Lösungslebensdauer sinkt jedoch bei Temperaturen über  $85\text{ }^\circ\text{C}$  für eine kommerzielle Anwendung zu stark ab. Aus diesen beiden Grenzen ergibt sich der optimale Arbeitsbereich zwischen  $60$  und  $80\text{ }^\circ\text{C}$ . [56]

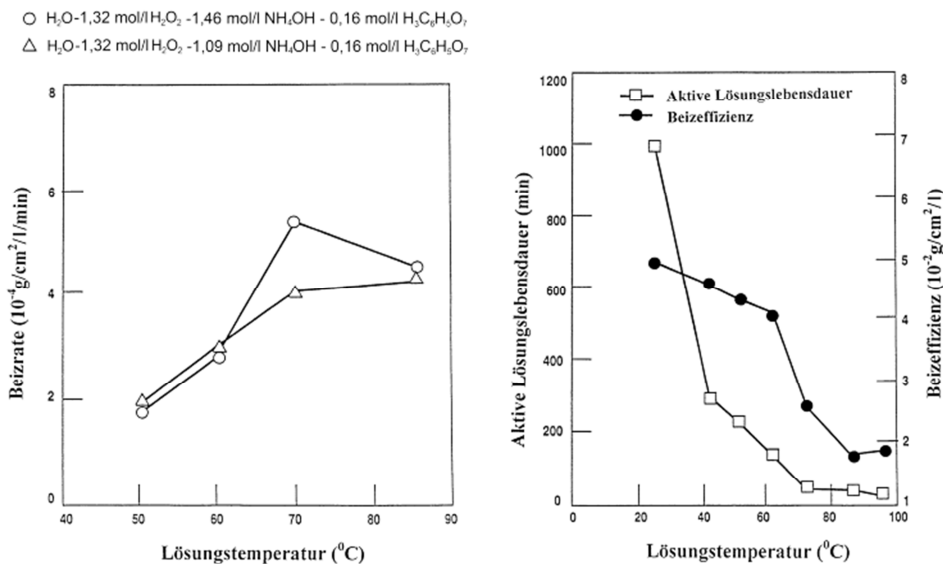


Abbildung 5.2: Einfluss der Temperatur auf die Beizrate, Effizienz und Lebensdauer der Lösung [56]

Das US Patent US 7074279 B2 [57] handelt vom Entfernen einer auf Titan basierenden Schicht in Honigwabenformen auf chemisch beständigem Stahl. Diese Schichten sind relativ dick und haben eine große Oberfläche, somit ist eine größere Menge abzulösen. Bisher verwendete Lösungen bestanden aus etwa 60–70 %  $\text{HNO}_3$  oder 35 %  $\text{H}_2\text{O}_2$  als Hauptkomponente, welche nur in der Lage sind, relativ geringe Mengen zu beizen.  $\text{HNO}_3$  löst

zwar Ti, jedoch neigen Ti-Ionen in  $\text{HNO}_3$  dazu, sich als Oxid auf der Oberfläche abzuscheiden. Bei dicken Schichten ist dieses Problem vorherrschend und somit eine Neubeschichtung unmöglich.  $\text{H}_2\text{O}_2$  tendiert in der Präsenz von Metall-Ionen in einer wässrigen Lösung zur Zersetzung in Wasser und Sauerstoff. Aufgrund des  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Zerfalls scheiden sich gelöste Ionen erneut als Oxid auf der Substratoberfläche ab. Diese Problematik vermeidet die nachfolgende Erfindung. Große Mengen sind mit dieser ablösbar, ohne einer erneuten Anlagerung von Oxiden auf der Oberfläche. Das Substrat bleibt unbeschädigt. PVD- (physical vapour deposition) oder CVD- (chemical vapour deposition) Schichten aus TiN oder TiC (Titankarbid) sowie Titanoxide sind in einer Mischung aus 1–7 mol/l  $\text{HNO}_3$  oder  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Schwefelsäure) und 1–12 mol/l  $\text{H}_2\text{O}_2$  löslich. Die durch  $\text{H}_2\text{O}_2$  gelösten Ionen bilden mit den Anionen der Säure einen stabilen Komplex. Die Zersetzung des  $\text{H}_2\text{O}_2$  bleibt aus. Somit sind große Mengen an titanbasierenden Schichten entfernbar. [57]

Dass,  $\text{HNO}_3$  wie schon vorher ausgeführt, in der Lage ist TiN-Schichten von Oberflächen zu entfernen, bestätigt auch das nachfolgende Patent GB 2127042 A [58]. Die auf einem chemisch beständigen Stahl aufgebraute Schicht lässt sich mit einer 15–30 %  $\text{HNO}_3$ -Lösung abtragen. Konzentrationen darüber oder darunter verringern die Korrosionsrate. Dasselbe gilt für Temperaturen unter 70 °C. Die obere Grenze bildet die Siedetemperatur, weshalb sich eine maximale Anwendungstemperatur von 95 °C ergibt. Die Abbildung 5.3 veranschaulicht den Zusammenhang zwischen Zeit und Temperatur für die Abtragung eines 1 µm dicken TiN-Films. [58]

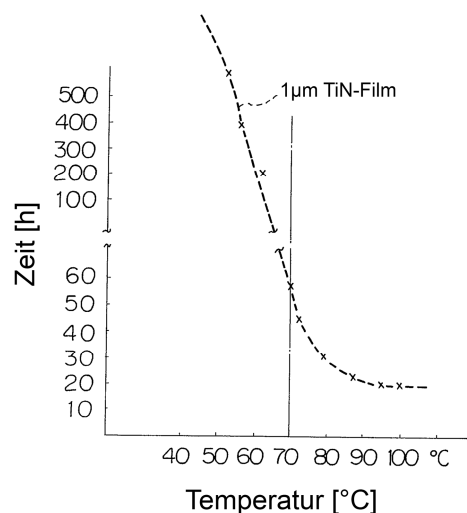


Abbildung 5.3: Zeit-Temperaturabhängigkeit für die Abtragung von 1µm TiN mit 70 %  $\text{HNO}_3$  [58]

Bei Konzentrationen unter 15 %  $\text{HNO}_3$  scheidet sich ein schwarzer Film auf der Stahloberfläche ab. Diese Erkenntnis bestätigt das schon vorher genannte Patent [57]. Bei



Einhaltung der genannten Prozessbedingungen verbleibt die Substratfläche unbeschädigt. [58]

Die Offenlegungsschrift DE 19924589 A1 [59] beschreibt ein Verfahren zum nasschemischen Entfernen von Hartstoffschichten auf Hartmetallsubstraten unter Verwendung einer Entschichtungslösung aus einer Mischung von verschiedenen Mineralsäuren mit einem pH-Wert unter 3. Die herkömmlichen Methoden zur Ablösung von Schichten haben lange Behandlungszeiten, verursachen einen Substratangriff und sind ökonomisch wenig interessant. Die klassischen Schichten aus verschiedenen Nitriden, Karbonitriden und Oxiden enthalten oft auch Aluminium. Bei einer gewünschten Wiederverwendung des Hartmetallschrotts beeinflussen diese die Werkstoffeigenschaften negativ, weshalb eine Abtrennung wünschenswert ist. Eine möglichst universelle und rasche Entfernung der gängigen Schichten liefert das erfindungsgemäße Verfahren. Anwendungstemperaturen von über 40 °C sind möglich. Mit einer Galvanisier-Apparatur unter Anwendung einer Gleichspannung von 3–12 V und etwa 10 A/kg sowie anodischer Polung lässt sich eine Beschleunigung der Entschichtungsreaktion realisieren. Nachstehend folgen zwei Beispiele gemäß dem Verfahren entsprechenden Lösungen [59] (siehe Tabelle 5.2 und Tabelle 5.3):

Tabelle 5.2: Lösung Nr. 1 nach Thöne [59]

Nr.	HNO <sub>3</sub> [56 %]	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> [98 %]	HF [40 %]	H <sub>2</sub> O
1	20 [ml]	10 [ml]	40 [ml]	30 [ml]

Tabelle 5.3: Lösung Nr. 2 nach Thöne [59]

Nr.	HNO <sub>3</sub> [56 %]	HCl [35 %]	HF [40 %]	H <sub>2</sub> O
2	120 [ml]	40 [ml]	240 [ml]	100 [ml]

Die wässrige Lösung Nr. 1 erzielt eine vollständige Entschichtung einer 25 µm dicken Multilagen-Schicht aus TiN/TiCN/TiC/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrN von 10 Wendeschneidplatten mit etwa 2 · 2 cm nach 30 min bei Raumtemperatur. Nr. 2 gestattet eine Ablösung einer Multilagen-Schicht aus TiC/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrN mit einer Stärke von 5 µm in 5 min bei 2 kg Wendeschneidplatteneinsatz mit 3 · 3 cm. Das in der Mischung vorliegende HNO<sub>3</sub> passiviert das im Substrat enthaltene Cobalt unter Bildung eines schwerlöslichen Oxides. Mit Kalkmilch ist eine wasserrechtlich einwandfreie Entsorgung der Lösung nach dem Beizen möglich. Das Kalziumhydroxid fällt die verbleibenden Fluoride aus dem Abwasser. [59]

## 5.2 TiAlN

Dieser Abschnitt behandelt die speziellen Eigenschaften von TiAlN-Schichten und stellt verschiedene Möglichkeiten zur Entfernung vor. [55]

### 5.2.1 Eigenschaften

TiAlN-Schichten gehören zur Gruppe von Beschichtungsmaterialien, welche den höchsten Anforderungen der Zerspanungstechnik genügen. Mit einem besonders hohen Al-Gehalt besitzen diese bis zu 800 °C die oxidationsbeständigste Oberfläche. Deren Einsatzgebiete sind die Zerspanung von Nickellegierungen, Gusseisen sowie Umformprozesse von hochlegierten Nickel- oder Titanlegierungen. Die Mikrohärtigkeit bewegt sich in einem Bereich von 2200–3000 HV. [60]

### 5.2.2 Entschichtung

Eines der ältesten Patente, DE 4110595 C1 [54], welches die Ablösung von TiAlN-Schichten beschreibt, wurde bereits in Kapitel 5.1.2 erwähnt. Dieses Verfahren lässt sich aber nur bedingt für die Entfernung der Schichten auf Hartmetallsubstraten verwenden, da die vorgestellten Lösungen das Co in der Hartmetallmatrix angreifen. Es verbleibt eine aufgeraute Oberfläche, weshalb eine mechanische oder chemische Nachbehandlung erforderlich ist. Das nachfolgende Patent DE 4339502 C2 [61] versucht diesen Nachteil zu vermeiden und dennoch eine hohe Ablösegeschwindigkeit bei niedriger Arbeitstemperatur zu gewährleisten. Ziel der Erfindung stellt eine Entschichtungslösung dar, welche die ursprüngliche Oberflächenqualität beibehält, also Effekte wie Korrosion, Substratabtrag, Kantenverrundung, Versprödung oder Materialerweichung verhindert. Ebenso steht die universelle Anwendbarkeit im Vordergrund. Schichten des Typs MeX (Me = Ti oder Cr; X = N, CN oder AlN) sind entfernbar. [61]

Ein grundsätzliches Problem der Entschichtung von Hartmetallen bildet die unterschiedliche Natur von Co und WC. Co geht in saurer Umgebung in Lösung und passiviert im stark alkalischen Milieu. WC löst sich hingegen durch Alkalien. Ansatzpunkt ist deshalb ein Reagenz im schwach alkalischen Bereich, welches das WC nicht aus dem Substrat entfernt. Halogenidverbindungen mit komplexierenden Eigenschaften in Zusammenarbeit mit einer basischen Lösung von Peroxidverbindungen sollen diese Aufgabe bewältigen. Hohe Entschichtungsraten sind mit Komplexbildnern wie Salzen von Mono- und Dicarbonsäuren in Verbindung mit bestimmten Netzmitteln wie Fluortensiden erreichbar. [61]

Die bevorzugte Zusammensetzung sieht 0,2–3 mol/l Alkalihydroxid, bis zu 4 mol/l Alkalisalze von Mono- und Dicarbonsäuren, 0,01–0,05 mol/l eines Halogenides und ein Netzmittel in einer wässrigen  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung vor. Als Inhibitoren sind Hydrochinon oder Salicylsäureamid, sowie Salze der Gruppen 8-10 (Eisen-Platin-Gruppe) möglich. Alkalikarbonate werden den entsprechenden Hydroxiden vorgezogen, da diese zusätzlich als Inhibitoren wirken. Abhängig von der Schichtdicke ist eine Entschichtung nach 0,5–2 h bei Temperaturen von 20–30 °C realisierbar. Verunreinigungen der Ausgangsstoffe mit Erdalkalisalzen setzen die Wirksamkeit der Entschichtungslösung erheblich herab. [61]

Eine Mischung nach Tabelle 5.4 dient für die Entfernung der TiN/TiAlN-Schichten von einer Wendeschneidplatte. Zwei davon mit 19 · 19 · 6 mm und einem Co-Gehalt von 8 % sind bei 20–30 °C nach etwa einer Stunde vollständig entschichtet. Die Substratoberfläche bleibt unbeeinträchtigt. [61]

Tabelle 5.4: Beize für TiN/TiAlN-beschichtete Wendeschneidplatten [61]

Reagenz	Konzentration [mol/l]
NaOH	2
Natriumacetat	0,5
Natriumoxalat	0,5
Kaliumbromid	0,02
Hydrochinon	0,01
$\text{NiSO}_4$	0,001
Fluortensid	0,01
$\text{H}_2\text{O}_2$	9,8

Die nächstfolgende Erfindung EP 1029117 B1 [62] betrifft ein Verfahren zum Entfernen einer Ti-Basis-Hartstoffschicht auf Schnellarbeitsstahl in einer alkalischen Lösung mit  $\text{H}_2\text{O}_2$ , einer Base und einer Säure oder einem Salz.  $\text{H}_2\text{O}_2$  löst selbst bei erhöhten Temperaturen TiAlN nicht. Bei angehobenen pH-Wert und in der Präsenz von Phosphaten ist dies aber realisierbar, selbst bei niedrigen Prozesstemperaturen. Letztere liegt in einem Bereich von 20–80 °C, die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentration zwischen 5–50 % und die Gehalte an Phosphat und/oder Phosphonat und/oder Phosphonsäure bei 0,1–10 %. Vorteile des Verfahrens sind der geringe apparative Aufwand durch die niedrige Anwendungstemperatur sowie die einfache Zusammensetzung der Entschichtungslösung. Ebenso sinkt die Phosphatierungsgefahr durch die niedrigere Betriebstemperatur. Das Phosphat in der Lösung verringert die Autoxidation des  $\text{H}_2\text{O}_2$ , die Badstabilität ist verbessert. Bevorzugter Weise finden Phosphonate Anwendung, da diese eine bessere hydrolytische Beständigkeit als Phosphate aufweisen. Die Badstandzeit und die Reaktionsrate erhöhen sich. [62]

Drei Entschichtungslösungen gemäß Wijngaard und Braendle [62] sind in den Tabelle 5.5 bis Tabelle 5.7 dargestellt. Die Badtemperatur beträgt 60 °C, die nötige Zeit drei Stunden für die Entschichtung der TiAlN-Schicht auf HS-Schaftfräsern. [62]

Tabelle 5.5: Lösung Nr. 1 nach [62]

Nr.	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> [mol/l]	NaOH [mol/l]	Na <sub>5</sub> P <sub>3</sub> O <sub>10</sub> [mol/l]
1	5,47	0,1	0,027

Die Lösung Nr. 2, Tabelle 5.6, hat eine im Vergleich zu Lösung Nr. 1, Tabelle 5.5, um den Faktor 2–4 längere Badstandzeit. Dies ist auf die erhöhte Beständigkeit von Aminotrimethylenphosphonsäure (ATMP) gegenüber Pentanatriumtriphosphat (Na<sub>5</sub>P<sub>3</sub>O<sub>10</sub>) zurückzuführen. [62]

Tabelle 5.6: Lösung Nr. 2 nach [62]

Nr.	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> [mol/l]	NaOH [mol/l]	ATMP [mol/l]
2	5,47	0,4	0,2

Die Lösung Nr. 3, Tabelle 5.7, führt zu denselben Ergebnissen wie Lösung Nr. 2 bei geringeren Entschichtungszeiten durch 1-Hydroxyethan-(1,1-diphosphonsäure), kurz HEDP. [62]

Tabelle 5.7: Lösung Nr. 3 nach [62]

Nr.	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> [mol/l]	NaOH [mol/l]	HEDP [mol/l]
3	5,47	0,4	0,1

Die Vorteile des vorgestellten Verfahrens sind die niedrige Betriebstemperatur unterhalb der Siedetemperatur, die hohe Korrosionssicherheit durch die alkalische Lösung, die einfache Zusammensetzung der Beize sowie die universelle Anwendbarkeit. TiN-, TiCN- und TiAlN-Schichten lassen sich damit ablösen. [62]

Eine Offenlegungsschrift über die Entschichtung von Gasturbinenbauteilen, DE 102005049249 A1 [63], berichtet ebenfalls über das Entfernen von TiAlN-haltigen Schichtsystemen. Gasturbinenbauteile sind aus Verschleißgründen mit Multilayerschichten geschützt. Diese Systeme bestehen aus einer metallisch-weichen Grundschicht ähnlich der Substratzusammensetzung und einer keramisch-harten Verschleißbeschichtung. Die Bauteile enthalten einen Titanbasiswerkstoff, eine Grundschicht aus Ti, Pd oder Pt und eine

keramische aus TiAlN. Ein erstes Bad dient dem Ablösen der Verschleißbeschichtung und ein zweites für die metallische Übergangsschicht. Bevorzugter Weise bildet das erste Bad eine Mischung aus 5–50 %  $\text{H}_2\text{O}_2$  mit 10–100 g/l Natriumsalze organischer Säuren bei einem pH-Wert von 3–5. Ein Ausführungsbeispiel für eine typische Badzusammensetzung ist 10 %  $\text{H}_2\text{O}_2$  mit 70 g/l Natrium-Ethylendiamintetraacetat und 20 g/l Natrium-4-Hydroxybenzolsulfonat. Der Bereich der Badtemperatur liegt zwischen 10–70 °C, meistens bei Raumtemperatur, die Beizrate im Bereich von 0,017–1 nm/min. [63]

Neben der bereits genannten Badzusammensetzung finden auch noch Mischungen aus HF oder  $\text{HNO}_3$  anstatt  $\text{H}_2\text{O}_2$  und zusätzlich 1–10 g/l stickstoffhaltige organische Verbindungen Anwendung. [63]

Eine italienische Forschergruppe, Bonacchi et al., [64] befasste sich ebenfalls mit dem komplexen Problem des AblöSENS von TiAlN-Schichten von Hartmetalloberflächen. Ihr Grundkonzept ist die Zusammenführung eines selektiven Komplexbildners mit einem starken Oxidationsmittel für die Bildung löslicher Oxide. Zwei Kombinationen sind Gegenstand der Untersuchungen, einerseits  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  (Natriumoxalat) mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  und andererseits  $\text{NaMnO}_4$  (Natriumpermanganat) mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . [64]

Das  $\text{H}_2\text{O}_2$  alleine ist nicht in der Lage TiAlN-Schichten anzugreifen.  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  zeigt die höchste Effektivität im stark basischen Milieu. Während sich das Aluminium selektiv aus der Schicht löst, verbleibt das TiN an der Oberfläche und erschwert die Al-Diffusion, wodurch der Abtrag zum Erliegen kommt.  $\text{H}_2\text{O}_2$  und  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  zeigen im sauren Bereich kaum Wirkung, vermutlich oxidiert  $\text{H}_2\text{O}_2$  das Oxalat. Im basischen Milieu erhöht sich der Abtrag der Schicht, die Entschichtungsrate liegt zwischen 168–294 nm/h. Die Oberfläche weist geringe Einkerbungen auf, interkristalline Korrosion bleibt aus. Bei der behandelten Probe zeigt sich ein erhöhter Ti-Gehalt, es bildet sich  $\text{TiO}_2$ , während die Al- und N-Gehalt abnehmen. Al löst sich durch das Oxalat, jedoch sinkt die Reaktionsgeschwindigkeit aufgrund der schlechten Löslichkeit von  $\text{TiO}_2$  im Medium. [64]

Die Mischung aus  $\text{NaMnO}_4$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  verwandelt die Beschichtung in eine schwarze Kruste, welche mechanisch leicht abtrennbar ist. Diese Schicht besteht aus einer mit Aluminiumoxid angereicherten Oberfläche, unterhalb derselben reichert sich  $\text{TiO}_2$  an. Die auftretenden Eigenspannung führen zu einem Ablösen bzw. zu einer einfachen mechanisch gestützten Ablösung. Die Abbildung 5.4 zeigt die korrodierte TiAlN-Schicht. [64]



Abbildung 5.4: Durch  $\text{NaMnO}_4$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gebildete schwarze Oxidschicht auf einer Hartmetalloberfläche [64]

Die Lösung aus  $\text{H}_2\text{O}_2$  und  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  soll laut Bonacchi et al. [64] nicht zu einer interkristallinen Korrosion führen, obwohl der Bericht selbst an einer anderen Stelle von deren Auftreten spricht, wie beispielsweise anhand von Abbildung 5.5:

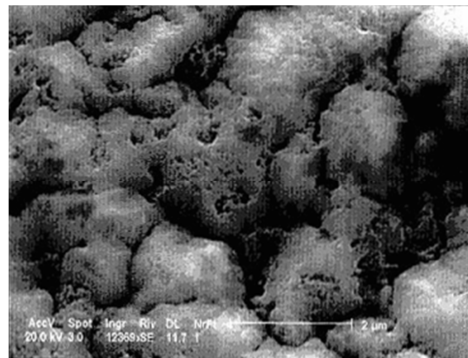


Abbildung 5.5: Probe nach  $\text{H}_2\text{O}_2$  und  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ -Angriff [64]

Dieser Widerspruch verdeutlicht die Problematik des Ablösens einer TiAlN-Schicht von einem Hartmetallsubstrat. Einerseits soll eine widerstandsfähige Schicht chemisch ablösbar sein, andererseits soll das so geschützte Substrat unbeeinträchtigt bleiben.

### 5.2.3 Lösen von Duplexschichten, im speziellen TiAlN

Es gibt diverse Patente über das Ablösen von TiAlN-Schichten von einer Substratoberfläche, jedoch lösen diese TiAlN meistens nicht direkt bzw. nur unzureichend (siehe etwa [61],[65] und [66]).

Das schon im vorigen Kapitel 5.2.2 genannte Patent DE4339502C2 [61] gibt zwar den Hinweis TiAlN-Schichten entfernen zu können, jedoch findet sich in der Patenschrift nur eine Beschreibung zur Beseitigung einer Duplex-TiN/TiAlN-Beschichtung. Diese Angabe lässt auf eine indirekte Entschichtung über die Entfernung der TiN-Lagen schließen, so wie auch im

nachfolgenden Patent EP 1093534 B1 [65]. Eine direkte Ablösung der TiAlN-Schicht ist nicht zweifelsfrei aus der Patenschrift ableitbar.

Die Lösungen gemäß DE 4339502 C2 [61] für das Entfernen einer TiN/TiAlN-Duplexschicht erfüllen die Anforderungen nach kurzer Entschichtungsdauer und niedriger Anwendungstemperatur. Aufgrund der komplexen Zusammenstellung der Entschichtungslösung genügen diese nicht der Bedingung einer einfacher Entsorgung. Außerdem sind die eingesetzten Chemikalien teuer und die Beize beeinträchtigt das Substrat. Das nachfolgende Patent EP 1093534 B1 [65] behält die Vorteile aus DE 4339502 C2 [61], vermeidet jedoch dessen Nachteile betreffend Substratangriff und Entsorgungseigenschaften.

Eine Zwischenschicht aus TiN ermöglicht das Entfernen anderer Hartstoffschichten, etwa TiAlN. Die vorgestellte Lösung diffundiert durch Poren der Hartstoffschicht und löst selektiv diesen Zwischenfilm. Besonders die durch das PVD-Verfahren aufgetragenen Lagen weisen immer eine gewisse Porosität auf, die das Lösen der Zwischenschicht ermöglichen. Naturgemäß sind auch einfache TiN-Beschichtungen entfernbar. Der günstigste Dickenbereich der Zwischenschicht beträgt 0,01–0,2 µm. Die beiden Varianten an Entschichtungslösungen laut Erfindung sind in Tabelle 5.8 und Tabelle 5.9 dargestellt. Hartmetallwendeschnidplatten mit einer 0,5 µm TiN- und einer 3,5 µm TiAlN-Funktionsschicht lassen sich in zwei Stunden vollständig entschichten. Die Substratoberfläche verbleibt unbeeinträchtigt. Die Anwendungstemperatur für Lösung Nr. 1 beträgt 50 °C, jene für Nr. 2 30 °C. [65]

Tabelle 5.8: Lösung Nr. 1 nach Wijngaard und Braendle [65]

Nr.	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> [%]	NaOH [%]	Na <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> [%]
1	17,5	0,25	2,5

Tabelle 5.9: Lösung Nr. 2 nach Wijngaard und Braendle [65]

Nr.	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> [%]	NaOH [%]	KNaT [%]
2	17,5	0,1	0,1

Nachteilig ist, dass TiN nur eine begrenzte Temperaturbeständigkeit besitzt und schon bei 600 °C schädigende Prozesse einsetzen. Kombinationen aus TiN/TiAlN genügen somit nur bedingt höchsten Anforderungen. Das nachfolgende Verfahren gemäß Rauch et al. [66] arbeitet mit einem temperaturbeständigeren Al- und Cr-haltigen System, welches als Grundsicht dient. Diese Schichtsysteme aus etwa AlCrN, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (AlCr)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oder (AlCr)<sub>x</sub>O<sub>y</sub>N<sub>z</sub> versagen erst bei Temperaturen über 1000 °C. In einer alkalischen Lösung mit einem

starken Oxidationsmittel beginnen sich diese Schichten bereits bei 5 °C abzulösen. Als Oxidationsmittel dienen  $\text{KMnO}_4$ , CAN (Cer(IV)-ammoniumnitrat), Kaliumperoxodisulfat oder Natriumperoxodisulfat. Vorzugsweise finden Beschichtungen mit einem Mindestgehalt von 30 Mol-% und einem Maximalgehalt von 80 Mol-% Aluminium Anwendung. Der minimale Anteil an Al orientiert sich am maximalen Cr-Gehalt, da sonst der Einfluss des hochresistenten CrN überwiegt, im Umkehrschluss gilt dasselbe für nicht zu weiche Schichten. Zur Reaktionsbeschleunigung finden diverse Komplexbildner wie KNaT und NaDG sowie Derivate von Phenolen oder Sulfonsäure Verwendung. Als Inhibitoren dienen stickstoffhaltige Heterocyclen wie Morpholin, Benzotriazol und Aminborate, u.a. [66]

Die meisten PVD-Schichten sind aufgrund ihrer Porosität und nach Aufbringen der genannten Grundschicht universell entfernbar. Bei CVD-Schichten muss die jeweilige Deckschicht die Kriterien der Mikroporigkeit erfüllen. Auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schichten treffen zum Beispiel diese Voraussetzungen zu, da nach dem Abkühlprozess immer ein feines Rissmuster entsteht. Entschichtbar sind keramische und metallische Werkstücke wie auch Hartmetalle, bevorzugt jedoch Stähle [66]. Eine Lösung gemäß Tabelle 5.10 findet bei zwei beispielhaften Entschichtungen Anwendung, die Ergebnisse sind in Tabelle 5.11 zusammengefasst.

Tabelle 5.10: Lösung Nr. 1 nach Rauch et al. [66]

Nr.	NaOH [g/l]	$\text{KMnO}_4$ [g/l]	NaCl [g/l]
1	100	20	10

Tabelle 5.11: Entschichtungsbeispiele nach Rauch et al. [66]

Bsp.	Grundschicht	G.-dicke [ $\mu\text{m}$ ]	Deckschicht	D.-dicke [ $\mu\text{m}$ ]	T	t [min]
6	AlCr	0,3	TiAlN	4–5	RT	30–60
7	AlCrN	1	TiAlN	5	RT	50–65

Die nach der eigentlichen Entschichtung anhaftenden Braunsteinrückstände sind in einer wässrigen Lösung mit Oxalsäure und Inhibitoren nach etwa 10 min entfernbar.

Die Patenschrift WO 2005/073433 A1 [66] prüft ebenso die Angaben des Patents DE 4339502 C2 [61]. Hierzu findet ein Wälzfräser mit einer Duplex-TiN/TiAlN-Beschichtung mit einer Gesamtschichtdicke von 6  $\mu\text{m}$ , die TiAl-Schicht hat 0,3  $\mu\text{m}$ , Verwendung. Die Reagenzien aus DE 4339502 C2 [61], Beispiel 2, können demnach in 48 h eine vollkommene Entschichtung erzielen. Andere Prüfkörper mit nur 2,2  $\mu\text{m}$  sind schon nach 24 h völlig blank.



Die Angaben aus DE 4339502 C2 [61] mit Entschichtungszeiten von etwa 1 h finden durch WO 2005/073433 A1 [66] somit keine Bestätigung.

## 5.3 CrN

Die nachstehenden Kapitel behandeln die Eigenschaften und Entschichtungsmöglichkeiten von CrN.

### 5.3.1 Eigenschaften

Eine der wesentlichsten Materialcharakteristika von Hartstoffen stellt die Härte dar. Für CrN finden sich je nach Beschichtungsverfahren, Substrat und den verwendeten Parametern verschiedene Angaben. Gemäß Deng et al. [67] beträgt die Mikrohärtigkeit nach Vickers 16,5 GPa, laut Chim et al. [68] 19,4 GPa. Im Vergleich zu anderen Hartstoffen ist die Erosionsbeständigkeit geringer, die in einem Versuch Deng et al. [67] mit SiC-Abrasionspartikeln gewonnenen Ergebnisse sind in Abbildung 5.6 zusammengefasst. Auf der Abszisse ist die Härte in einem Verhältnis zum E-Modul dargestellt.

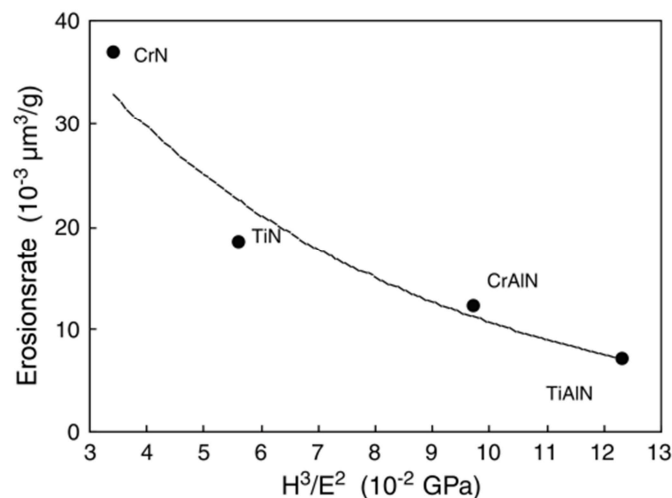


Abbildung 5.6: Erosionsbeständigkeit verschiedener Hartstoffschichten [67]

Die Oxidationsbeständigkeit bleibt bis etwa 700 °C erhalten, während bei 800 °C die Oxidation von CrN vollständig abläuft. [68]

### 5.3.2 Entschichtung

Das Patent DE 4110595 C1 [54] – eine detailliertere Beschreibung erfolgte bereits unter Kapitel 5.1.2 – bezieht sich auch auf das Ablösen von CrN-Schichten. CrN verhält sich laut Thöne [54] bezüglich Entfernbarkeit ähnlich wie TiN, TiCN und TiAlN. Obwohl sich in diesem

Patent zahlreiche Beispiele für Lösungszusammensetzungen für das Ablösen von TiN und auch die dazugehörigen Versuche finden, fehlen konkrete Hinweise auf das Beizen von CrN im Speziellen. Somit kann keine genauere Angabe zur CrN-Lösbarkeit gegeben werden.

Ebenso führte Thöne [61] die Möglichkeit an, CrN auf Hartmetallsubstraten lösen zu können. Details dazu wurden bereits unter Kapitel 5.2.2 beschrieben. Genauere Informationen fehlen jedoch, es sind nur zwei Beispiele für das Lösen von TiN/TiAlN-Duplexschichten und einer Beschichtung von Kühlkanalbohrern mit unbekannter Zusammensetzung aufgelistet.

Das Patent EP 1093534 B1 [65] sichert sich Ansprüche, Schichten wie CrN, CrC und CrCN erfindungsgemäß von Substraten zu entfernen, weitere Einzelheiten sind unter Kapitel 5.2.3 nachlesbar. Die weiteren Spezifikationen in der Patentschrift beziehen sich auf TiN/TiAlN-Schichten.

Die Offenlegungsschrift DE 19924589 A1 [59] gibt unter Patenanspruch 13 an, CrN-Schichten ablösen zu können (siehe auch Kapitel 5.1.2). Die darin enthaltenen Ausführungsbeispiele beziehen sich auf Multilagenschichten, ohne jedoch CrN darin zu enthalten.

Eine wiederbeschichtete Oberfläche weist andere mechanische und tribologische Eigenschaften auf als die ursprüngliche. In einer Untersuchung über CrN-beschichtete Oberflächen aus Werkzeugstahl und Hartmetallen von Rebolé et al. [69] kam eine Lösung aus KOH und H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zum Einsatz. Einzelheiten über die genaue Zusammensetzung sind jedoch nicht angegeben. Diese Mischung ist geeignet, um CrN von Stahlsubstraten ohne allzu starke Beschädigung zu entfernen, für Hartmetall lässt sich diese nicht nutzen. Der korrosive Angriff beeinträchtigt die Oberfläche durch Aufrauung, und die Co-Matrix wird vorrangig gelöst. Im Rasterelektronenmikroskop kann der Unterschied der Wirkung der Entschichtungslösung zwischen Stahl und Hartmetall deutlich erkannt werden. Genaueres dazu zeigt Abbildung 5.7. [69]

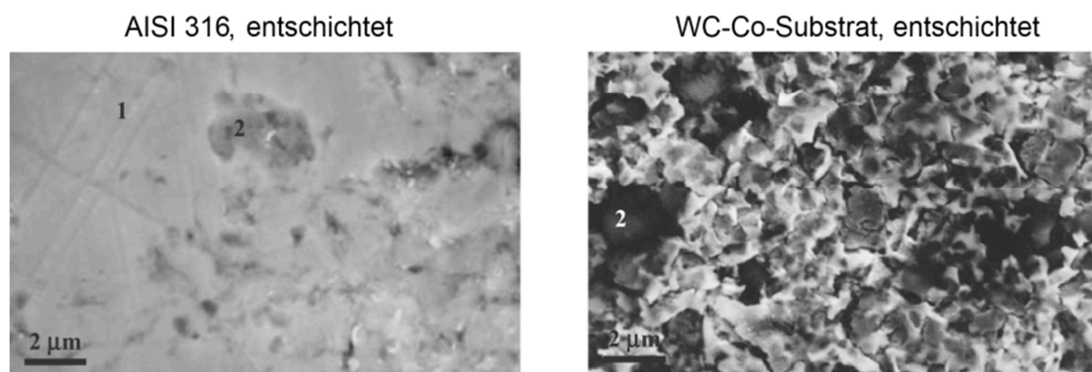


Abbildung 5.7: Einfluss des Substrats auf die entschichtete Oberfläche [69]

## 5.4 Aluminide

Dieser Absatz handelt von der chemischen Entschichtung von Aluminiden. Die bereits in Kapitel 5.2 vorgestellten Verfahren beziehen sich nur auf TiAlN, wengleich diese Verbindung auch ein Aluminid ist.

Für Hochtemperaturanwendungen erfolgt häufig die Beschichtung mit diversen Aluminiden, um das Substrat, zumeist aus Superlegierungen, zu schützen. Diese Schichten dienen als Verbindungs- oder auch thermische Schutzschicht und gewährleisten so die Oxidations- und Korrosionsbeständigkeit. Die erste Schicht besteht zumeist aus Pt, auf welche im Anschluss eine Aluminidlage folgt. Das Al reagiert mit dem Pt und auch mit dem Substrat, und bildet verschiedene intermetallische Verbindungen. Im Betriebszustand oxidiert diese Schicht und das entstehende  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bewahrt das Bauteil vor weiterer Oxidation. In der heutigen Praxis finden verschiedene Entschichtungslösungen, welche zumeist auf HF,  $\text{HNO}_3$  oder  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (Phosphorsäure) basieren, Anwendung für Turbinenmotorbauteile. Bei den angewandten Lösungen ist die lange Entschichtungszeit, die einhergehende Substratschädigung und die erhöhte Temperatur problematisch. Manche Methoden verlangen auch eine Vorbehandlung durch Strahlen, um eine raue Oberfläche zu erhalten. [70]

Die Erfindung von Mac Donald et al. [70] bezieht sich auf Verfahren zum Entfernen von Aluminiden von einem Substrat. Dieses kontaktiert die Oberfläche mit einer Beize aus einer Gruppe von aliphatischen oder aromatischen Sulfonsäuren, einer Mischung aus anorganischen und organischen Lösungsmittel und wässriger HCl. Als Beispiele für Aluminide seien Pt-, Ni-, Pt-Ni-, refraktärmetalldotierte Alumide, im weiterführenden Text nur mehr als „Aluminide“ bezeichnet, genannt. Die erste Klasse an Entschichtungsmittel beinhaltet eine Sulfonsäure, bevorzugt Methansulfonsäure (MSA). Eine weitere Klasse besteht aus einer anorganischer Säure und einem organischen Lösungsmittel. Beispiele für anorganische Säuren dieser Gruppe sind HF,  $\text{HNO}_3$  und  $\text{HClO}_4$  (Perchlorsäure), für das organische Lösungsmittel Alkohole, Chlorhydrin und Ketone. Die dritte Gruppe bilden wässrige Lösungen aus HCl. Temperaturen unter  $77\text{ °C}$  sind ausreichend, wengleich die Entschichtung bei höheren Temperaturen schneller vonstatten geht. Für die Entschichtung sind Zeiten zwischen 15–400 min notwendig. Der chemische Angriff zerstört die Integrität der Beschichtung, die Abbildung 5.8 macht die tiefen Furchen in einer Aluminidschicht ersichtlich. [70]

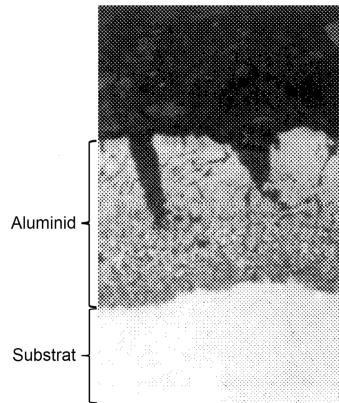


Abbildung 5.8: Degenerierte Aluminidschicht auf einem Substrat [70]

Die chemisch beeinträchtigte Schicht ist in einem nachfolgenden Behandlungsschritt mechanisch ablösbar. Im Gegensatz zu den bisherigen Verfahren ist dieser sanfter und das Substrat bleibt unbeeinträchtigt. Es stehen mehrere Möglichkeiten eines abrasiven Abtrags offen, wie etwa Strahlen, einer Rührbewegung in einem Bad oder Ultraschall. [70]

Zur Untersuchung der Leistungsfähigkeit liegen mehrere Testergebnisse vor. Die einzelnen Proben bestehen aus einer Nickelbasis-Legierung mit einer Dicke von 0,32 cm und einem Durchmesser von 2,4 cm. Diese sind mit einer Pt-Schicht von 7,5 µm und einer Diffusionsaluminidschicht von 50 µm überzogen. In Tabelle 5.12 sind die erhaltenen Ergebnisse zusammengefasst, wobei die erste Probe mit einem konventionellen Verfahren behandelt wurde. Nach dem Beizprozess fand ein Strahlen der Proben statt. [70]

Tabelle 5.12: Entschichtungsbeispiele nach Mac Donald et al. [70]

Probe-ZW.-Schritt	Reagenzien	MV <sup>a</sup> [%]	Trennschärfe <sup>b</sup>	IKK <sup>c</sup>	T [°C]	t [min]
1-1	HNO <sub>3</sub> /H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	50/50	-	-	77–88	150–300
1-2	20-40 % H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	100	14	ja	66–74	30–60
2	MSA/H <sub>2</sub> O	50/50	5	nein	49	45
3	37,5 % HCl/Ethanol	50/50	50	stark	49	45
4	25 % H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	100	15	leicht	49	30
5-1	37,5 % HCl/Ethanol	50/50	-	-	25	10
5-2	MSA/H <sub>2</sub> O	50/50	42	nein	49	45

<sup>a</sup> Mischungsverhältnis <sup>b</sup> Gewicht der entfernten Beschichtung/Gewicht des gelösten Substrates <sup>c</sup> Interkristalline Korrosion

## 6 Praktischer Teil – Chemische Entschichtung

Die nachfolgenden Passagen beschreiben die Grundlagen der experimentellen Untersuchungen dieser Arbeit. Neben einer Vorstellung der Ausgangsproben folgt auch die Charakterisierung der Entschichtungslösung, des Versuchsaufbaues und des -plans, der Berechnungen sowie der Erklärung der Probenaufbereitung.

### 6.1 Charakterisierung des Ausgangsmaterials

Für die Untersuchung der Laugungseffektivität standen vier Probentypen zur Verfügung. Das Substrat H740 entsprach bei allen den in der Tabelle 6.1 genannten Spezifikationen und wurde von Ceratizit zur Verfügung gestellt. Es handelt sich um ein sogenanntes Randzonen-Hartmetall, das heißt der Randbereich des Substrates hat geringere Gehalte an Mischkarbiden. [71]

Tabelle 6.1: Wesentliche Kennwerte des Substrates H740 [71]

Spezifikation	Wert
Korngröße WC	1–2 $\mu\text{m}$
Anteil Co-Binder	9,6 %
Anteil Mischkarbide (TaC, NbC, TiC)	7,4 %
Anteil WC	Rest
Geometrie	CNMG 120408EN-M50

Die Abbildung 6.1 zeigt exemplarisch vier Wendschneidplatten mit den unterschiedlichen Beschichtungen. Eine genauere Beschreibung folgt in den nächsten Unterkapiteln.

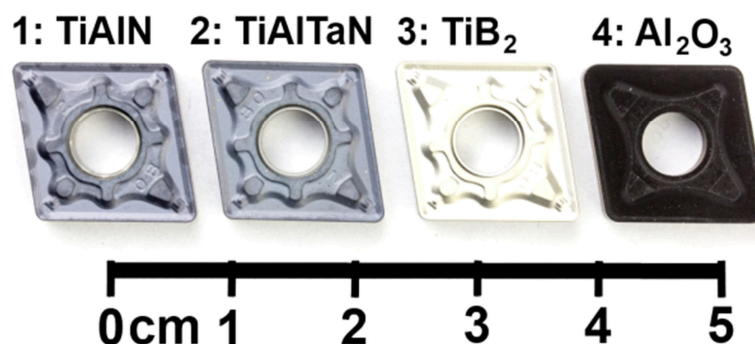


Abbildung 6.1: Ausgangsproben für die Untersuchungen zur Entschichtung

### 6.1.1 TiAlN

Der Proben-Nr. 1 bezeichnet eine Wendeschneidplatte mit dem in der Tabelle 6.2 angeführten Schichtaufbau auf dem Substrat H740. Für die Haftung dient die TiN-Grundsicht, auf welcher sich die Verschleißlage aus TiAlN befindet. Die Beschichtung erfolgte mittels PVD-Verfahren. [71]

Tabelle 6.2: Aufbau der mittels PVD-Verfahren hergestellten TiAlN-Beschichtung [71]

Schicht	Dicke [ $\mu\text{m}$ ]
TiAlN	2–3,7
TiN	0,1–0,3
Gesamt	~3

Die Abbildung 6.2 zeigt eine lichtmikroskopische Schliffaufnahme im Bereich der Schneidkante. Das Substrat mit der goldfarbenen TiN-Haftsicht und die darauf befindliche TiAlN-Verschleißschicht heben sich deutlich vom Einbettmittel ab. [71]

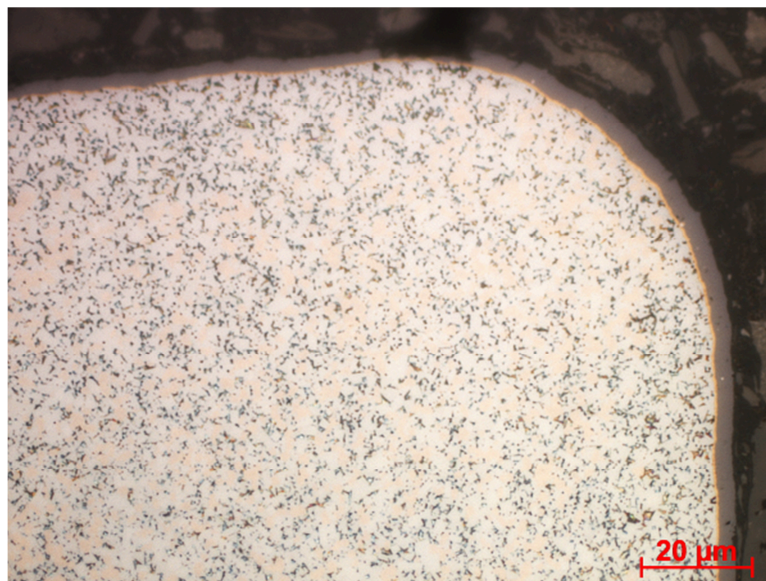


Abbildung 6.2: Schneidkante einer TiAlN-Wendeschneidplatte

### 6.1.2 TiAlTaN

Der Proben-Nr. 2 entspricht einer beschichteten Wendeschneidplatte mit den in der Tabelle 6.3 aufgelisteten Schichtaufbau auf dem Substrat H740. Die TiN-Grundsicht dient für das Haften der Verschleißschicht aus TiAlTaN. Wie bei der Probe-Nr. 1 handelt es sich um eine PVD-Beschichtung. [71]

Tabelle 6.3: Schichtaufbau der mittels PVD-Verfahren hergestellten TiAlTaN-Beschichtung [71]

Schicht	Dicke [ $\mu\text{m}$ ]
TiAlTaN	3–3,7
TiN	0,1–0,3
Gesamt	~3

Die Abbildung 6.3 zeigt den genannten Schichtaufbau in einer Lichtmikroskopaufnahme im Bereich der Schneidkante. Deutlich hebt sich die TiAlTaN-Schicht vom Einbettmittel ab, die dünne TiN-Grundsicht ist ebenso ersichtlich. [71]

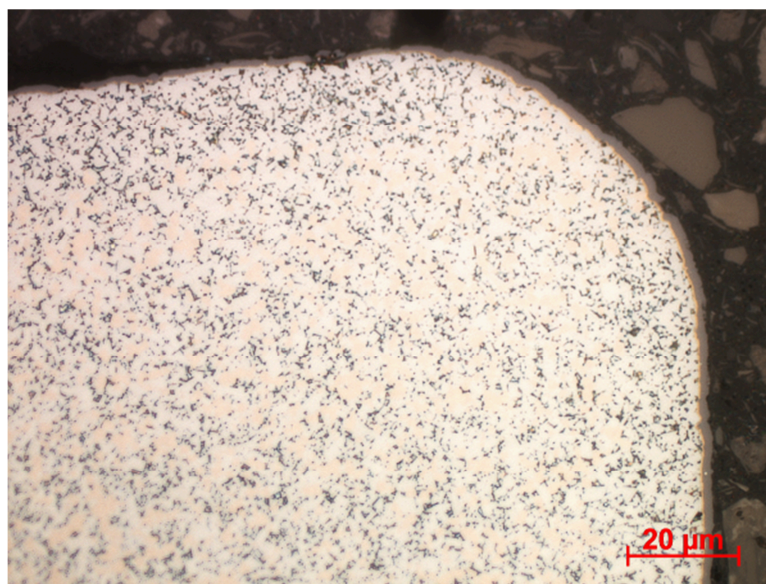


Abbildung 6.3: Schneidkante einer TiAlTaN-Wendeschneidplatte

### 6.1.3 TiB<sub>2</sub>

Der Proben-Nr. 3 kennzeichnet eine Wendeschneidplatte mit den in der Tabelle 6.4 aufgelisteten Schichten auf dem Substrat H740. Eine TiN-Grundsicht ermöglicht die Haftung der TiB<sub>2</sub>-Verschleißschicht auf dem Hartmetallkörper. Der Schichtauftrag fand mittels CVD-Technik statt. [71]

Tabelle 6.4: Schichtaufbau der mittels CVD-Verfahren hergestellten TiB<sub>2</sub>-Beschichtung [71]

Schicht	Dicke [ $\mu\text{m}$ ]
TiB <sub>2</sub>	2,5–3,3
TiN	0,5–1,2
Gesamt	~3

Die Abbildung 6.4 zeigt eine Gefügebildaufnahme der beschriebenen Wendeschneidplatte im Bereich der Schneidkante. Neben dem Substrat zeichnet sich auch der Schichtaufbau mit der goldenen TiN-Haft- und der silbernen TiB<sub>2</sub>-Schicht ab. [71]

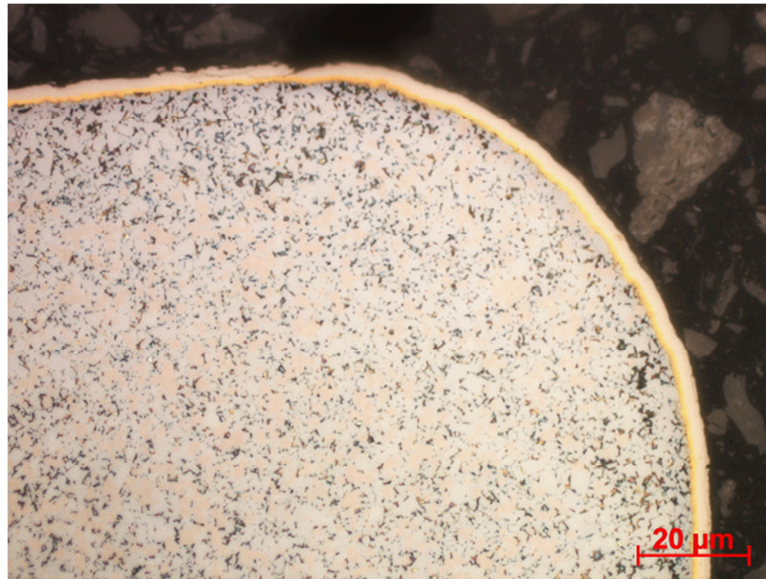


Abbildung 6.4: Schneidkante einer TiB<sub>2</sub>-Wendeschneidplatte

#### 6.1.4 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

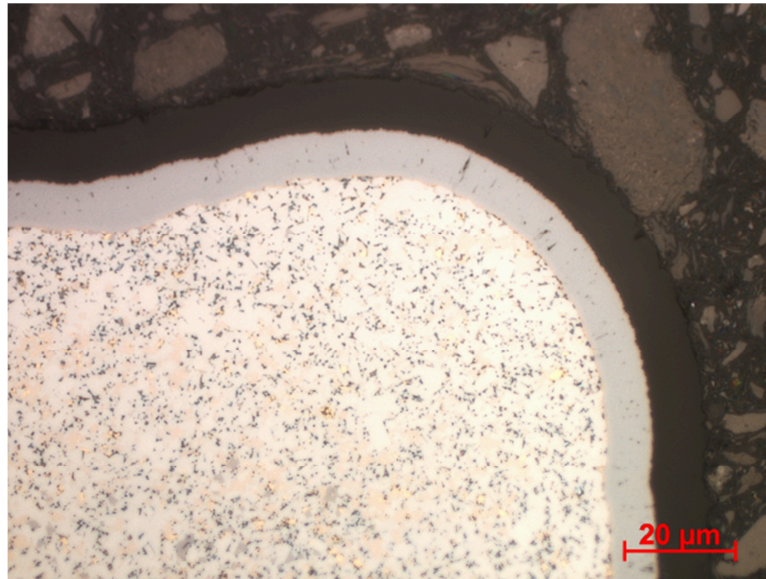
Der Proben-Nr. 4 charakterisiert eine Wendeschneidplatte mit den in der Tabelle 6.5 bezeichneten Multilayer-Schichtaufbau auf dem Substrat H740. Für die Haftung dient die TiN-Grundsicht, auf welcher sich in weiterer Abfolge eine TiCN, TiAlBCNO und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Verschleißschicht befinden. Der Schichtauftrag erfolgte per CVD-Verfahren. [71]

Tabelle 6.5: Schichtaufbau der mittels CVD-Verfahren hergestellten Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Beschichtung [71]

Schicht	Dicke [μm]
α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,0–7,0
TiAlBCNO	0,1–0,3
TiC <sub>0,4</sub> N <sub>0,6</sub>	8–11
TiN	0,2–0,4
Gesamt	~15

Die Abbildung 6.5 zeigt einen Gefügeschliff der angeführten Wendeschneidplatte im Bereich der Schneidkante im Lichtmikroskop. Die TiCN-Schicht erscheint silbern und die α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schicht schwarz. Den Übergang zwischen den beiden dickeren Schichten bildet die TiAlBCNO- und die TiN-Haftsicht jene zwischen Substrat und TiCN. [71]



Abbildung 6.5: Schneidkante einer Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Wendescheidplatte

## 6.2 Untersuchte Entschichtungslösung

Eine Auswahl der in Kapitel 5 vorgestellten chemischen Entschichtungsverfahren für beschichtete Hartmetalle lagen Tastversuche am Lehrstuhl für Nichteisenmetallurgie der Montanuniversität Leoben zugrunde. [71]

Unter Berücksichtigung der erhaltenen Ergebnisse und Überlegungen zur Wirtschaftlichkeit, fiel die Wahl auf die im Patent DE 69113020 T2 [56] vorgestellte Entschichtungslösung. Detaillierte Angaben finden sich im Kapitel 5.1.2.

Die vorgestellte Lösung basiert auf drei Komponenten: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, einer Hydroxidquelle und einer Säure. Für den Bereich der Zusammensetzung ergeben sich die in der Tabelle 6.6 angegebenen Werte. Obwohl die Verwendung diverser Carbonsäuren in Frage kommt, empfiehlt das genannte Patent Zitronensäure, ohne dies näher zu begründen. [56]

Tabelle 6.6: Konzentrationsgrenzen der gewählten Entschichtungslösung [56]

Spezies	Stoffmengenkonzentration [mol/l]
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0,29–4,71 bzw. 0,59–4,71
(OH) <sup>-</sup>	0,29–3,23 bzw. 0,37–3,23
Säure	0,026–0,76
Zitronensäure	0,05–0,66

Neben der Berücksichtigung der genannten Grenzen ist die Wahl der Komposition so zu treffen, dass der pH-Wert über 8 liegt. [56]

### 6.3 Versuchsaufbau im Labormaßstab

Die Abbildung 6.6 gibt einen Überblick von den Prozessströmen und dem Aufbau des Experimentes der chemischen Entschichtung von Hartmetallwendeschneidplatten. Im Anhang unter Kapitel 15.1 befindet sich eine vergrößerte Darstellung. Die blauen Linien kennzeichnen Kaltwasserzuflüsse und Abwasser, die roten die Zu- und Abflüsse des Thermostates zum doppelwandigen Reaktionsgefäß. Zum Ausschluss etwaiger störender Einflüsse der Atmosphäre fand Stickstoff als Spülgas Anwendung, charakterisiert durch die grünen Verbindungslinien.

Der Stickstoff stammt aus einer Versorgungsleitung im Labor. Vor der Zuführung zum Reaktionsbehältnis strömte er durch einen Gaswäscher aus Glas, welcher eine Sichtkontrolle des Gasflusses gewährleistet.

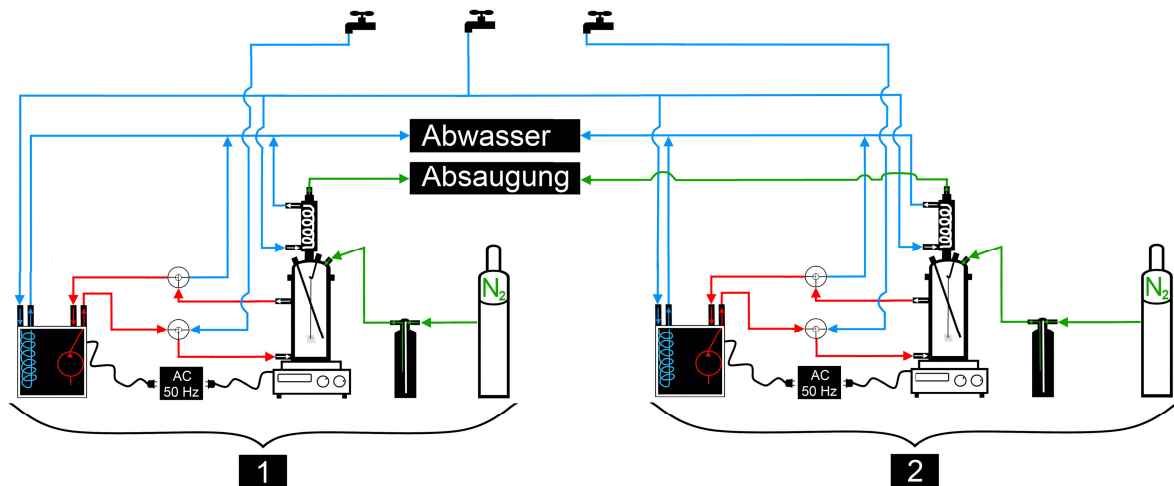


Abbildung 6.6: Fließbild des Versuchsaufbaus zur Entschichtung von Hartmetallen

Eine Kaltwasserzuleitung zum Thermostat ermöglichte eine Kühlung mittels Wärmetauscher. Vom Thermostat leitete eine Pumpe Warmwasser über ein Dreiwegeventil zum Reaktionsgefäß, die Rückleitung wies die gleiche Anordnung auf. Bei einer stark exothermen Reaktion und somit nicht mehr mittels Thermostat kontrollierbaren Temperaturanstieges, erlaubt diese Schaltung eine schnelle Kühlung mit Kaltwasser. Als zusätzliche Sicherheitsmaßnahme und zur Reduktion der Verdampfung im Gefäß fand ein über dem Reaktionsglas an der Kaltwasserversorgung angeschlossener Rücklaufkühler Einsatz. Der Schlauch für die Abführung des Spülgases war am oberen Ende des Kühlers positioniert.

Das Behältnis stand auf einer Rührplatte. Mittels Teflonschnur und Haken hing die Wendescheidplatte an einem Glaspfropfen auf dessen Deckel. Dieser verfügte auch über Eingänge für die Stickstoffspülung und das Glasrohr mit dem Temperaturfühler. Der 230 V

und 50 Hz Stromnetzanschluss versorgte das Umwälzthermostat und die Rührplatte mit elektrischer Energie.

Die Tabelle 6.7 listet die für die Versuchsanordnung verwendeten Geräte auf (siehe auch Abbildung 6.6 und Abbildung 6.7). In der symbolhaften Anordnung (Abbildung 6.6) fehlt das Temperaturmessgerät mit den beiden Temperaturfühlern. Diese steckten im Glasrohr, befestigt am Deckel des Reaktionsgefäßes und mündeten im Temperaturmessgerät, besser ersichtlich in der Abbildung 6.7.

Tabelle 6.7: Gerätespezifikation der Versuchsanordnung

Gerät	Spezifikation
Umwälzthermostat 1	Julabo 5 ED
Umwälzthermostat 2	Colora Ultra-Thermostat NB 5
Magnetrührer 1+2 (nur Rührfunktion)	IKA RH basic KT/C
Temperaturmessgerät	RS 615-8212
Temperaturfühler 1+2	Typ K Thermoelement

Bei einem Versuchsdurchgang stehen zwei Reaktionsbehälter gleichzeitig zur Verfügung, was eine Halbierung der Versuchsdauer zulässt. Die Abbildung 6.7 veranschaulicht die Anordnung der Aggregate im Betrieb. Anordnung 1 diente zur Untersuchung von Wendeschneidplattentyp-Nr.1 und 3, Anordnung 2 für Typ 2 und 4 (siehe Anhang, Kapitel 15.2).



Abbildung 6.7: Versuchsanordnung zur Entschichtung jeweils einer Wendeschneidplatte

## 6.4 Versuchsplanung

Abgesehen von der Wahl der geeigneten Entschichtungslösung, wesentlich Aspekte unter Kapitel 6.2, war die Auswahl der zu überprüfenden Parameter entscheidend. Nachfolgende Größen standen zur Verfügung:

- $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentration
- $\text{NH}_4\text{OH}$ -Konzentration
- Fest-/Flüssigverhältnis
- Zitronensäure-Konzentration
- Zeit
- Temperatur

Zusätzlich zur Wahl der zu untersuchenden Faktoren beeinflusst das angewandte Modell in Summe den erforderlichen Versuchsaufwand. Die Erstellung und Auswertung der Experimente erfolgte mit Modde 7<sup>®</sup>, einer statistischen Versuchsplanungssoftware.

Zur Eingrenzung des Versuchsaufwandes bei gleichzeitiger Überprüfung der entscheidenden Parameter fiel die Wahl auf die Abwandlung der Zitronensäure-Konzentration, Zeit und Temperatur. Die übrigen Parameter blieben konstant und orientierten sich an den im Patent DE 69113020 T2 [56] genannten Maximalkonzentrationen. Somit fanden 100 ml Beizlösung mit 4,7 mol/l  $\text{H}_2\text{O}_2$  und 3,0 mol/l  $\text{NH}_4\text{OH}$  pro Wendeschneidplatte und Versuchsdurchgang Verwendung.

Beim Versuchsmodell CCF (Central Composite Face Centered) veranschaulicht ein Würfel die Design-Region bei der Berücksichtigung von drei veränderlichen Parametern. Jeder Punkt repräsentiert eine Kombination aus den gewählten Faktoren, veranschaulicht in der Abbildung 6.8. Mit dreimaliger Wiederholung des Zentrumsversuches ergaben sich unter Berücksichtigung der drei veränderlichen Faktoren beim CCF-Design 17 Versuche pro Wendeschneidplattentyp. Die Zentrumsuntersuchung bezeichnet die Kombination bei einer mittleren Einstellung der Faktoren, wie etwa in Versuch 3, 5 und 9.

Eine besondere Rolle spielen die dreimal wiederholten Zentrumsversuche zur Kontrolle der Streuung und Wiederholbarkeit der Experimente. [72]

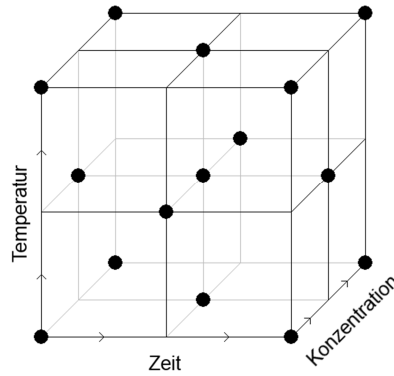


Abbildung 6.8: CCF-Design des Versuchsplanes

Bei der Erstellung des Versuchsplanes mit der Software sind die zu variierenden Faktoren mit Unter- und Obergrenze einzugeben, welche sich ebenfalls an die genannten Grenzen im Patent DE 69113020 T2 [56] anlehnten. Nach der Auswahl des Untersuchungsmodells erzeugte Modde 7<sup>®</sup> automatisch einen zufällig angeordneten Plan, nach welchem die Experimente abgearbeitet wurden. Etwaige Einflüsse durch eine Sortierung der Versuche ließen sich dadurch ausschließen. [72]

Schlussendlich resultierte daraus die in der Tabelle 6.8 angeführte Versuchsabfolge mit den dazugehörigen Faktoren.

Tabelle 6.8: Versuche mit den dazugehörigen veränderlichen Variablen

Nummer	T [°C]	t [h]	Konzentration der Zitronensäure [mol/l]
1	60	2	0,1
2	30	2	0,7
3	45	5	0,4
4	45	5	0,7
5	45	5	0,4
6	45	5	0,1
7	30	2	0,1
8	45	8	0,4
9	45	5	0,4
10	45	2	0,4
11	60	2	0,7
12	60	8	0,1
13	30	5	0,4
14	30	8	0,7
15	60	5	0,4
16	30	8	0,1
17	60	8	0,7

In weiterer Folge bezeichnet die Zahlenkombination 15-2 zum Beispiel die Entschichtungslösung Nr. 15 und Wendeschneidplatte Nr. 2. Die erste Zahl steht somit für die Lösung gemäß Versuchsplan und die zweite für den Beschichtungstyp der Schneidplatte.

## 6.5 Berechnungen zur Mischung der Entschichtungs- lösung

Wie im Kapitel 6.3 angeführt, standen zwei Aggregate gleichzeitig für die Versuche zur Verfügung. Pro Gefäß fanden wie im vorherigen Kapitel beschrieben, 100 ml Lösung Anwendung. Zu Beginn eines Versuchsdurchganges findet die Herstellung von 250 ml Lösung statt, aus welcher zweimal 100 ml in Messkolben überführt werden. Die dafür notwendigen Berechnungen sowie die verwendeten Chemikalien werden nachfolgend erläutert.

Die Tabelle 6.9 listet die zur Verfügung gestellten Substanzen für die Herstellung der Probenlösungen auf. Es standen zwei H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lösungen zur Auswahl, die zu verwendenden Mengen unterschieden sich entsprechend dem Massenanteil.

Tabelle 6.9: Verwendete Chemikalien für die Versuchsdurchführung

Substanz	Hersteller	Gehalt, $\omega$ [-]	M [g/mol]	$\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ]
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Roth	0,35	34,01	~1,13
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Roth	0,30	34,01	~1,11
NH <sub>4</sub> OH	Roth	0,25	17,03	~0,91
Zitronensäure (wasserfrei)	Roth	≥0,995	192,13	~1,67

Intention der nachfolgenden Berechnungen ist die Einstellung der erforderlichen Stoffmengenkonzentration in der Stammlösung mit den zur Verfügung stehenden Chemikalien. Die Zugabe der flüssigen Spezies erfolgt mittels Pipetten, daher sind die nötigen Volumina zu ermitteln. Aus den Angaben des Herstellers lässt sich die Massenkonzentration der Ausgangsstoffe  $\gamma_a$  bestimmen:

$$\rho \left[ \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \right] \cdot 1000 \left[ \frac{\text{cm}^3}{\text{l}} \right] \cdot \omega [-] = \gamma_a \left[ \frac{\text{g}}{\text{l}} \right] \quad (1)$$

Aus der berechneten Massenkonzentration und der molaren Masse ergab sich die Stoffmengenkonzentration  $c_a$  der Ausgangslösung:

$$\gamma_a \left[ \frac{\text{g}}{\text{l}} \right] \div M \left[ \frac{\text{g}}{\text{mol}} \right] = c_a \left[ \frac{\text{mol}}{\text{l}} \right] \quad (2)$$

Für die Durchführung von zwei Versuchen sind je 100 ml notwendig. Um exakt 100 ml pro Versuch pipettieren zu können, betrug das Volumen der Stammlösung 250 ml.  $V_z$  bezeichnet die hinzuzufügende Menge an Spezies aus den vorhandenen Chemikalien.  $c_s$  gibt die gewünschte Massenkonzentration,  $V_s$  die 250 ml der Stammlösung an.

$$\frac{c_s \left[ \frac{\text{mol}}{\text{l}} \right] \cdot V_s [\text{l}] \cdot 1000 \left[ \frac{\text{ml}}{\text{l}} \right]}{c_a \left[ \frac{\text{mol}}{\text{l}} \right]} = V_z [\text{ml}] \quad (3)$$

Als beispielhafte Berechnung der benötigten Mengen an Entschichtungslösung dient die Ermittlung der erforderlichen Menge an ammoniakalischer Lösung zur Veranschaulichung der vorgestellten Berechnungsweise. Konkrete Zahlen kommen in die Rechnungen 1–3 zur Anwendung und resultieren in den Gleichungen 4–6. Bei der Berechnung für  $\text{H}_2\text{O}_2$  gilt dasselbe Schema, die dafür benötigten Werte sind aus der Tabelle 6.9 zu entnehmen:

$$0,91 \left[ \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \right] \cdot 1000 \left[ \frac{\text{cm}^3}{\text{l}} \right] \cdot 0,25 [-] = 227,5 \left[ \frac{\text{g}}{\text{l}} \right] \quad (4)$$

$$227,5 \left[ \frac{\text{g}}{\text{l}} \right] \div 17,03 \left[ \frac{\text{g}}{\text{mol}} \right] \approx 13,36 \left[ \frac{\text{mol}}{\text{l}} \right] \quad (5)$$

$$\frac{3,0 \left[ \frac{\text{mol}}{\text{l}} \right] \cdot 0,25 [\text{l}] \cdot 1000 \left[ \frac{\text{ml}}{\text{l}} \right]}{13,36} \approx 56 [\text{ml}] \text{ 25 \% -NH}_4\text{OH} \quad (6)$$

Die Rechnung 7 dient zur Berechnung der Zitronensäure-Einwaage. Die angenommene Reinheit der Zitronensäure betrug hierbei 100 %.

$$c_s \left[ \frac{\text{mol}}{\text{l}} \right] \cdot V [\text{l}] \cdot M \left[ \frac{\text{g}}{\text{mol}} \right] = m [\text{g}] \quad (7)$$

Bei einer relevanten Stoffmengenkonzentration von 0,1 mol/l beträgt die Einwaage laut Rechnung 8:

$$0,1 \left[ \frac{\text{mol}}{\text{l}} \right] \cdot 0,25 [\text{l}] \cdot 192,13 \left[ \frac{\text{g}}{\text{mol}} \right] \approx 4,80 [\text{g}] \quad (8)$$

Für den Versuchsplan gemäß Tabelle 6.8 kommen drei Varianten der Entschichtungslösung zum Einsatz. Die Tabelle 6.10 führt die Stoffmengenkonzentrationen der Lösungen für die Versuche an.

Tabelle 6.10: Verwendete Abwandlungen der Entschichtungslösung

Lösungsvariation	NH <sub>4</sub> OH [mol/l]	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> [mol/l]	Zitronensäure (wasserfrei) [mol/l]
1	3,0	4,7	0,1
2	3,0	4,7	0,4
3	3,0	4,7	0,7

Nach der vorgestellten Berechnungsweise (Rechnungen 3 und 7) ergaben sich die in der Tabelle 6.11 angeführten Volumina und die Einwaage an Zitronensäure für die Lösungsvarianten. Das fehlende Volumen war mit deionisiertes Wasser zu ergänzen.

Tabelle 6.11: Mengen zur Mischung von 250 ml Entschichtungslösung

Lösungsvariation	25%-NH <sub>4</sub> OH [ml]	30%-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> [ml]	35%-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> [ml]	Zitronensäure (wasserfrei) [g]
1	56	120	101	4,80
2	56	120	101	19,21
3	56	120	101	33,62

## 6.6 Versuchsablauf und Entschichtungsvorgang

Es folgt die Beschreibung der Versuchsdurchführung und der Entschichtungsreaktionen mit den einzelnen Stadien.

### 6.6.1 Allgemeine Durchführung

Am Anfang fand die Erstellung der Entschichtungslösung gemäß Versuchsplan (Tabelle 6.8) in chronologischer Reihenfolge statt. Zuerst diente etwas deionisiertes Wasser als Vorlage, danach folgte die Zugabe von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und NH<sub>4</sub>OH. Als letzter Schritt fand die Zugabe der Zitronensäure statt. Bei der Beimengung von 0,4 mol/l bzw. 0,7 mol/l C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub> stieg die Temperatur an. Deionisiertes Wasser vervollständigte das fehlende Volumen auf 250 ml. Zweimal 100 ml Entschichtungslösung fanden in den beiden Aggregaten 1+2 (Abbildung 6.6) Einsatz und an den verbleibenden 50 ml erfolgte die Messung des pH-Wertes der Ausgangslösung. Bei den höheren Zitronensäure-Gehalten war eine Kühlung der Lösung wesentlich, um das Volumen exakt einzustellen.

Zur Vorbereitung des Versuches erfolgte eine Anhebung und erhöhte Fixierung des Deckels samt Aufbau mittels Stativschellen. Der Verschlusspfropfen mit Haken befand sich im Deckel und ragte über diesen nach unten hinaus. Der Glashaken half zur Befestigung der



Teflonschnur, einem PTFE-Gewindedichtband mit  $0,08 \cdot 12$  mm, und zur Positionierung der am anderen Ende angebondenen Wendeschneidplatte im Reaktionsgefäß. Nach dem Anbringen der Schnur wurde der Glasdeckel gesenkt und mit dem Metallverschluss am Gefäß montiert. Nach dem Schließen fand eine Korrektur der Länge der Teflonaufhängung statt, dabei wurde der Pfropfen bis zum Versuchsbeginn angehoben. Die Wendeschneidplatte befand sich dadurch erhöht im Glas.

Ein Trichter ermöglichte das Befüllen mit dem Entschichtungsmittel, im Anschluss ersetzte das Glasrohr mit integriertem Temperaturfühler diesen. Kunststoffschellen fixierten alle Aufbauten am Glasdeckel. Als nächstes folgte das Einschalten des Thermostaten. Eine erhöhte Temperatur im Thermostat beschleunigte die Temperierung der Lösung im Gefäß. Der Versuch startete bei Erreichen der gewünschten Reaktionstemperatur mit Fixierung des Pfropfens am Glas. Ein Rührstäbchen und der Magnetrührer auf Stufe 1 sorgten für eine gleichmäßige Zirkulation der Flüssigkeit im Glas. Stickstoff spülte das Reaktionsgefäß während der gesamten Dauer des Versuches bei gleichzeitiger ständiger Überwachung der Temperatur.

Nach Ablauf der Versuchszeit erfolgten dieselben Schritte wie beim Versuchsaufbau nur in umgekehrter Reihenfolge: Zunächst das Anheben des Pfropfens und dessen Fixierung, dann die Entfernung des Glasrohres samt Temperaturfühler. Der angehobene und festgemachte Deckel ermöglichte das vorsichtige Ablösen der Schnur samt Wendeschneidplatte. Ein Ultraschallreinigungsgesäß säuberte ferner die Wendeschneidplatte in einem Acetonbad. Die Lösung selbst durchlief ein Filterpapier. Von der Entschichtungslösung des Wendeschneidplattentyps-Nr. 4 verblieb ein fester Rückstand im Filter. Anschließend fand eine Messung des pH-Wertes statt. In 50 ml der Lösung ermittelte ein Massenspektrometer den Co-Gehalt mittels ICP-Verfahren (Inductively Coupled Plasma) am Lehrstuhl für Abfallverwertungstechnik und Abfallwirtschaft der Montanuniversität Leoben. Der Co-Anteil diente als Faktor zur Bewertung des Substratangriffes des Hartmetalls.

Die Stickstoff- und Wasserzufuhr war zu trennen und das Reaktionsgefäß mit Aceton zu reinigen. Schlussendlich befand sich der Aufbau wieder in der Ausgangslage für eine erneute Versuchsdurchführung.

Im Anhang unter Kapitel 15.2 finden sich die Protokolle zum Versuchsablauf mit den gemessenen pH-Werten und sonstigen Parametern.

## 6.6.2 Entschichtungsreaktion

Die nächsten Kapitel handeln von einer Beschreibung der Entschichtungsreaktion und der einzelnen auftretenden Stadien.

### 6.6.2.1 PVD-Schichten: TiAlN und TiAlTaN

Den Verlauf der Entschichtungsreaktion der beiden PVD-Schichten erklärt die Abbildung 6.9. Beide Schichttypen zeigen ein ähnliches Verhalten bei der Entschichtung, deshalb auch die gemeinsame Beschreibung. Wie Kapitel 4.2 erläuterte, weisen PVD-Schichten eine unregelmäßige Schichtdickenverteilung auf. Die verwendeten Wendeschneidplatten haben im Bereich der Bohrung eine dünnere Beschichtung. Die Ablösung der Schicht beginnt somit zentrisch am Bohrloch und breitet sich in Richtung Schneidkante aus. Dabei lösen sich größere Schichtstücke ab, im weiteren Verlauf der Entschichtung gehen diese in Lösung. Das Substrat liegt dadurch offen und kann angegriffen werden, wodurch Co gelöst wird. Mit zunehmendem Co-Anteil in der Lauge ändert sich deren Färbung, wie nachfolgend genauer anhand eines Beispiels beschrieben wird.

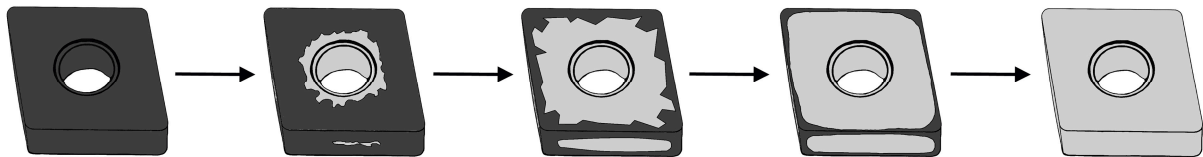


Abbildung 6.9: Stadien der Entschichtung bei TiAlN- und TiAlTaN-PVD-Schichten

Danach befindet sich eine Beschreibung eines typischen Versuches mit näheren Ausführungen zu den Veränderungen im Reaktionsglas.

Kurz nach Beginn des Versuches trübte sich die Lösung aufgrund starker Bläschenbildung ein und die ersten Beschichtungsteile trennten sich rund um die Bohrung ab. Die Abbildung 6.10 verdeutlicht dieses Stadium beim Versuch 15-1 nach etwa 15 min in der Flüssigkeit. Die Parameter des Versuches sind dem Anhang, Kapitel 15.2, oder dem Versuchsplan im Kapitel 6.4 zu entnehmen.



Abbildung 6.10: Versuch 15-1 – TiAlN-Wendescheidplatte nach etwa 15 min in der Lösung

Mit fortschreitender Versuchszeit lösten sich, wie schon eingangs beschrieben, größere Schichtbestandteile ab und trieben in der Entschichtungsmischung. Mit der Zeit gingen diese ebenfalls in Lösung, siehe hierzu die Abbildung 6.11.

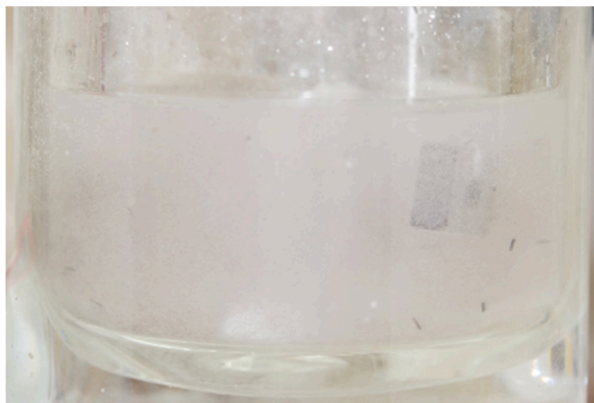


Abbildung 6.11: Versuch 15-1 – TiAlN-Wendescheidplatte nach etwa 45 min in der Lösung

Nach rund 2 h färbte sich die Lösung leicht violett und die Bläschen nahmen in der Anzahl ab und vergrößerten sich (Abbildung 6.12). Die Flüssigkeit klärte auf und die Entschichtung endete.

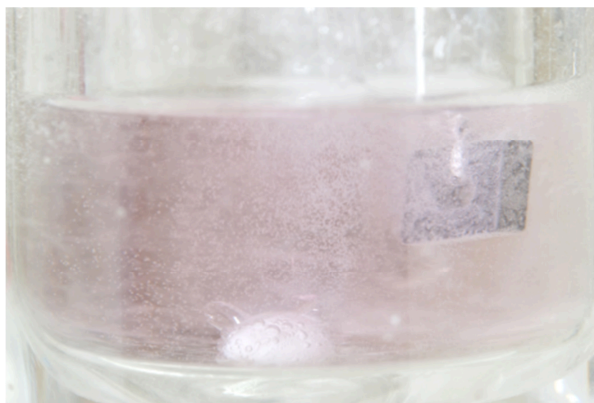


Abbildung 6.12: Versuch 15-1 – TiAlN-Wendescheidplatte nach etwa 2 h in der Lösung

Nach zirka 3,5 h erreichte die Beize einen dunkelmagenta ähnlichen Farbton und war transparent sowie frei von Blasen siehe Abbildung 6.13.

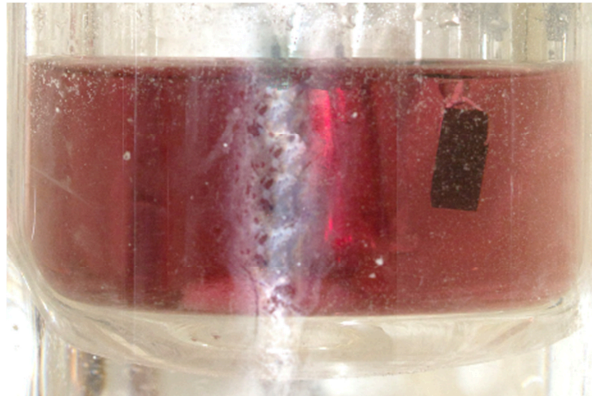


Abbildung 6.13: Versuch 15-1 – TiAlN-Wendescheidplatte nach etwa 3,5 h in der Lösung

Bei einer Versuchsdauer von 5 h bekam die Lauge eine rotorange Farbe. Es befanden sich keine Blasen in der durchsichtigen Lösung (Abbildung 6.14). Selbst nach etwa 8 h trat keine Änderung der Färbung mehr ein.

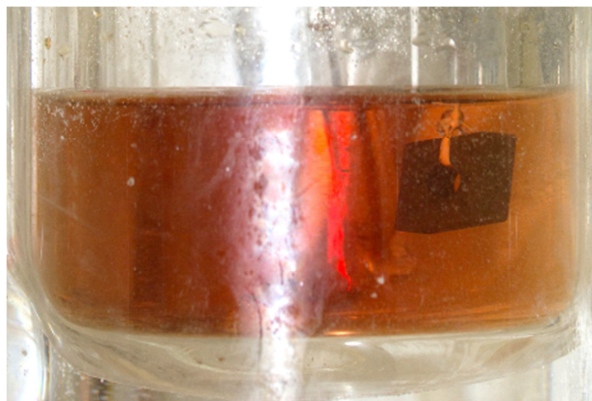


Abbildung 6.14: Versuch 15-1 – TiAlN-Wendescheidplatte nach etwa 5 h in der Lösung

Generell gilt, dass bei niedrigeren Temperaturen die Blasenbildung und Eintrübung geringer ausfallen. Es verschiebt sich auch die Entschichtungsdauer zu längeren Zeiten und es kommt teilweise zu einer unvollständigen Entfernung der Schicht. Bei 30 °C tritt nur eine geringe Co-Laugung ein und die Lösung verfärbt sich nicht.

Tendenziell tritt bei der TiAlTaN-Wendescheidplatte eine schnellere Entschichtung und Verfärbung ein. Aufgrund der Zentrumsversuche, welche größere Schwankungen des gemessenen Co-Gehaltes offenbaren, ist jedoch nur eine qualitative Aussage möglich. Der Versuchsplan sah ursprünglich nur drei Zentrumsversuche vor. Zum Ausschluss von Messfehlern fand eine Erhöhung um zwei weitere statt (Versuche 18 und 19, siehe Anhang Kapitel 15.2).

Die genannten Zusammenhänge bestätigten auch die erhaltenen Ergebnisse der gemessenen Co-Gehalte und der Entschichtungsresultate.

### 6.6.2.2 TiB<sub>2</sub>

Die Abbildung 6.15 charakterisiert die Entfernung der TiB<sub>2</sub>-Schicht vom Wendeschneidplattentyp 3. Da es sich um eine CVD-Schicht handelt, ist die Dicke sehr gleichmäßig. Wie die Tabelle 6.12 zusammenfasst, dauerte die Entfernung der TiB<sub>2</sub>-Deckschicht je nach Temperatur weniger als 2 min und die TiN-Grundsicht kam zum Vorschein. Die Abtragung verlief grundsätzlich sehr gleichmäßig, ist jedoch etwas von der Anströmungsrichtung im Reaktionsgefäß abhängig.

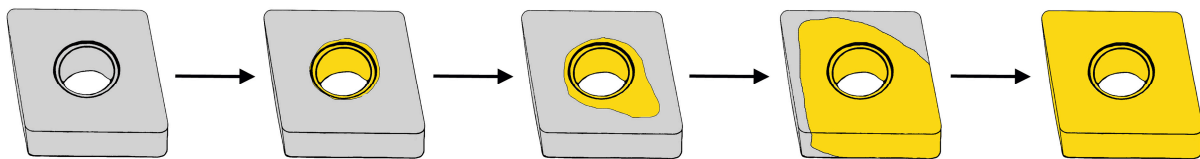


Abbildung 6.15: Entfernungsschema der TiB<sub>2</sub>-Lage von einer Wendeschneidplatte-Nr. 3

Die Beseitigung der Grundsicht dauerte bei 60 °C rund 40 min, wobei verstärkte Blasenbildung die Erkennung des genauen Zeitpunktes erschwerte.

Tabelle 6.12: Entschichtungsdauer der einzelnen Lagen der Wendeschneidplatte-Nr. 3

T [°C]	t-TiB <sub>2</sub> [s]	t-TiN [min]
30	~120	~40
45	~45	~20
60	~20	~10

Wie im vorhergegangenen Kapitel 6.6.2.1 ausgeführt wurde, tritt mit Entfernung der Grundsicht eine Co-Laugung des Substrates ein. Es gelten dieselben Zusammenhänge:

- Starke Blasenbildung am Beginn und Eintrübung
- Verfärbung und Anstieg der Blasengröße
- Zunehmende Verfärbung und Aufklaren
- Starke Verfärbung und blasenfreie Lösung

Für eine Verdeutlichung der oben genannten Aspekte dient Abbildung 6.16, welche verschiedene Stadien der Entschichtung des Versuches 12-3 zeigt. Die Parameter des Versuches sind dem Anhang, Kapitel 15.2, oder dem Versuchsplan im Kapitel 6.4 zu entnehmen.

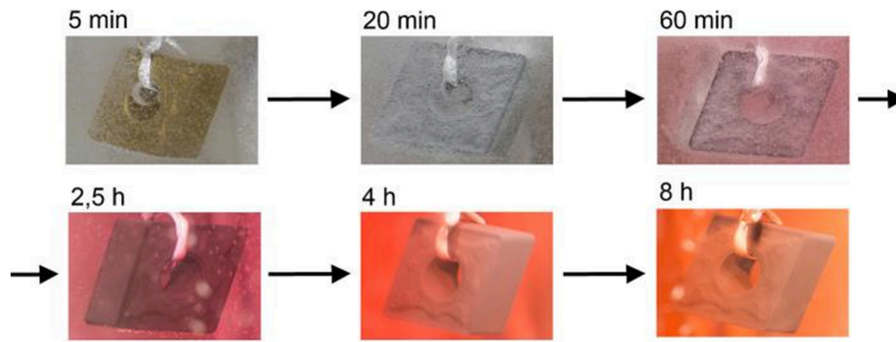


Abbildung 6.16: Phasen der Entschichtung im Laufe des Versuches 12-3

### 6.6.2.3 $\text{Al}_2\text{O}_3$

Die Abbildung 6.17 veranschaulicht die einzelnen Stufen bei der Entfernung der Beschichtung vom Wendeschneidplattentyp 4. Im Anschluss führt die Tabelle 6.13 die verschiedenen Temperaturen bei der Entschichtung mit den korrespondierenden Zeiten für das Erreichen der einzelnen Stadien an.



Abbildung 6.17: Entschichtungsstufen der Wendeschneidplatte-Nr. 4

Zuerst fand eine Unterwanderung und Ablösung der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht statt. Der Angriff war gleichmäßig auf der Platte verteilt und äußerte sich in Form rundlicher grauer Flecken. Mit fortschreitender Zeit vergrößerten sich diese bis es zur Ablösung großer Bereiche kam.

Tabelle 6.13: Zeitdauer für das Erreichen der verschiedenen Entschichtungsstadien bei der Wendeschneidplatte 4

T [°C]	t-Unterwanderung [min]	t-Ablösung [h]
30	~150	~3
45	~70	~1,5
60	~40	~1

Die von der Wendeschneidplatte gelösten Beschichtungsteilchen trieben im Anschluss in der Flüssigkeit und verblieben ungelöst. Mit der Zeit setzten sich diese Stückchen am Boden des Gefäßes ab.

Nach der Entschichtung erfolgte so wie auch bei den anderen Wendeschneidplatten eine Co-Laugung und entsprechende Verfärbung der Lösung, analog Kapitel 6.6.2.1 und 6.6.2.2.

Die Abbildung 6.18 zeigt Fotos vom Experiment 12-4 zu verschiedenen Zeitpunkten. Rund 40 min nach Versuchsbeginn erschienen rundliche weiße Flecken auf der Wendeschneidplatte, welche sich ausbreiteten. Die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht löste sich ab und nach etwa 60 min trieben größere Schicht-Stückchen in der Lösung. Nach dem Abtrennen der Beschichtung begann die Co-Laugung und die Verfärbung der Beize. Wie in Abbildung 6.18 ersichtlich, verringerte sich die Anzahl der Bläschen mit zunehmender Versuchszeit und die Lösung klarte auf.

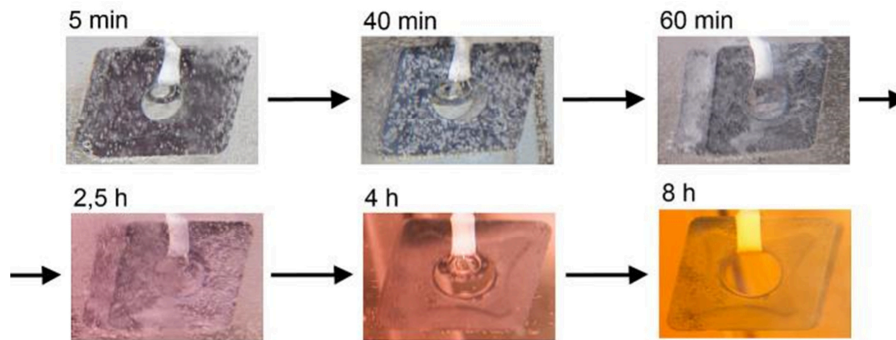


Abbildung 6.18: Phasen der Entschichtung im Laufe des Versuches 12-4

Eine Untersuchung der Proben mit dem Rasterelektronenmikroskop bestätigte die zu Beginn des Kapitels beschriebene Unterwanderung der Beschichtung. Die Abbildung 6.19 zeigt das Eindringen der Lösung an Fehlstellen der Beschichtung und den lokalen Substratangriff.

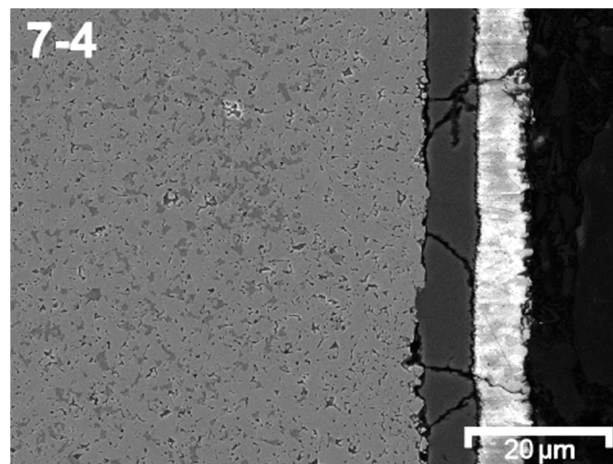


Abbildung 6.19: Schichtunterwanderung mit Substratangriff beim Typ 4

Am Anfang der Entschichtung infiltriert die Lösung an den Fehlstellen die CVD-Beschichtung. Das sogenannte Rissnetzwerk ermöglicht bei CVD- $\text{Al}_2\text{O}_3$ -beschichteten Proben das beschriebene Eindringen der Lösung. Wie eingangs schon erwähnt, löst sich zuerst die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - und in weiter Folge auch die TiCN-Schicht von der Wendeschneidplatte ab. Die Abbildung 6.20 zeigt verschiedene Stadien der Schichtablösung. Bei Probe 13-4 finden

sich im Bereich der Befestigung der Probe mit dem Teflonband aufgrund der abschirmenden Wirkung noch Reste beider Schichten. Beim Betrachten der Abbildung 6.20 lässt sich die Struktur des Rissnetzwerkes auch nach der Schichtablösung noch erkennen. Es äußert sich durch eine raue Oberfläche, bedingt durch den stärkeren Substratangriff. Die Abbildung 6.20 zeigt ebenfalls die Wendeschneidplatte des Versuches 12-4 im Bereich des Bohrloches mit TiCN-Resten (mittig) und der Spanfläche ohne Beschichtung (rechts) jeweils nach Beendigung des Versuches.

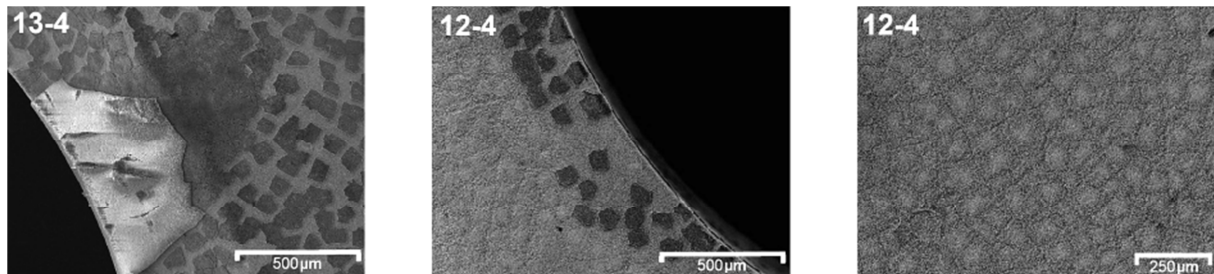


Abbildung 6.20: Verschiedene Stadien der Entschichtung, Typ 4

Wie ebenfalls schon angegeben wurde, bleiben die abgelösten Schichtreste ungelöst in der Flüssigkeit zurück. Der überwiegende Teil der festen Rückstände besteht aus der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht. Darunter befinden sich aber auch Reste der TiCN-Schicht sowie vereinzelt WC-Cluster. Die Abbildung 6.21 zeigt exemplarisch diese Rückstände, beim Bild in der Mitte ist ein größerer Rest an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zu erkennen, an welchem noch die TiCN-Schicht haftet. Das rechte Foto zeigt einen WC-Cluster.

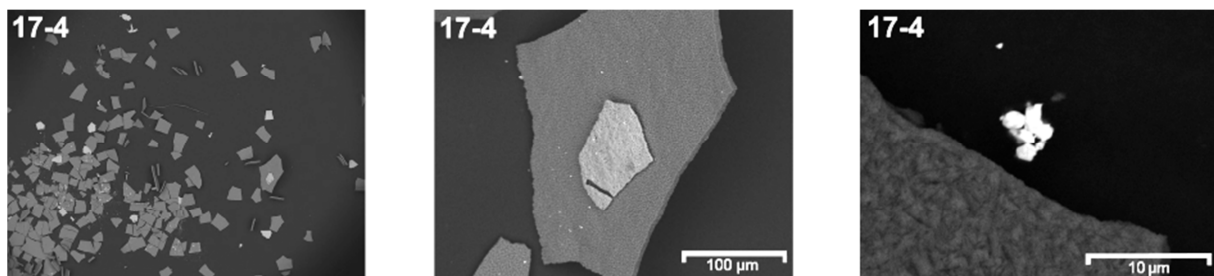


Abbildung 6.21: Verbliebene feste Rückstände nach der Entschichtung, Versuch 17-4

## 6.7 Präparation der aus den Versuchen erhaltenen Proben

Die Aufbereitung des erhaltenen Probenmaterials für die Licht- und gegebenenfalls für das Rasterelektronenmikroskop basierte auf den im internen Bericht [71] angeführten Schritten. Alle notwendigen Schritte und Parameter sind im nachfolgenden Kapitel angeführt, die Tabelle 6.14 listet die verwendeten Geräte zur Probenherstellung auf.



Tabelle 6.14: Apparate zur Probenpräparation

Gerät	Spezifikation
Schneidmaschine	Struers Secotom-15
Warmeinbettmaschine	Struers CitroPress-1
Schleif- u. Poliermaschine	Struers Tegramin-30

Zuerst erfolgte die Trennung der Wendeschneidplatte mit Hilfe der Schneidmaschine und einer Diamanttrennscheibe. Zwei Arten an Trennscheiben standen zur Verfügung, die Details und die zugehörigen Schnitteinstellungen sind in der Tabelle 6.15 beschrieben.

Tabelle 6.15: Spezifikationen der Diamanttrennscheiben und die zugehörigen Schneidparameter

Parameter	Struers Diamond Cut-off Wheel BOD 15	Sun SDC126N100BG5.0
Vorschub [mm/s]	0,005–0,04	0,005–0,04
Drehgeschwindigkeit [1/min]	3000	2000
Durchmesser [mm]	152	200
Bohrung [mm]	12,7	30
Dicke [mm]	0,8	1,2
Diamant-Randbreite [mm]	-	5

Die Schnitfführung erfolgte, wie in der Abbildung 6.22 dargelegt, entlang der rot gekennzeichneten Linie. Der Teil 1 diente für die metallografische Untersuchung, der Teil 2 für eine eventuelle zusätzliche Analyse.

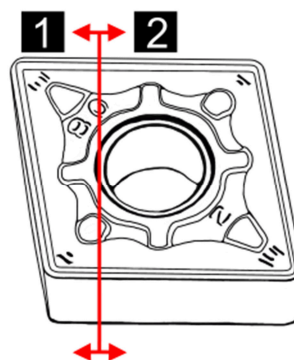


Abbildung 6.22: Schnitfführung an der Wendeschneidplatte

Zur Ermöglichung einer Auswertung mittels Lichtmikroskopie war der Teil 1 warm einzubetten. Die hierzu relevanten Einstellungen an der Einbettmaschine sind in der Tabelle 6.16 wiedergegeben. Als Hilfsmittel diente AntiStick von Strues, welches ein leichtes Lösen der Probe aus der Form sicherstellte.

Tabelle 6.16: Parameter an der Warmeinbettmaschine

Einbettmittel	V [ml]	Ø [mm]	t [min]	Heizen		Kühlen
				T [°C]	p [bar]	t [min]
PolyFast	15	25	3,5	180	325	1,5

Der erhaltene und entgratete Probenkörper durchlief verschiedene Schleif- und anschließend Polierschritte. Die Tabelle 6.17 gibt die einzelnen Stufen der Präparation und die dazugehörigen Parameter an der Schleifmaschine an, welche bis zu sechs Proben mit einem Durchgang abarbeitete. [71]

Tabelle 6.17: Schleifschritte der Probenaufbereitung [71]

Schritt	Scheibe	Körnung	H <sub>2</sub> O	Kraft [N]	t [min]	n-Scheibe [1/min]	n-Probenhalter [1/min]	Drehsinn
1	Galaxy Rot	120	An	40	5	250	150	Gleichlauf
2	Galaxy Grün	320	An	30	3	250	150	Gleichlauf
3	Galaxy Blau	600	An	20	3	250	150	Gleichlauf
4	Galaxy Gelb	1200	An	10	3	250	150	Gegenlauf

Im Anschluss an das Schleifen folgte das Polieren. Die Tabelle 6.18 und die Tabelle 6.19 erläutern die beiden Polierschritte nach dem Schleifen der Proben und die notwendigen Variablen an der Maschine.

Tabelle 6.18: Polierschritte der Probenaufbereitung, Teil 1 [71]

Schritt	Scheibe	Suspension	Dosierung Suspension	Schmiermittel	Dosierung Schmiermittel
5	MD-Largo	DP-Suspension 1 µm	3/2	Blau	5/3
6	MD-Largo	DP-Suspension 1 µm	3/2	Blau	5/3

Tabelle 6.19: Polierschritte der Probenaufbereitung, Teil 2 [71]

Schritt	Kraft [N]	t [min]	n-Scheibe [1/min]	n-Probenhalter [1/min]	Drehsinn	Kühlstufe
5	10	5	300	150	Gleichlauf	2
6	5	5	300	150	Gleichlauf	2

Die Abbildung 6.23 zeigt die benutzten Galaxy-Schleifscheiben und die Polierscheibe MD-Largo aufgereiht.

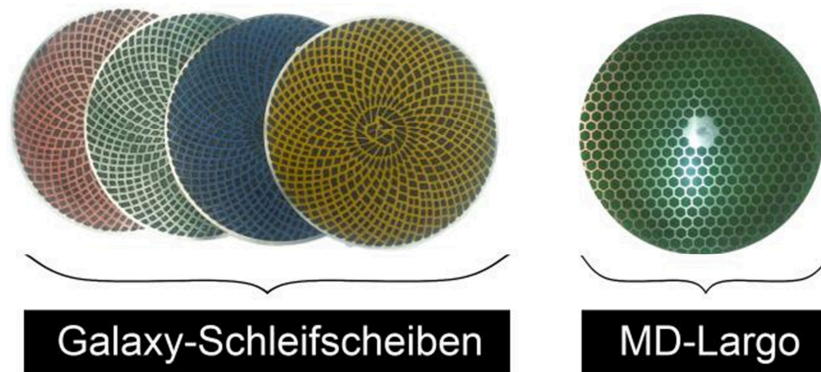


Abbildung 6.23: Galaxy-Schleifscheiben und Polierscheibe MD-Largo [71]

Den beiden Polierschritten schloss sich ein Ätz-Polierschritt mit Eposal, einer Feinstpoliersuspension, zur verbesserten Kontrastierung an. Die gewählten Einstellungen an der Poliermaschine sind in der Tabelle 6.20 aufgezählt. [71]

Tabelle 6.20: Ätz-Polierschritt der Probenaufbereitung [71]

Schritt	Kraft [N]	t [min]	Scheibe	Eposal 0,6 $\mu\text{m}$	n-Scheibe [1/min]	n-Probenhalter [1/min]	Drehsinn	Kühlstufe
7	10	0,75	MD-Chem	manuell	300	150	Gleichlauf	4

Die Abbildung 6.24 zeigt die erhaltenen warmeingebetteten Probenkörper aller Versuche.



Abbildung 6.24: Fertige Probenkörper für die Lichtmikroskopie

## 7 Resultate der chemischen Entschichtung

Die folgenden Abschnitte offenbaren einige ausgewählte Beispiele an entschlachteten Probenkörpern im Vergleich zu den Ausgangsproben, eine Erklärung der Bestimmung des Entschichtungsgrades und die Co-Analyseergebnisse der Entschichtungslösung.

### 7.1 Optischer Vergleich

In den nachstehenden Unterkapiteln folgt eine Gegenüberstellung der Ausgangsproben mit ausgewählten, gemäß der Entschichtungsversuche erhaltenen Proben. Die angewandten Parameter sind im Anhang (Kapitel 15.2) beschrieben.

#### 7.1.1 TiAlN

Die Abbildung 7.1 zeigt jeweils die ursprüngliche Probe (rechts) und das erhaltene Entschichtungsresultat (links). Das Ergebnis 13-1 weist noch kleinere Schichtrückstände an der Probenoberfläche auf. Die beiden weiteren, 17-1 und 18-1, sind vollständig entschlachtet. Im Vergleich zu den anderen beiden Probenkörpern hat 17-1 eine aufgeraute und matte Oberfläche.

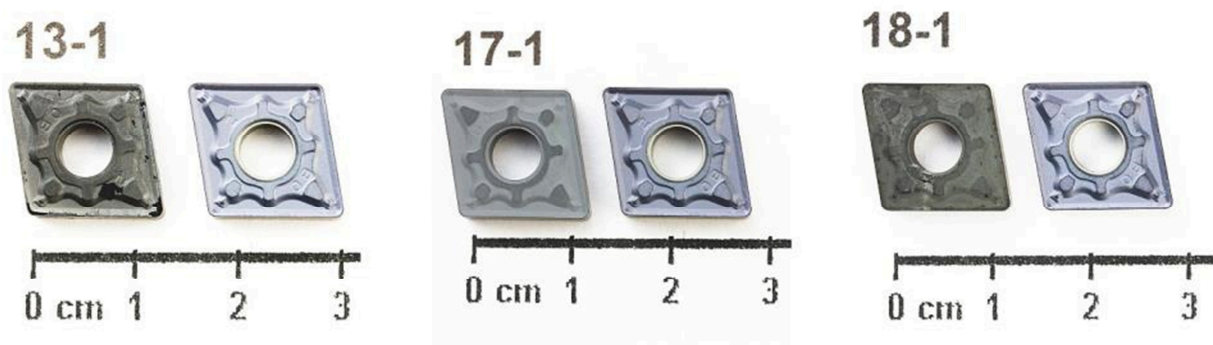


Abbildung 7.1: Fotografien entschlachteter Proben vom Typ 1 im Vergleich zur Ausgangsprobe

#### 7.1.2 TiAlTaN

In Abbildung 7.2 findet sich eine Gegenüberstellungen der Ausgangsproben (rechts) mit den Entschichtungsergebnissen (links). Die erhaltenen Oberflächen der jeweiligen Versuche lassen Ähnlichkeiten zu den Resultaten aus dem vorangegangenen Kapitel 7.1.1 erkennen mit dem Unterschied, dass auch 13-2 vollständig frei von Beschichtungsmaterial ist. Wie bei 17-1 besitzt 17-2 ebenfalls eine mattere Oberfläche als die anderen beiden Probenkörper 13-2 und 18-2.

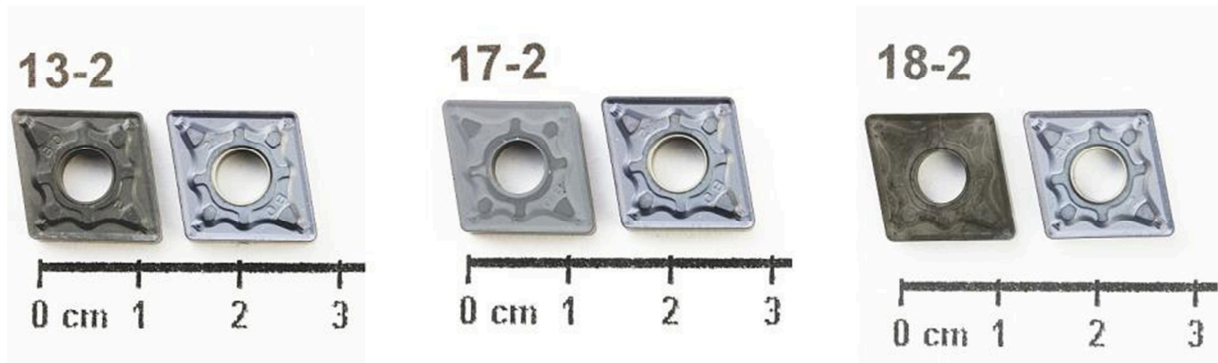


Abbildung 7.2: Darstellungen entschichteter Proben vom Typ 2 im Vergleich zur Ausgangsprobe

### 7.1.3 TiB<sub>2</sub>

Die Abbildung 7.3 veranschaulicht ausgewählte Ergebnisse der Entschichtungsversuche (links) im Vergleich zu den Ursprungsproben (rechts). Alle Wendeschneidplatten haben eine komplett von der Beschichtung befreite Oberfläche. Bei 17-3 und 18-3 hatten noch geringe Schichtreste an der Stelle der Aufhängung mit der Teflonschnur während des Experimentes an.

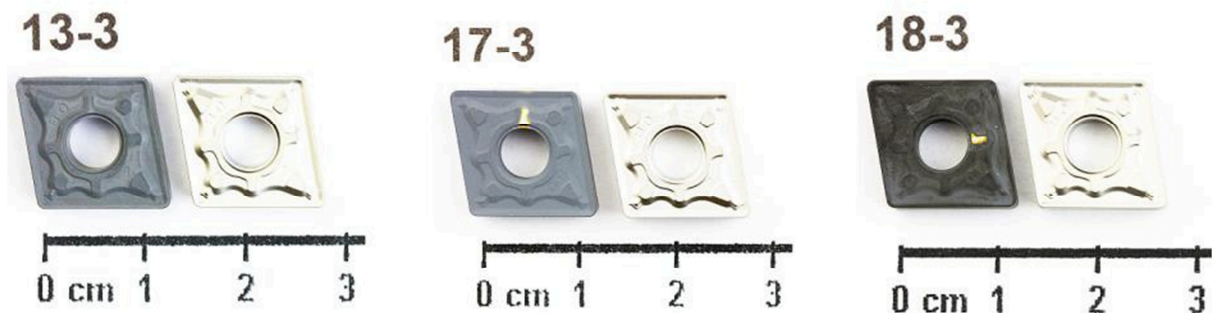


Abbildung 7.3: Fotografien entschichteter Proben vom Typ 3 im Vergleich zur Ausgangsprobe

### 7.1.4 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Die Abbildung 7.4 gibt eine Auswahl an Entschichtungsbeispielen (links) neben den Ausgangsproben (rechts) wieder. Die Wendeschneidplatte aus dem Versuch 13-4 hat eine gleichmäßige Verteilung der anhaftenden Schichtreste auf dem Substrat. Im Gegensatz dazu sind die Körper 17-4 und 18-4 vollständig entschichtet. Lediglich bei 17-4 zeigen Schichtanhaftungen die Stelle der Befestigung der Wendeschneidplatte mit der Teflonschnur im Verlauf des Experimentes.

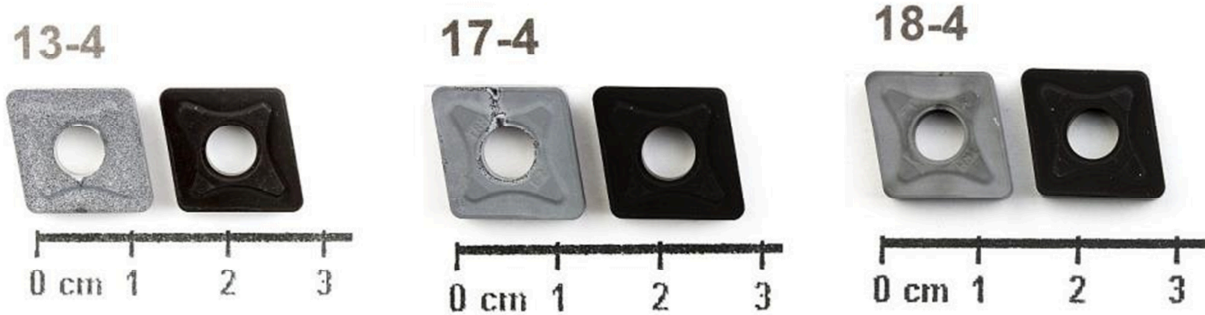


Abbildung 7.4: Darstellungen entschichteter Proben vom Typ 4 im Vergleich zur Ausgangsprobe

## 7.2 Metallografie

So wie in Kapitel 7.1 liegen in dieser Gegenüberstellung diverse exemplarische lichtmikroskopische Aufnahmen von den Resultaten der Experimente vor. Die ausgewählten Versuche sind ident mit dem vorausgehenden Kapitel.

Außerdem findet sich eine Erklärung der metallografischen Auswertungsmethode und Vorstellung der gewonnenen Resultate.

### 7.2.1 TiAlN

Im Schliff bestätigten sich die gewonnenen Eindrücke aus der optischen Beurteilung der Probenkörper. 13-1 weist Beschichtungsrückstände auf, welche in der Abbildung 7.5 mit roten Pfeilen gekennzeichnet sind. Die matte und raue Oberfläche bei 17-1 äußert sich als Substratangriff an der Grenzfläche. 18-1 ist entschichtet und hat keinen Angriff des Substrates zu verzeichnen.



Abbildung 7.5: Lichtmikroskopaufnahmen von ausgesuchten Schliffen der mit TiAlN beschichteten Wendeschneidplatten

## 7.2.2 TiAlTaN

Die Proben in Abbildung 7.6 lassen den Entschichtungserfolg erkennen. Es befindet sich keine Beschichtung auf dem Substrat. Im Vergleich untereinander hat die Probe 17-2 einen verstärkten Substratangriff zu verzeichnen.



Abbildung 7.6: Lichtmikroskopaufnahme von ausgesuchten Schliffen der mit TiAlTaN beschichteten Wendschneidplatten

## 7.2.3 TiB<sub>2</sub>

Die in Abbildung 7.7 vorgestellten Lichtmikroskopaufnahmen der mit TiB<sub>2</sub> beschichteten Wendschneidplatten sind nach den Versuchen alle vollständig entschichtet. 17-3 hat eine raue Oberfläche, besonders gut im Vergleich mit 13-3 und 18-3 ersichtlich und einen dementsprechendem Substratangriff.



Abbildung 7.7: Lichtmikroskopaufnahme von ausgesuchten Schliffen der mit TiB<sub>2</sub> beschichteten Wendschneidplatten

## 7.2.4 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Die Abbildung 7.8 gibt Resultate der Entschichtung des Probenotyps-Nr. 4 wieder. 13-4 zeigt einen grauen Schichtrest auf dem Substrat, der sich deutlich von dem schwarzen Einbettmittel abhebt. 17-4 verdeutlicht, wie auch bei den korrespondierenden Versuchen 17-1, 17-2 und 17-3 der voranstehenden Kapitel, den starken Angriff der Substratgrenzfläche bei den verwendeten Parametern. 18-4 ist wie 17-4 völlig frei von Beschichtungsmaterial.



Abbildung 7.8: Lichtmikroskopaufnahme von ausgesuchten Schliffen der mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$  beschichteten Wendschneidplatten

## 7.2.5 Metallografische Auswertung und Bewertung des Entschichtungserfolges

Die unter Kapitel 6.7 beschriebene Probenpräparation für das Lichtmikroskop dient zur Auswertung des Entschichtungsergebnisses. Es folgt eine Beschreibung der Beurteilungsmethodik.

Zu Beginn gab es Überlegungen, wie ein denkbarer Auswertungsvorgang aussehen könnte. Ideen, wie die Messung der gelösten Schichtbestandteile in der Entschichtungsflüssigkeit, waren zu verwerfen, da nicht immer eine vollständige Auflösung des Beschichtungsmateriales zu erzielen ist (siehe Kapitel 6.6.2.3). Andere Vorstellungen, wie die Bewertung der Schichtdickenabnahme, führten ebenfalls nicht zum Erfolg. Bei Betrachtung von Kapitel 6.6.2 fällt auf, dass der Schichtablösungsmechanismus nicht im Einklang mit dieser Auffassung steht.

Als zielführende, wenngleich manuell aufwendige Verfahrensweise diente das Vermessen und Aufsummieren der verbliebenen Schichtrestlänge auf dem Substrat. Diese ließ eine Bewertung im Verhältnis zum Umfang der geschnittenen und eingebetteten Wendschneidplatte zu. Diese Vorgangsweise eignete sich sowohl für PVD- als auch für CVD-beschichtete Wendschneidplatten. Die Abbildung 7.9 verdeutlicht die Verfahrensweise anhand eines Ausschnittes bei der Messung der Schichtrückstände beim Versuch 13-4.



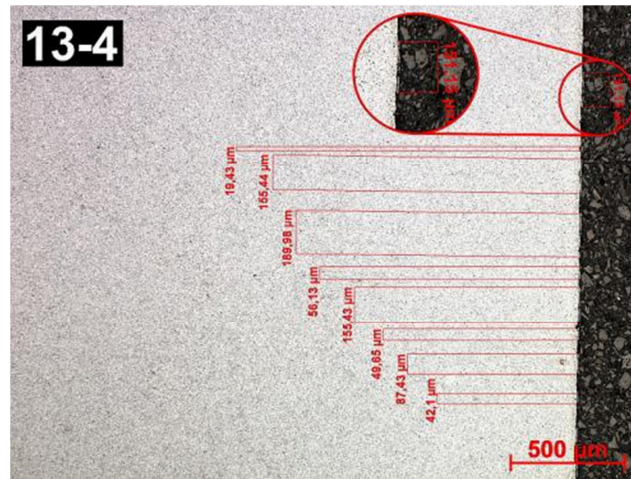


Abbildung 7.9: Auswertungsprinzip des Entschichtungserfolges

Die Tabelle 7.1 beschreibt den prozentualen Schichtanteil je Versuch und Wendeschneidplattentyp. Beim Wendeschneidplattentyp 4 findet sich eine Unterteilung des Entschichtungsresultates in Schichtreste der Verschleißschicht (VS) und der Grundsicht (GS). Für die Auswertung mit Modde 7<sup>®</sup> (Kapitel 8) diente der Anteil der beseitigten bzw. abgetragenen Schicht als Maßzahl für den Entschichtungserfolg. So bedeuten 25 % Schichtanteil eine Entschichtung von 75 %. Die Werte in der Tabelle 7.1 sind auf 5 % gerundet, da für die Auswertung nur eine Beurteilung des Trends der Entschichtung nötig ist. Das durch Messfehler und Schnittführung bei der Probenpräparation beeinflusste Ergebnis schließt eine genauere Angabe aus.

Tabelle 7.1: Schichtanteile nach den einzelnen Versuchen

Versuchs-Nr.	Schichtanteil [%]					
	Typ 1	Typ 2	Typ 3	Typ 4 (VS)	Typ 4 (VS + GS)	
1	0	0	0	0	15	
2	30	30	0	100	100	
3	0	0	0	0	0	
4	0	0	0	0	0	
5	0	0	0	0	0	
6	0	0	0	0	0	
7	30	25	0	25	100	
8	0	0	0	0	0	
9	0	0	0	0	0	
10	0	0	0	0	55	
11	0	0	0	100	100	
12	0	0	0	0	0	
13	0	0	0	0	45	
14	0	0	0	0	20	
15	0	0	0	0	0	
16	0	0	0	0	0	
17	0	0	0	0	0	
18	0	0	0	0	0	
19	0	0	0	0	0	

### 7.3 Bewertung des Substrat-Angriffes durch Analyse der Entschichtungslösung

Das Substrat soll durch die Entschichtungslösung möglichst unbeeinflusst verbleiben. Folglich gilt es dessen ursprüngliche Zusammensetzung nicht zu verändern und gleichzeitig selektiv die Schicht zu entfernen. Dadurch reduziert sich die Zugabe an Co und Mischkarbiden bei einer erneuten Sinterung unter Verwendung des recycelten Materials und in weiterer Folge kommt es zu einer Kostenminimierung. Zusätzlich verringern sich die Kosten für die Wiedergewinnung von Elementen aus der Entschichtungslösung. Die Abbildung 7.10 zeigt eine Ausgangsprobe des Typs 4 mit der Elementverteilung im Substrat. Deutlich ist die Schichtabfolge erkennbar sowie die Verringerung des Mischkarbidanteils in der Randzone gemäß Spezifikation (siehe Kapitel 6.1).

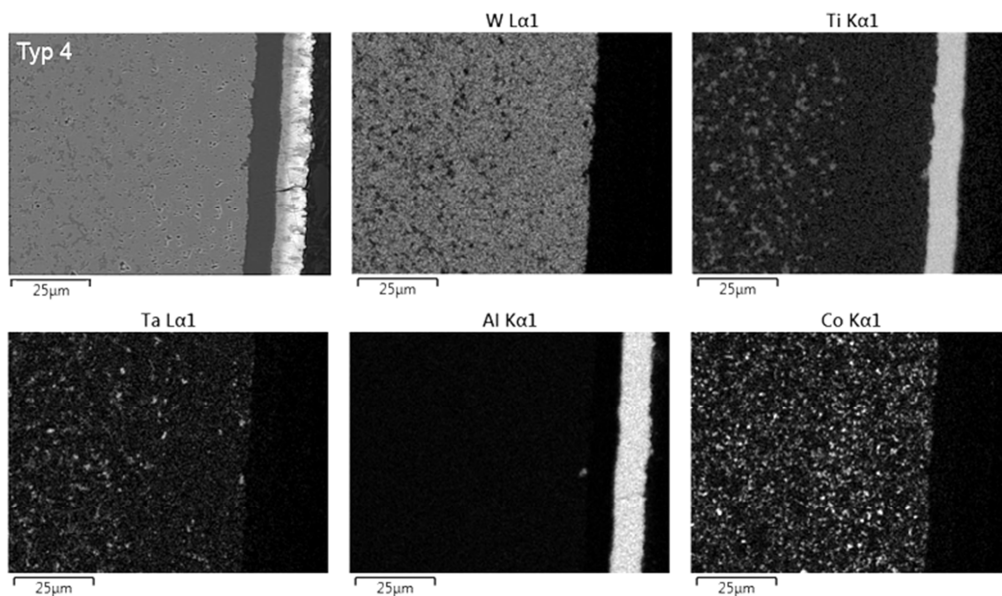


Abbildung 7.10: Elementverteilung der Ausgangsprobe-Nr. 4

Die Abbildung 7.11 stellt eine entschichtete Probe des Versuches 12-4 dar. Im Vergleich zur Ausgangsprobe in der Abbildung 7.10 fällt vor allem der reduzierte Co-Gehalt in der Randzone auf. Daraus resultiert, dass die Entschichtungslösung bevorzugt den Co-Binder aus dem Substrat laugt. Die Analyse des Co-Gehaltes als Faktor zur Bestimmung des Substrat-Angriffes war somit zweckmäßig.

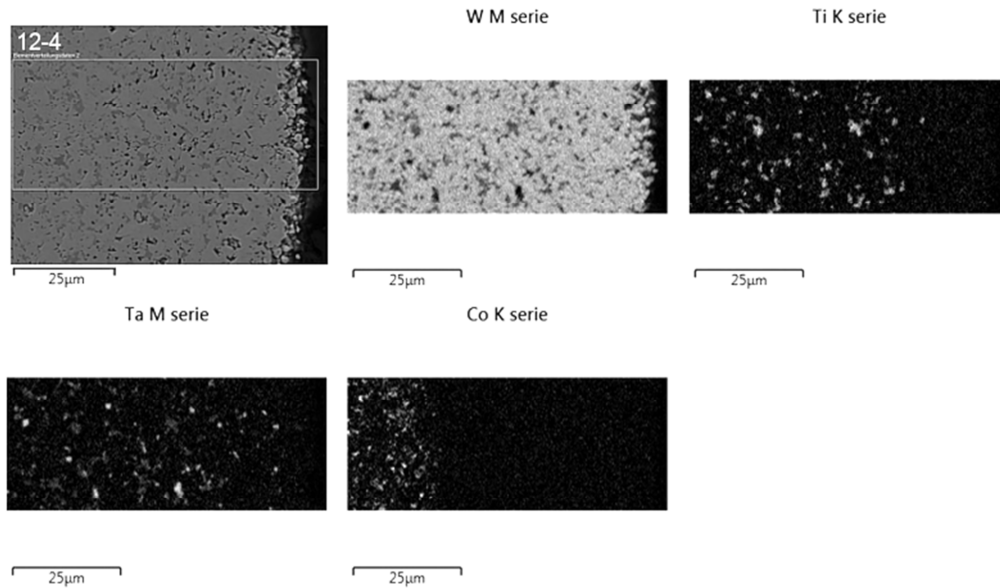


Abbildung 7.11: Elementverteilung einer entschichteten Probe, Versuch 12-4

Der Co-Gehalt wurde in einer Lösung von 50 ml mittels ICP-Verfahren (Inductively Coupled Plasma) am Lehrstuhl für Abfallverwertungstechnik und Abfallwirtschaft der Montanuniversität Leoben ermittelt. Die Messung basierte auf der ÖNORM EN ISO 17294-2. Je nach Co-Gehalt in der Lösung schwankte die Bestimmungsgrenze zwischen 1,0 und 5,0 µg/l. Die erhaltenen Ergebnisse sind in der Tabelle 7.2 niedergeschrieben.

Tabelle 7.2: Co-Analyse der Entschichtungslösung

Versuchs-Nr.	Co [mg/l]			
	Typ 1	Typ 2	Typ 3	Typ 4
1	13,60	26,10	49,70	40,70
2	0,63	1,29	2,89	0,70
3	25,60	5,83	85,00	36,60
4	8,48	25,20	36,60	35,90
5	5,84	6,23	25,70	35,20
6	24,80	9,51	21,50	31,40
7	2,27	2,08	2,89	1,21
8	17,30	33,10	420,00	68,90
9	5,69	40,40	33,40	41,30
10	3,86	4,31	30,10	6,70
11	63,60	42,00	430,00	21,00
12	570,00	599,00	630,00	220,00
13	1,71	2,88	6,77	4,84
14	1,57	2,60	7,83	9,78
15	300,00	480,00	550,00	260,00
16	6,92	6,94	14,60	15,60
17	320,00	540,00	590,00	360,00
18	41,50	8,71	71,10	31,60
19	16,60	14,40	60,00	35,50

## 8 Auswertung mit Modde 7<sup>®</sup>

Modde 7<sup>®</sup> bezeichnet eine Computer-Software der Umetrics AB für die Erstellung und Analyse von statistischen Versuchsplänen. Im Anhang unter Kapitel 15.3 folgt eine Einführung in die Grundlagen der statistischen Versuchsauswertung mit Modde 7<sup>®</sup> und Präsentation derselben ohne ins Detail zu gehen.

Die „Summary of Fit-Plots“ im Anhang, Kapitel 15.4, zeigen ein Wiederholbarkeits-Maß von 1, weil die Ergebnisse der Zentrumsversuche (siehe Tabelle 6.8 und Tabelle 7.1) exakt dieselben sind. Daher ist die Modellgültigkeit nicht vorhanden, bzw. negativ, jedoch hat diese keinen nachteiligen Effekt auf das Modell.

Eine weitere Möglichkeit zur Beurteilung der Modellqualität stellen die „Observed vs. Predicted-Plots“ (dt. beobachtete gegen vorhergesagte Werte) dar. Diese Art von Diagrammen vergleicht die gemessenen und die gemäß Modell erhaltenen Werte. Bei exakter Übereinstimmung liegen die Werte auf einer Geraden. Weichen einzelne Datenpunkte stärker ab, ist zu kontrollieren, ob der Versuch richtig ist bzw. ob das Modell auch ohne diesen Versuch ähnliche Koeffizienten aufweist. Im Anhang unter Kapitel 15.6 und 15.7 sind für alle erhaltenen Modelle diese Diagramme angeführt.

### 8.1 Entschichtungsergebnis

Die nachgereihten Absätze erklären die Resultate der Auswertung von Entschichtungs-Ergebnissen für die untersuchten Wendeschneidplatten.

#### 8.1.1 TiAIN

Die Abbildung 8.1 veranschaulicht die Grenzen für das Erreichen verschiedener Entschichtungsgrade beim Probenotyp 1. Zwei variable Faktoren haben Einfluss auf den zu erreichenden Beizgrad: Temperatur und Zeit, wobei sich eine Erhöhung der Temperatur etwas stärker auswirkt. Der dritte variable Faktor, der Zitronensäuregehalt, hat keine Auswirkung auf das Ergebnis im untersuchten Stoffmengenkonzentrationsbereich.

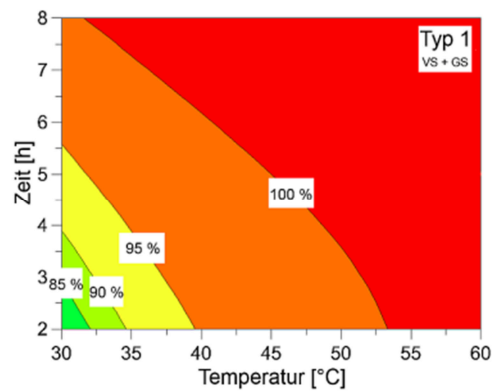


Abbildung 8.1: Konturen-Diagramm der Entschichtung für die Wendeschneidplatten-Nr. 1

### 8.1.2 TiAlTaN

Das Ergebnis für die Entschichtung des Proben-Typs-Nr. 2 ähnelt dem vorangegangenen. Die Zeit und die Temperatur wirken sich gleich auf das Entschichtungsergebnis aus, keinen Einfluss hat die Zitronensäurekonzentration. Die Abbildung 8.2 visualisiert die genannten Zusammenhänge.

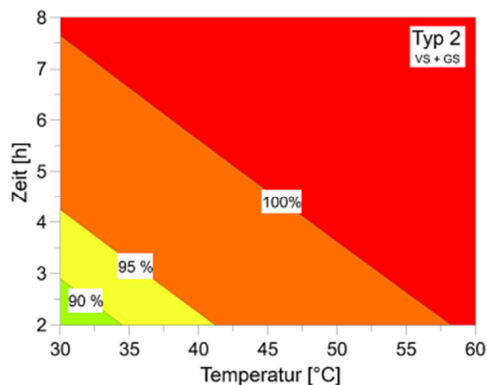


Abbildung 8.2: Konturen-Diagramm der Entschichtung für die Wendeschneidplatten-Nr. 2

### 8.1.3 TiB<sub>2</sub>

Alle untersuchten Kombinationen aus Zeit, Temperatur und Zitronensäure ergeben eine vollständige Schichtentfernung für den Typ-Nr. 3. Somit ist für jegliche untersuchte Kombination eine ganzheitliche Entschichtung gewährleistet.

### 8.1.4 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Die Auswertung für die Entschichtung der Wendeschneidplatte 4 ist in zwei Untergruppen unterteilt: Einerseits die Ablösung der gesamten Beschichtung, andererseits jene der Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Verschleißschicht. In der Abbildung 8.3 lassen sich die Einflüsse auf die Entfernbarkeit der kompletten Schicht erkennen. Mit zunehmender Stoffmengenkonzentration an Zitronensäure

verschieben sich die Grenzen der vollständigen Entschichtung ein wenig in Richtung längerer Zeiten und höheren Temperaturen.

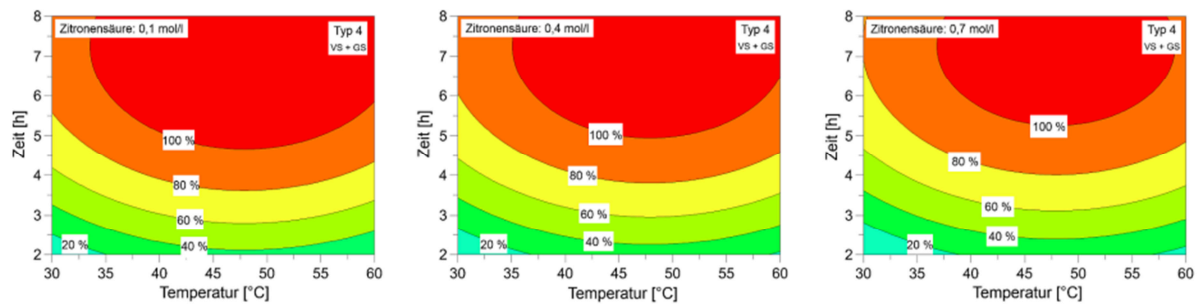


Abbildung 8.3: Konturen-Diagramm der Entschichtung für die Wendeschneidplatten-Nr. 4 (VS + GS)

Für die Entfernbareit der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht haben der Zitronensäuregehalt und die Zeitdauer Bedeutung. Niedrigere Stoffmengenkonzentrationen an Zitronensäure führen zu einer Verkürzung der nötigen Entschichtungszeit (Abbildung 8.4). Die gewählte Temperatur hat keine Auswirkung auf das Konturen-Diagramm.

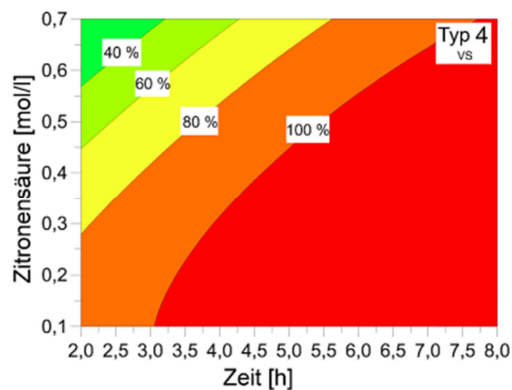


Abbildung 8.4: Konturen-Diagramm der Entschichtung für die Wendeschneidplatten-Nr. 4 (VS)

## 8.2 Lösung des Co-Binders aus dem Substrat

Dieser Abschnitt behandelt die Resultate der Co-Laugungsmodelle aus dem Substrat, welche in Form von Diagrammen dargestellt sind.

### 8.2.1 TiAlN

Die Abbildung 6.8 zeigt die Konturen-Diagramme für die Co-Laugung aus dem Hartmetallsubstrat des Wendeschneidplattentyp 1. Bei hohen Temperaturen und langen Zeitspannen steigt der Co-Gehalt in der Lösung, ebenfalls beeinflusst der Zitronensäuregehalt das Versuchsergebnis. Generell löst sich über einen weiten Bereich an Parametereinstellungen weniger als 100 mg/l Co.

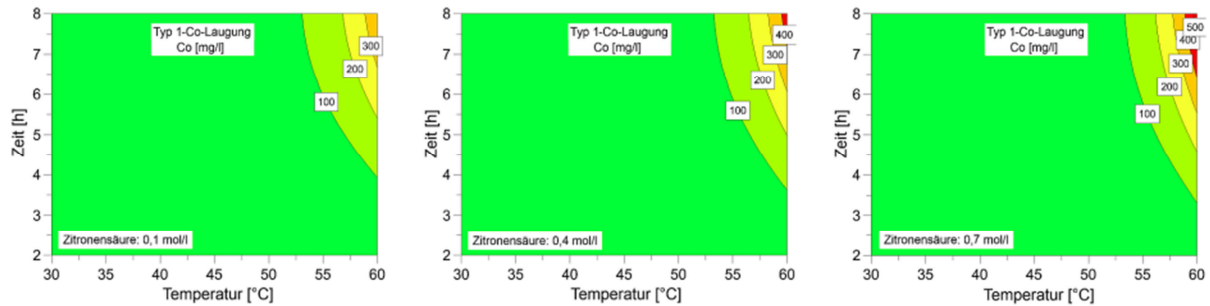


Abbildung 8.5: Konturen-Diagramm der Co-Laugung aus dem Substrat für den Typ-Nr. 1

## 8.2.2 TiAlTaN

Das Diagramm in der Abbildung 8.6 ähnelt dem vorangestellten Abschnitt, jedoch findet sich keine nachweisbare Auswirkung des Zitronensäuregehaltes an der Co-Laugung. Ein großer Bereich an Parameterkombinationen ermöglichen Gehalte kleiner als 100 mg/l Co in der Entschichtungslösung.

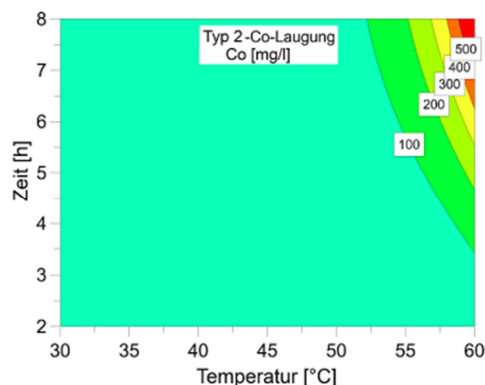


Abbildung 8.6: Konturen-Diagramm der Co-Laugung aus dem Substrat für den Typ-Nr. 2

## 8.2.3 TiB<sub>2</sub>

Die Abbildung 8.7 zeigt das Ergebnis der Auswertung für die Co-Laugung aus dem Substrat während des Entschichtungsvorganges für die Wendeschneidplatte 3. Besonders hohe Temperaturen und lange Beizbehandlungszeiten führen zu größeren Gehalten an Co in der Lösung. Die bisherigen Versuchsergebnisse weisen darauf hin, dass bei diesem Typ mit steigender Konzentration an Zitronensäure die Co-Laugung anfangs zunimmt aber nach Durchlaufen eines Maximums wieder absinkt. Für die Bestätigung dieses Trends und einer Identifizierung des zugrundeliegenden Mechanismus sind jedoch noch detailliertere Untersuchungen notwendig.

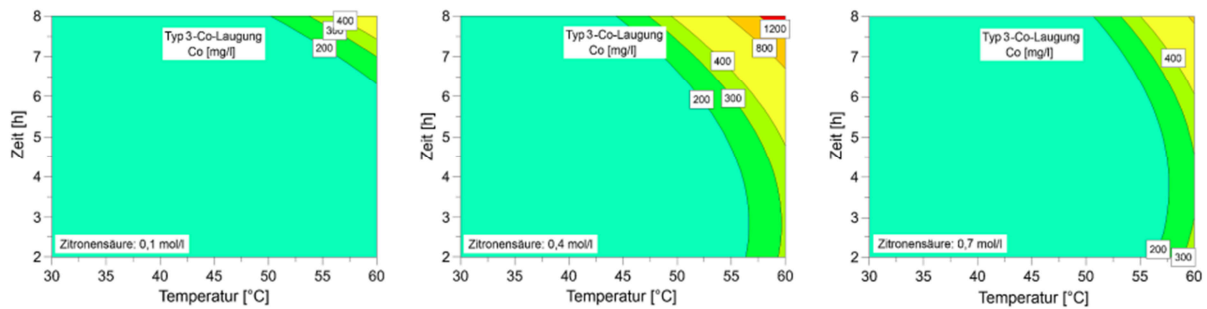


Abbildung 8.7: Konturen-Diagramm der Co-Laugung aus dem Substrat für den Typ-Nr. 3

### 8.2.4 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Die Abbildung 8.8 legt die Zusammenhänge der variablen Parameter und deren Einfluss auf die Co-Laugung offen. Der überwiegende Teil an Kombinationen führt zu einem Gehalt unter 100 mg/l Co in der Lösung. Steigende Temperaturen und Zitronensäuregehalte bei längeren Entschichtungszeiten führen zu einem verstärkten Substratangriff und ähneln damit den vorangegangenen Konturen-Diagrammen.

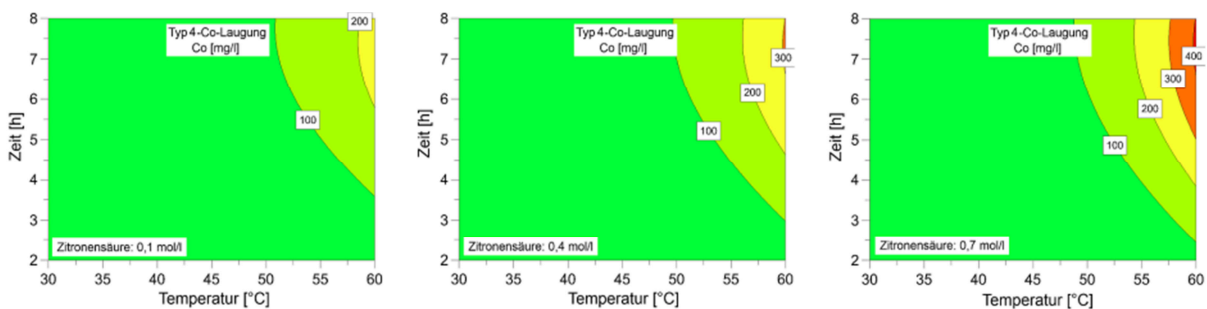


Abbildung 8.8: Konturen-Diagramm der Co-Laugung aus dem Substrat für den Typ-Nr. 4

## 8.3 Wahl der Parameter für eine vollständige Schichtablösung

Basis für die Auswahl geeigneter Betriebsbedingungen für eine vollständige Entschichtung aller vier untersuchten Wendeschneidplatten sind die beiden Diagramme in der Abbildung 8.9. Das linke Diagramm zeigt eine Zusammenstellung der Schichtablösung auf Grundlage der Schaubilder in Kapitel 8.1 und das rechte die Zusammenfassung der Co-Laugung auf Basis des Kapitels 8.2. Bei den einzelnen Schaubildern zur Erstellung der Abbildung 8.9, bei welchen die Stoffmengenkonzentration der Zitronensäure einen Einfluss hat, fällt die Wahl auf 0,1 mol/l. Der Kreis in den Diagrammen markiert den gewählten Betriebspunkt.



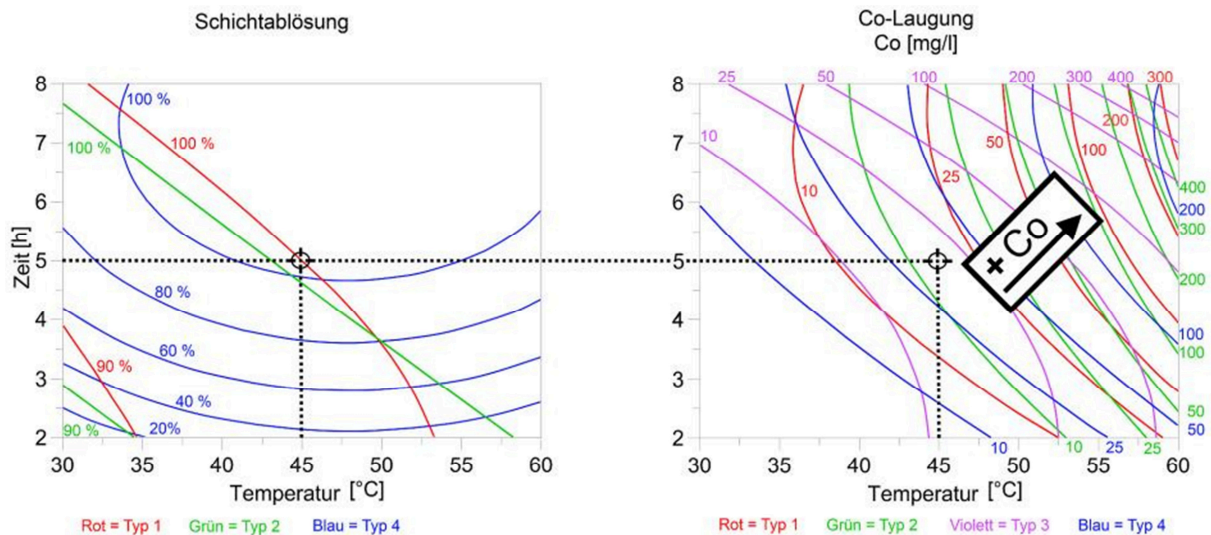


Abbildung 8.9: Auswahl eines Betriebspunktes für die kombinierte Entschichtung der vier untersuchten Wendschneidplatten

Wie in Kapitel 8.1 dargelegt, hat die Zitronensäure keinen Einfluss bzw. höhere Gehalte eine tendenziell leicht negative Wirkung auf das Entschichtungsergebnis. Daher reichen im untersuchten Bereich 0,1 mol/l Zitronensäure für eine völlige Schichtablösung aus. Die Wahl der Temperatur und Zeit orientiert sich am denkbar untersten Bereich, bei welcher gerade noch eine komplette Entfernung der Schicht möglich ist, da mit steigender Temperatur und Zeit die Co-Laugung aus dem Substrat zunimmt. Dasselbe gilt für höhere Stoffmengenkonzentrationen an Zitronensäure, welche die Wahl von 0,1 mol/l stützt. Bei der Wahl von 5 h Entschichtungszeit (laut Abbildung 8.9) und 45 °C sind die genannten Kriterien erfüllt. Die Tabelle 7.1 zeigt, dass bei Versuch 6 mit den genannten Parametern, für jede der untersuchten Wendschneidplatten eine komplette Entschichtung zu Stande kam. Die Tabelle 8.1 zeigt die gewählten Parameter auf.

Tabelle 8.1: Gewählte Parameter für eine vollständige Entschichtung der vier untersuchten Wendschneidplatten

	T [°C]	t [h]	Zitronensäure [mol/l]	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> [mol/l]	NH <sub>4</sub> OH [mol/l]	Fest-/Flüssigverhältnis [ml/WS]
Betriebspunkt	45	5	0,1	4,7	3,0	100

So wie ebenfalls in der Abbildung 8.9 zu sehen ist, handelt es sich beim „Betriebspunkt“ um einen Bereich, in welchen die genannten Kriterien erfüllt sind. Bei höheren Temperaturen sinkt die nötige Zeit für die Entschichtung. Je nach Wunsch gestattet eine Variation der Parameter eine Anpassung an die betrieblichen Bedingungen.

## 9 Diskussion der Ergebnisse

Der verfasste Versuchsplan und die fünf Zentrumsversuche ermöglichten die Erstellung empirischer Gleichungen für die Entschichtung der vier Wendeschneidplattentypen und deren Substratangriff durch die Lösung. Alle erhaltenen Modelle weisen eine gute Qualität auf, was die dafür beschriebenen statistischen Kennwerte betrifft (Kapitel 15.3.2, 15.4 und 15.5). Die Konturendiagramme spiegeln auf Grundlage der empirischen Modelle die Resultate in den Kapiteln 8.1 und 8.2 wider. Für den untersuchten Bereich der Parameter ist somit eine sichere Prognose für eine vollständige oder teilweise Entschichtung realisierbar sowie der dadurch bedingte Substratangriff.

Bekanntermaßen erfolgte eine Eingrenzung der Versuchsparameter (Kapitel 6.4) auf drei variable und drei konstante. Für die untersuchten Variablen ist eine genaue Definition des optimalen Bereiches für eine Entschichtung der vier Wendeschneidplattentypen realisierbar. Jedoch liegt eine der Größen am unteren Ende des Versuchsbereiches. Weitere Schritte in einer bestmöglichen Verwendung der Lösung sind die Untersuchung der verbliebenen, konstant gehaltenen Faktoren, der gleichzeitigen Entschichtung verschiedener Typen und dessen Auswirkung, sowie eine Analyse der gasförmigen Reaktionsprodukte. Auch Überlegungen zur Lösungsaufbereitung, also zur Co-Rückgewinnung, zur Abtrennung der festen Rückstände und eine Wirtschaftlichkeitsanalyse stehen noch aus.

Im Rahmen der Untersuchungen gelang auch ein Einblick in die Entschichtungsreaktionen. Eine Beschreibung des Mechanismus der Schichtablösung mittels Diffusion durch die Beschichtung und Loslösung vom Substrat befindet sich im Kapitel 6.6.2. Alle erhaltenen Ergebnisse sind eine vielversprechende Basis für einen Vorbehandlungsschritt im Zinkprozess zur Verbesserung des erhaltenen Rezyklates, welches frei von Beschichtungsstoffen ist.

## 10 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Voraussetzung für eine Erhöhung der Qualität des Rezyklates aus dem Zinkprozesses geschaffen. Da diese Verwertungstechnologie die Beschichtungsstoffe auf Hartmetallen nicht wie gewünscht abtrennt, sind entsprechende Vorbehandlungsschritte notwendig. Als direkte Recycling-Methode ermöglicht das Zn-Verfahren lediglich eine Zerkleinerung und erneute Verwendung als Rohstoff für die Produktion. Eingeschleppte Verunreinigungen und die erwähnten Beschichtungsstoffe verbleiben im Rezyklat.

Zur Erfüllung der Zielsetzung erfolgte neben einer Einführung in die Thematik der Hartmetalle, eine intensive Literatur- und Patentrechtsrecherche zum Stand des Hartmetallrecyclings sowie der chemischen Entschichtung von Hartmetallen. Die Auswahl einer geeigneten Lösung zur Entschichtung von vier beispielhaften Hartmetallwendeschnidplatten basiert auf den Ergebnissen der Recherchen. Für eine statistische Auswertung der beeinflussenden Faktoren der Entschichtungsreaktion wurde mit Hilfe der Software Modde 7<sup>®</sup> einen Versuchsplan entwickelt. Dieser bildete die Grundlage für die Erstellung empirischer Modelle zur Selektion und Quantifizierung der Parametereinflüsse auf das Entschichtungsresultat. Eine Randbedingung neben der vollständigen Beschichtungs-entfernung war ein möglichst geringer Substratangriff. Zur Bewertung desselben diente der Co-Gehalt in der Lösung. Ein Elementverteilungsvergleich von Ausgangs- und entschichteter Probe ermittelte diesen als geeignete Größe.

Bezüglich der statistischen Kennwerte zeigten die erhaltenen empirischen Modelle eine gute Qualität. Auf dieser Grundlage gelang die Selektion eines geeigneten Betriebsbereiches zur vollständigen Entschichtung aller vier Wendeschneidplattentypen bei vorzugsweise geringem Substratangriff. Die Tabelle 10.1 zeigt die gewählten Parameter für eine bestmögliche Entschichtung.

Tabelle 10.1: Gewählte Parameter für eine vollständige Entschichtung der vier untersuchten Wendeschneidplatten

	T [°C]	t [h]	Zitronensäure [mol/l]	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> [mol/l]	NH <sub>4</sub> OH [mol/l]	Fest-/Flüssigverhältnis [ml/WS]
Betriebspunkt	45	5	0,1	4,7	3,0	100

Einer der Faktoren (Zitronensäuregehalt) liegt jedoch am unteren Bereich des untersuchten Parameterraumes. Zukünftige Aufgabenstellungen ergeben sich aus der Bewertung einer

weiteren Reduktion des Zitronensäuregehaltes sowie der Optimierung von drei konstant gehaltenen Faktoren. Aufmerksamkeit ist auch der Analyse der entstehenden gasförmigen Reaktionsprodukte, der gleichzeitigen Entschichtung aller vier Typen, der Lösungsaufbereitung und Co-Rückgewinnung sowie einer Wirtschaftlichkeitsanalyse zu schenken.

Neben der eigentlichen Aufgabenstellung konnten auch Erkenntnisse über die Entschichtungsreaktionen gewonnen werden. Alle erhaltenen Resultate stellen eine vielversprechende Basis für einen Vorbehandlungsschritt im Zinkprozess zur Verbesserung des entstehenden Rezyklates, welches frei von Beschichtungsstoffen ist, dar.

## 11 Literatur

- [1] Schedler, W.: Hartmetall für den Praktiker, VDI-Verl., Düsseldorf, 1988.
- [2] Neikov, O. D.: Handbook of non-ferrous metal powders, Elsevier, Oxford, 2009.
- [3] Schubert, W.-D. und E. Lasser: Tungsten, International Tungsten Industry Association, 2009.
- [4] Weil, M. und W. D. Schubert: The Beautiful Colours of Tungsten Oxides, London, 2013.
- [5] Bose, A.: A perspective on the earliest commercial PM metal-ceramic composite, IJPM 47 (2011), 2, 31–49.
- [6] Kieffer, R. und P. Schwarzkopf: Hartstoffe und Hartmetalle, Springer, Wien, 1953.
- [7] Hamid, Z. A., S. F. Moustafa, W. M. Daoush, F. A. Mouez und M. Hassan: Fabrication and Characterization of Tungsten Heavy Alloys Using Chemical Reduction and Mechanical Alloying Methods, OJAppS 3 (2013), 1, 15–27.
- [8] Petersson, A.: Cemented Carbide Sintering, Dissertation, Royal Institute of Technology, Stockholm, 2004.
- [9] Upadhyaya, G. S.: Cemented Tungsten Carbides: Production, Properties and Testing, Noyes Publications, Westwood (USA), 1998.
- [10] Sandvik: Das ist Hartmetall, H-9100-GER, Abgerufen am 08. September 2014, [http://www2.sandvik.com/sandvik/0130/Hi/SE03411.nsf/a0de78d35676d88d412567d900294747/4c7827530abfa4e1c1256b0a0034cc36/\\$FILE/ATTGAHWR/9100%20ger.pdf](http://www2.sandvik.com/sandvik/0130/Hi/SE03411.nsf/a0de78d35676d88d412567d900294747/4c7827530abfa4e1c1256b0a0034cc36/$FILE/ATTGAHWR/9100%20ger.pdf).
- [11] Sandvik: Cemented Carbide (2005), H-9116-ENG, Abgerufen am 08. September 2014, [http://www2.sandvik.com/sandvik/0130/Hi/SE03411.nsf/a0de78d35676d88d412567d900294747/651f6e334db04c46c125707600562c88/\\$FILE/Cemented%20Carbide.pdf](http://www2.sandvik.com/sandvik/0130/Hi/SE03411.nsf/a0de78d35676d88d412567d900294747/651f6e334db04c46c125707600562c88/$FILE/Cemented%20Carbide.pdf).
- [12] Gille, G. und A. Maier: Recycling und Rohstoffe, Band 5, TK-Verlag, Neuruppin, 2012, 542–560.
- [13] Ruthardt, R.: Hartstoffe, Hartstoffschichten, Werkzeuge, Verschleißschutz, Pulvermetallurgie in Wissenschaft und Praxis / Pulvermetallurgie in Wissenschaft und Praxis 13, Werkstoff-Informationsgesellschaft, Frankfurt, 1997.
- [14] Shedd, K.: Tungsten recycling in the United States in 2000 (2011), Abgerufen am 07. Juni 2014, <http://pubs.usgs.gov/circ/circ1196-R/>.
- [15] Kieffer, B. und E. Lassner: Tungsten Recycling in Today's Environment, BHM 139 (1994), 9, 340–345.
- [16] Moor, E.: Process for Separation and Recovery of Hard Constituents from Sintered Hard Metals, GB 582921 (1946).
- [17] Barnard, P., A. Starliper und H. Kenworthy: Reclamation of Refractory Carbides from Carbide Materials, US 3595484 (1969).

- 
- [18] Wanetzky, E., F. Hugo und F. Kuhlmann: Verfahren, Vorrichtung und Regelanordnung zum Aufarbeiten von Hartmetallschrott durch Legieren, DE 3144284 A1 (1983).
- [19] Karhumaa, T. und M. Kurkela: Review of the Hardmetal Recycling Market and the Role of the Zinc Process as a Recycling Option, Proceedings of the 18th International Plansee Seminar (2013), HM13/1–11.
- [20] Upadhyaya, G. S.: Sintering of multiphase metal and ceramic systems, Solid state phenomena 8-9, Sci-Tech Publ., Vaduz, 1990.
- [21] Shwayder, W.: Process for Recovering Refractory Carbide particles from Piesces of Cemented Carbides, US 3635674 (1972).
- [22] Shwayder, W.: Method of disintegrating sintered Hard Carbide Metals, US 3438730 (1969).
- [23] Kopylov, N. und B. Polyakov: Method of disintegrating sintered Hard Metal Carbide Bodies and recovering Hard Metal Carbide Powder, WO 99/07905 (1999).
- [24] Gürmen, S. und B. Friedrich: Recovery of cobalt powder and tungsten carbide from cemented carbide scrap - Part I: Kinetics of cobalt acid leaching, World of Metallurgy - ERZMETALL 57 (2004), 3, 143–147.
- [25] Gürmen, S., S. Stopić und B. Friedrich: Recovery of cobalt powder and tungsten carbide from cemented carbide scrap - Part II: Recovery of submicron cobalt powder from the leach solution, World of Metallurgy - ERZMETALL 57 (2004), 6, 341–346.
- [26] Mac Innis, M. und C. Vanderpool: Process for the Reclamation of uncemented Tungsten Carbide Powders, US 3947555 (1976).
- [27] Edtmaier, C., R. Schiesser, C. Meissl, W. D. Schubert, A. Bock, A. Schoen und B. Zeiler: Selective removal of the cobalt binder in WC/Co based hardmetal scraps by acetic acid leaching, Hydrometallurgy 76 (2005), 1, 63–71.
- [28] Lin, J.-C., J.-Y. Lin und S.-P. Jou: Selective dissolution of the cobalt binder from scraps of cemented tungsten carbide in acids containing additives, Hydrometallurgy 43 (1996), 1–3, 47–61.
- [29] Lin, J. C., J. Y. Lin und S. L. Lee: Process for Recovering Tungsten Carbide from Cemented Tungsten Carbide Scraps by selective Electrolysis, US 5384016 (1995).
- [30] Yang, X., J. Xiong und T. Sumi: Recycling Tungsten Carbide, US 2011/0048968 A1 (2011).
- [31] Mc Kenna, P.: Process for Making Tungsten Monocarbide from Tungsten-Containing Material, US 2529778 (1950).
- [32] Mettler, J.: Direct Production of Tungsten Carbide from Tungstic Oxide, US 2800393 (1957).

- 
- [33] Venkateswaran, S., W. Schubert, B. Lux und M. Ostermann: W-scrap recycling by the melt bath technique, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 14 (1996), 4, 263–270.
- [34] Mac Innis, M., C. Vanderpool und C. Boyer: Process for Recovering Tungsten from Tungsten Carbides containing an Iron Group of Metals, US 3887680 (1975).
- [35] Yamamoto, Y., K. Sasaya, T. Fudo, A. Nakano, S. Yamanaka, T. Iguchi, F. Sato und A. Ikegaya: Method for producing Sodium Tungstate, Method for collecting Tungsten, Apparatus for producing Sodium Tungstate, and Method for producing Sodium Tungstate Aqueous Solution, US 8632747 B2 (2014).
- [36] Douglas, A., K. Reilly und J. Landmesser: Controllable Nitrate Fusion, US 4603043 (1986).
- [37] Lohse, M.: Sodium Tungstate Preparation Process, US 5993756 (1999).
- [38] Manninen, H., D. Totolidis, E. Diderrich, A. Magnee und P. Boisot: Preparation and Characterization of Cemented Carbide Parts from Reclaimed Powders, *Proceedings of the 12th International Plansee Seminar* (1989), 2, 389–400.
- [39] Faga, M. G., R. Mattioda und L. Settineri: Microstructural and mechanical characteristics of recycled hard metals for cutting tools, *CIRP Annals - Manufacturing Technology* 59 (2010), 1, 133–136.
- [40] Brookes, Kenneth J A: Hardmetals recycling and the environment, *Metal Powder Report* 69 (2014), 5, 24–30.
- [41] Müller, K. P.: *Praktische Oberflächentechnik, JOT-Oberflächentechnik*, Vieweg, Braunschweig, Wiesbaden, 1996.
- [42] Mertz, K. und H. A. Jehn: *Praxishandbuch moderne Beschichtungen*, Hanser, München, 2001.
- [43] Jang, D. H., J. Chun und J. G. Kim: The deposition rate and properties of the deposit in plasma enhanced chemical vapor deposition of TiN, *J. Vac. Sci. Technol. A* 7 (1989), 1, 31–35.
- [44] Bach, F. W., A. Laarmann und T. Wenz: *Modern Surface Technology*, Wiley-VCH, Weinheim, 2006.
- [45] Deutsche Gesellschaft für Metallkunde: *Grundlagen und Praxis der Haftung beim Beschichten und Verbinden*, Deutsche Gesellschaft für Metallkunde, Oberursel, Deutschland, 1978.
- [46] Mertz, K. W.: *Praxishandbuch moderne Beschichtungen*, Hanser, München-Wien, 2001.
- [47] Movchan, B. A. und A. V. Demchishin: Study of the Structure and Properties of Thick Vacuum Condensates of Nickel, Titanium, Tungsten, Aluminum Oxide and Zirconium Dioxide, *Fiz. Met. Metalloved* 28 (1969), 653–660.

- 
- [48] Fahlteich, J.: Transparente Hochbarriereschichten auf flexiblen Substraten, Dissertation, Universität Chemnitz, 2010.
- [49] Thornton, J. A.: Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings, *Journal of Vacuum Science and Technology* 11 (1974), 4, 666–670.
- [50] Messier, R., A. P. Giri und R. A. Roy: Revised Structure Zone Model for Thin Film Physical Structure, *Journal of Vacuum Science and Technology A* 2 (1984), 500–503.
- [51] Bolívar Osorio, F. J.: Evaluación del comportamiento a elevadas temperaturas de recubrimientos de Al, Si y de Al modificado con Si y Hf depositados mediante CVD-FBR sobre aceros ferrítico-martensíticos (9–12% Cr), Dissertation, Universidad Complutense de Madrid, 2007.
- [52] Kieffer, R. und F. Benesovsky: *Hartstoffe*, Springer, Wien, 1963.
- [53] Olm, M., G. Böhm und B. Steinecke: Verfahren zum Ablösen von Titanitridschichten, DD 228977 A3 (1985).
- [54] Thöne, C.-S.: Verfahren zum naßchemischen Entfernen von Hartstoffschichten auf Werkzeugoberflächen, DE 4110595 C1 (1992).
- [55] Lohmann, J.: Verfahren zum Entschichten von Gegenständen mit einer Hartstoffbeschichtung sowie eine Lösung zur Durchführung des Verfahrens, DE 4101843 C1 (1992).
- [56] Sue, J. A.: Beizzusammensetzung und Verfahren zur Beizung von Titanverbindungen aus Metallsubstraten, DE 069113020 T2 (1995).
- [57] Keiji, M., M. Susumu und A. Yuji: Method for removing titanium based coating film or oxide of titanium, US 7074279 B2 (2004).
- [58] Yoshiyuki, N., N. Tsutomu und S. Toshimitsu: Method for removing a titanium nitride film, GB 2127042 A (1984).
- [59] Thöne, C. S.: Verfahren zum naßchemischen Entfernen von Hartstoffschichten auf Hartmetall-Substraten, DE 19924589 A1 (2000).
- [60] Vetter, J.: Vacuum arc coatings for tools: potential and application, *Surface and Coatings Technology* 76-77 (1995), 719–724.
- [61] Thöne, C. S. und H. D. Brendel: Entschichtungslösung zum naßchemischen Entfernen von Hartstoffschichten und Verfahren zu deren Anwendung, DE 4339502 C2 (1995).
- [62] Wijngaard, J. H. und H. Braendle: Verfahren zum Entschichten von Körpern, EP 1029117 B1 (2000).
- [63] Manier, K. H., C. S. Thöne und T. Uihlein: Verfahren zur Entschichtung eines Gasturbinenbauteils, DE 102005049249 A1 (2007).



- [64] Bonacchi, D., G. Rizzi, U. Bardi und A. Scrivani: Chemical stripping of ceramic films of titanium aluminum nitride from hard metal substrates, *Surface and Coatings Technology* 165 (2003), 1, 35–39.
- [65] Wijngaard, J. H. und H. Braendle: Verfahren zum Entschichten von Hartstoffschichten, EP 1093534 B1 (2001).
- [66] Rauch, U., W. Kalss, C. Wohlrab, C. Siebert und N. Frömel: Entschichtungsverfahren und Einkammeranlage zur Durchführung des Entschichtungsverfahrens, WO 2005/073433 A1 (2005).
- [67] Deng, J., F. Wu, Y. Lian, Y. Xing und S. Li: Erosion wear of CrN, TiN, CrAlN, and TiAlN PVD nitride coatings, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 35 (2012), 10–16.
- [68] Chim, Y. C., X. Z. Ding, X. T. Zeng und S. Zhang: Oxidation resistance of TiN, CrN, TiAlN and CrAlN coatings deposited by lateral rotating cathode arc, *Thin Solid Films* 517 (2009), 17, 4845–4849.
- [69] Rebolé, R., A. Martínez, R. Rodriguez, G. G. Fuentes, E. Spain, N. Watson, J. C. Avelar-Batista, J. Housden, F. Montalá, L. J. Carreras und T. J. Tate: Microstructural and tribological investigations of CrN coated, wet-stripped and recoated functional substrates used for cutting and forming tools, *Thin Solid Films* 469–470 (2004), 466–471.
- [70] Mac Donald, L. S., D. Sangeeta und A. R. Mark: Method for removing an aluminide coating from a substrate, US 6494960 B1 (2002).
- [71] Ebner, T.: *Chemische Entschichtung von Verbundstoffen*, Montanuniversität, Leoben, 2014.
- [72] Umetrics AB: *Users Guide to MODDE 7* (2003).
- [73] Orth, A.: *Modellgestützte Versuchsplanung*, Umefsoft GmbH 2001.

## 12 Abkürzungsverzeichnis

APW: Ammoniumparawolframat

ATMP: Aminotrimethylenphosphonsäure

c: Stoffmengenkonzentration

CAN: Cer(IV)-ammoniumnitrat

CBN: Kubisch kristallines Bornitrid

CCF: Central Composite Face Centered (dt.: zentral zusammengesetzt und flächenzentriert)

CVD: chemical vapour deposition (dt.: chemische Gasphasenabscheidung)

CVT: chemical vapour transport (dt.: chemischer Gasphasentransport)

GS: Grundschrift

HC: Magnetische Koerzitivfeldstärke

HEDP: 1-Hydroxyethan-(1,1-diphosphonsäure)

KNaT: Kalium-Natrium-Tartrat-Tetrahydrat

M: molare Masse

MSA: Methansulfonsäure

n: Drehzahl

Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>: Natriumwolframat

NaDG: Natrium-D-Gluconat

Ø: Durchmesser

p: Druck

PECVD: Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition (dt.: plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung)

PVD: physical vapour deposition (dt.: physikalische Gasphasenabscheidung)

Q<sup>2</sup>: Press-Maß (Prediction Residual Error Sum of Squares)

R<sup>2</sup>: Bestimmtheits-Maß

Ra: mittlere Rauheit

ρ: Dichte

SS<sub>res</sub>: Quadratsumme der Residuen

SS<sub>tot, korrt</sub>: Um den Mittelwert korrigierte Gesamtquadratsumme der Messergebnisse

T: Temperatur

t: Zeit

TNaD: Tetra-Natrium-Diphosphat

TRS: Transverse Rupture Strength (dt.: Bruchdurchbiegung)

V: Volumen

VS: Verschleißschicht

ω: Massenanteil

WC: Wolframmonokarbid

WS: Wendschneidplatte

$\gamma$ : Massenkonzentration

$y_i$ : Messwert

$\bar{y}$ : Arithmetischer Mittelwert der Messwerte

$\hat{y}_i$ : Modellschätzwert

$\hat{\hat{y}}_i$ : Modellschätzwert ohne Berücksichtigung von  $y_i$  im Modell

## 13 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1.1:	Flussdiagramm der Wolframherstellung aus den Rohstoffen [2] .....	1
Abbildung 1.2:	Morphologie der Wolframoxide und Gasphasenreduktionsmechanismus [4].....	3
Abbildung 2.1:	Mikrostruktur von WC6Co (links) und WC16Co (rechts) [5].....	5
Abbildung 2.2:	Ausschnitt des Phasendiagramms W-C [6] .....	6
Abbildung 2.3:	Schematischer Herstellungsweg von Sinterhartmetall [6].....	6
Abbildung 2.4:	Sinterzyklus und Entwicklung der Porosität (Poren = schwarz, Co = grau, WC = weiß), basierend auf [6–8] .....	8
Abbildung 2.5:	Einsatzgebiete von Hartmetallen in Abhängigkeit von der Korngröße und dem Cobaltgehalt, basierend auf [10],[11].....	10
Abbildung 3.1:	Rohstoffkreislauf der Hartmetallproduktion, basierend auf Ruthard [13]..	11
Abbildung 3.2:	Verfahrensschema des Zinkprozesses [15] .....	13
Abbildung 3.3:	Flussdiagramm des Coldstream-Prozesses [13] .....	15
Abbildung 3.4:	Schematisches Zeit-Temperatur-Diagramm des weiterentwickelten Menstruum-Prozesses für das Hartmetallrecycling [33] .....	17
Abbildung 3.5:	Flussdiagramm zur Hartmetallaufbereitung mittels oxidativem Prozess und nasschemischem Aufschluss [13] .....	18
Abbildung 4.1:	CVD-Beschichtungsanlage [1] .....	24
Abbildung 4.2:	Schemen der Hauptvarianten des PVD-Verfahrens [45] .....	26
Abbildung 4.3:	Strukturzonenmodell nach Movchan und Demchisin [46].....	27
Abbildung 4.4:	Strukturzonenmodell nach Thornton [46] .....	28
Abbildung 4.5:	Strukturzonenmodell nach Messier [46] .....	28
Abbildung 5.1:	Wirkung von $\text{NH}_4\text{OH}$ und $\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ auf die Beizeffizienz [56].....	33
Abbildung 5.2:	Einfluss der Temperatur auf die Beizrata, Effizienz und Lebensdauer der Lösung [56].....	33
Abbildung 5.3:	Zeit-Temperaturabhängigkeit für die Abtragung von $1\mu\text{m}$ TiN mit 70 % $\text{HNO}_3$ [58] .....	34
Abbildung 5.4:	Durch $\text{NaMnO}_4$ und $\text{H}_2\text{SO}_4$ gebildete schwarze Oxidschicht auf einer Hartmetalloberfläche [64].....	40
Abbildung 5.5:	Probe nach $\text{H}_2\text{O}_2$ und $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ -Angriff [64].....	40
Abbildung 5.6:	Erosionsbeständigkeit verschiedener Hartstoffschichten [67].....	43
Abbildung 5.7:	Einfluss des Substrats auf die entschichtete Oberfläche [69] .....	44
Abbildung 5.8:	Degenerierte Aluminidschicht auf einem Substrat [70] .....	46
Abbildung 6.1:	Ausgangspuben für die Untersuchungen zur Entschichtung .....	47
Abbildung 6.2:	Schneidkante einer TiAlN-Wendeschnidplatte .....	48

---

Abbildung 6.3:	Schneidkante einer TiAlTaN-Wendeschnidplatte .....	49
Abbildung 6.4:	Schneidkante einer TiB <sub>2</sub> -Wendeschnidplatte .....	50
Abbildung 6.5:	Schneidkante einer Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Wendeschnidplatte.....	51
Abbildung 6.6:	Fließbild des Versuchsaufbaus zur Entschichtung von Hartmetallen .....	52
Abbildung 6.7:	Versuchsanordnung zur Entschichtung jeweils einer Wende- schnidplatte .....	53
Abbildung 6.8:	CCF-Design des Versuchsplanes .....	55
Abbildung 6.9:	Stadien der Entschichtung bei TiAlN- und TiAlTaN-PVD-Schichten .....	60
Abbildung 6.10:	Versuch 15-1 – TiAlN-Wendeschnidplatte nach etwa 15 min in der Lösung.....	61
Abbildung 6.11:	Versuch 15-1 – TiAlN-Wendeschnidplatte nach etwa 45 min in der Lösung.....	61
Abbildung 6.12:	Versuch 15-1 – TiAlN-Wendeschnidplatte nach etwa 2 h in der Lösung.....	61
Abbildung 6.13:	Versuch 15-1 – TiAlN-Wendeschnidplatte nach etwa 3,5 h in der Lösung.....	62
Abbildung 6.14:	Versuch 15-1 – TiAlN-Wendeschnidplatte nach etwa 5 h in der Lösung.....	62
Abbildung 6.15:	Entfernungsschema der TiB <sub>2</sub> -Lage von einer Wendeschnid- platte-Nr. 3.....	63
Abbildung 6.16:	Phasen der Entschichtung im Laufe des Versuches 12-3 .....	64
Abbildung 6.17:	Entschichtungsstufen der Wendeschnidplatte-Nr. 4 .....	64
Abbildung 6.18:	Phasen der Entschichtung im Laufe des Versuches 12-4 .....	65
Abbildung 6.19:	Schichtunterwanderung mit Substratangriff beim Typ 4 .....	65
Abbildung 6.20:	Verschiedene Stadien der Entschichtung, Typ 4.....	66
Abbildung 6.21:	Verbliebene feste Rückstände nach der Entschichtung, Versuch 17-4 ...	66
Abbildung 6.22:	Schnittführung an der Wendeschnidplatte.....	67
Abbildung 6.23:	Galaxy-Schleifscheiben und Polierscheibe MD-Largo [71].....	69
Abbildung 6.24:	Fertige Probenkörper für die Lichtmikroskopie.....	69
Abbildung 7.1:	Fotografien entschichteter Proben vom Typ 1 im Vergleich zur Ausgangsprobe.....	70
Abbildung 7.2:	Darstellungen entschichteter Proben vom Typ 2 im Vergleich zur Ausgangsprobe.....	71
Abbildung 7.3:	Fotografien entschichteter Proben vom Typ 3 im Vergleich zur Ausgangsprobe.....	71
Abbildung 7.4:	Darstellungen entschichteter Proben vom Typ 4 im Vergleich zur Ausgangsprobe.....	72

---

---

Abbildung 7.5:	Lichtmikroskopaufnahmen von ausgesuchten Schliffen der mit TiAlN beschichteten Wendeschneidplatten.....	72
Abbildung 7.6:	Lichtmikroskopaufnahme von ausgesuchten Schliffen der mit TiAlTaN beschichteten Wendeschneidplatten.....	73
Abbildung 7.7:	Lichtmikroskopaufnahme von ausgesuchten Schliffen der mit TiB <sub>2</sub> beschichteten Wendeschneidplatten.....	73
Abbildung 7.8:	Lichtmikroskopaufnahme von ausgesuchten Schliffen der mit Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> beschichteten Wendeschneidplatten.....	74
Abbildung 7.9:	Auswertungsprinzip des Entschichtungserfolges .....	75
Abbildung 7.10:	Elementverteilung der Ausgangsprobe-Nr. 4 .....	76
Abbildung 7.11:	Elementverteilung einer entschichteten Probe, Versuch 12-4 .....	77
Abbildung 8.1:	Konturen-Diagramm der Entschichtung für die Wendeschneidplatten-Nr. 1 .....	79
Abbildung 8.2:	Konturen-Diagramm der Entschichtung für die Wendeschneidplatten-Nr. 2.....	79
Abbildung 8.3:	Konturen-Diagramm der Entschichtung für die Wendeschneidplatten-Nr. 4 (VS + GS).....	80
Abbildung 8.4:	Konturen-Diagramm der Entschichtung für die Wendeschneidplatten-Nr. 4 (VS).....	80
Abbildung 8.5:	Konturen-Diagramm der Co-Laugung aus dem Substrat für den Typ-Nr. 1.....	81
Abbildung 8.6:	Konturen-Diagramm der Co-Laugung aus dem Substrat für den Typ-Nr. 2.....	81
Abbildung 8.7:	Konturen-Diagramm der Co-Laugung aus dem Substrat für den Typ-Nr. 3.....	82
Abbildung 8.8:	Konturen-Diagramm der Co-Laugung aus dem Substrat für den Typ-Nr. 4.....	82
Abbildung 8.9:	Auswahl eines Betriebspunktes für die kombinierte Entschichtung der vier untersuchten Wendeschneidplatten .....	83
Abbildung 15.1:	Vergrößerte Darstellung des Versuchsaufbau-Fließbildes .....	100
Abbildung 15.2:	Summary of Fit-Plot für das Modell Co-Gehalt bei Typ 1 .....	104
Abbildung 15.3:	Summary of Fit-Plot für die Entschichtung der Wendeschneidplatte-Typ 1.....	106
Abbildung 15.4:	Summary of Fit-Plot für die Entschichtung der Wendeschneidplatte-Typ 2.....	106
Abbildung 15.5:	Summary of Fit-Plot für die Entschichtung der Wendeschneidplatte-Typ 4 (VS).....	107

---

---

Abbildung 15.6:	Summary of Fit-Plot für die Entschichtung der Wendeschneidplatte-Typ 4 (VS + GS) .....	107
Abbildung 15.7:	Summary of Fit-Plot des Co-Laagungs-Modelles Wendeschneidplatte-Typ 1.....	108
Abbildung 15.8:	Summary of Fit-Plot des Co-Laagungs-Modelles Wendeschneidplatte-Typ 2.....	108
Abbildung 15.9:	Summary of Fit-Plot des Co-Laagungs-Modelles Wendeschneidplatte-Typ 3.....	109
Abbildung 15.10:	Summary of Fit-Plot des Co-Laagungs-Modelles Wendeschneidplatte-Typ 4.....	109
Abbildung 15.11:	Observed vs. Predicted-Plot für die Entschichtung der Wendeschneidplatte-Typ 1 .....	110
Abbildung 15.12:	Observed vs. Predicted-Plot für die Entschichtung der Wendeschneidplatte-Typ 2 .....	110
Abbildung 15.13:	Observed vs. Predicted-Plot für die Entschichtung der Wendeschneidplatte-Typ 4 (VS) .....	111
Abbildung 15.14:	Observed vs. Predicted-Plot für die Entschichtung der Wendeschneidplatte-Typ 4 (VS + GS) .....	111
Abbildung 15.15:	Observed vs. Predicted-Plot des Co-Laagungs-Modelles Wendeschneidplatte-Typ 1 .....	112
Abbildung 15.16:	Observed vs. Predicted-Plot des Co-Laagungs-Modelles Wendeschneidplatte-Typ 2 .....	112
Abbildung 15.17:	Observed vs. Predicted-Plot des Co-Laagungs-Modelles Wendeschneidplatte-Typ 3 .....	113
Abbildung 15.18:	Observed vs. Predicted-Plot des Co-Laagungs-Modelles Wendeschneidplatte-Typ 4 .....	113

## 14 Tabellenverzeichnis

Tabelle 2.1:	Löslichkeit verschiedener Hartstoffe in Bindern der Eisengruppe bei 1250 °C [1] .....	4
Tabelle 3.1:	Bandbreite typischer Zusammensetzung von Hartmetallen [20] und Korngröße [10].....	20
Tabelle 3.2:	Merkmale von Hartmetallen aus Primärpulver, Rezyklat und 50/50-Mischung [38] .....	21
Tabelle 4.1:	Typische CVD-Beschichtungssysteme [41] .....	24
Tabelle 5.1:	Einfluss der Temperatur auf die Entschichtungsdauer mit einer 30 % H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -Lsg. [54].....	31
Tabelle 5.2:	Lösung Nr. 1 nach Thöne [59] .....	35
Tabelle 5.3:	Lösung Nr. 2 nach Thöne [59] .....	35
Tabelle 5.4:	Beize für TiN/TiAlN-beschichtete Wendeschneidplatten [61] .....	37
Tabelle 5.5:	Lösung Nr. 1 nach [62] .....	38
Tabelle 5.6:	Lösung Nr. 2 nach [62] .....	38
Tabelle 5.7:	Lösung Nr. 3 nach [62] .....	38
Tabelle 5.8:	Lösung Nr. 1 nach Wijngaard und Braendle [65].....	41
Tabelle 5.9:	Lösung Nr. 2 nach Wijngaard und Braendle [65].....	41
Tabelle 5.10:	Lösung Nr. 1 nach Rauch et al. [66].....	42
Tabelle 5.11:	Entschichtungsbeispiele nach Rauch et al. [66].....	42
Tabelle 5.12:	Entschichtungsbeispiele nach Mac Donald et al. [70] .....	46
Tabelle 6.1:	Wesentliche Kennwerte des Substrates H740 [71] .....	47
Tabelle 6.2:	Aufbau der mittels PVD-Verfahren hergestellten TiAlN-Beschichtung [71].....	48
Tabelle 6.3:	Schichtaufbau der mittels PVD-Verfahren hergestellten TiAlTaN-Beschichtung [71] .....	49
Tabelle 6.4:	Schichtaufbau der mittels CVD-Verfahren hergestellten TiB <sub>2</sub> -Beschichtung [71] .....	49
Tabelle 6.5:	Schichtaufbau der mittels CVD-Verfahren hergestellten Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Beschichtung [71] .....	50
Tabelle 6.6:	Konzentrationsgrenzen der gewählten Entschichtungslösung [56].....	51
Tabelle 6.7:	Gerätespezifikation der Versuchsanordnung .....	53
Tabelle 6.8:	Versuche mit den dazugehörigen veränderlichen Variablen .....	55
Tabelle 6.9:	Verwendete Chemikalien für die Versuchsdurchführung.....	56
Tabelle 6.10:	Verwendete Abwandlungen der Entschichtungslösung.....	58
Tabelle 6.11:	Mengen zur Mischung von 250 ml Entschichtungslösung.....	58
Tabelle 6.12:	Entschichtungsdauer der einzelnen Lagen der Wendeschneidplatte-Nr. 3 ....	63



---

Tabelle 6.13: Zeitdauer für das Erreichen der verschiedenen Entschichtungsstadien bei der Wendeschneidplatte 4 .....	64
Tabelle 6.14: Apparate zur Probenpräparation.....	67
Tabelle 6.15: Spezifikationen der Diamanttrennscheiben und die zugehörigen Schneidparameter .....	67
Tabelle 6.16: Parameter an der Warmeinbettmaschine.....	68
Tabelle 6.17: Schleifschritte der Probenaufbereitung [71] .....	68
Tabelle 6.18: Polierschritte der Probenaufbereitung, Teil 1 [71] .....	68
Tabelle 6.19: Polierschritte der Probenaufbereitung, Teil 2 [71] .....	68
Tabelle 6.20: Ätz-Polierschritt der Probenaufbereitung [71] .....	69
Tabelle 7.1: Schichtanteile nach den einzelnen Versuchen.....	75
Tabelle 7.2: Co-Analyse der Entschichtungslösung .....	77
Tabelle 8.1: Gewählte Parameter für eine vollständige Entschichtung der vier untersuchten Wendeschneidplatten.....	83
Tabelle 10.1: Gewählte Parameter für eine vollständige Entschichtung der vier untersuchten Wendeschneidplatten.....	85
Tabelle 15.1: Protokoll der TiAlN-Entschichtungsversuche .....	101
Tabelle 15.2: Protokoll der TiAlTaN-Entschichtungsversuche .....	101
Tabelle 15.3: Protokoll der TiB <sub>2</sub> -Entschichtungsversuche .....	102
Tabelle 15.4: Protokoll der Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Entschichtungsversuche.....	102

# 15 Anhang

## 15.1 Versuchsaufbau

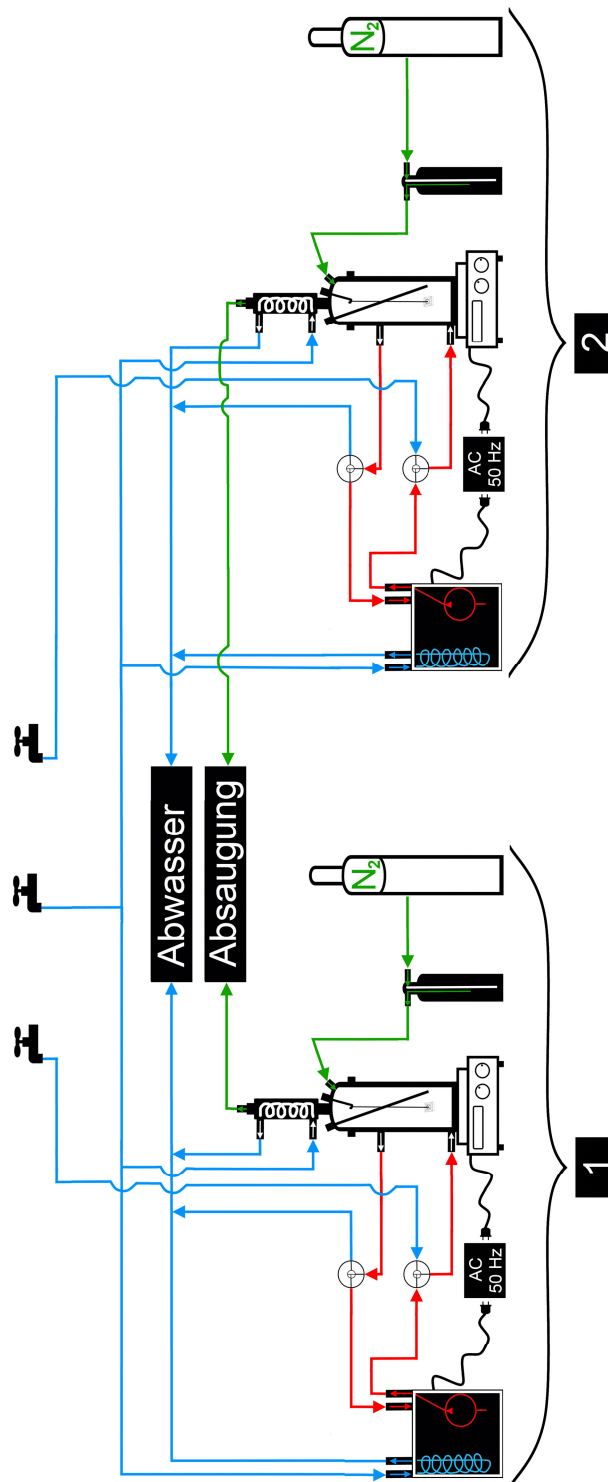


Abbildung 15.1: Vergrößerte Darstellung des Versuchsaufbau-Fließbildes

## 15.2 Versuchsablauf

Tabelle 15.1: Protokoll der TiAlN-Entschichtungsversuche

Versuchsnr.	T [°C]	t [h]	Zitronensäure [mol/l]	pH-Wert <sub>Beginn</sub>	pH-Wert <sub>Ende</sub>
1	60	2	0,1	9,880	9,733
2	30	2	0,7	8,860	8,792
3	45	5	0,4	9,565	9,181
4	45	5	0,7	9,147	8,778
5	45	5	0,4	9,731	8,881
6	45	5	0,1	9,993	9,394
7	30	2	0,1	10,140	10,081
8	45	8	0,4	9,705	8,624
9	45	5	0,4	9,652	8,753
10	45	2	0,4	9,599	9,095
11	60	2	0,7	9,135	8,114
12	60	8	0,1	10,025	8,254
13	30	5	0,4	9,785	9,160
14	30	8	0,7	9,384	8,856
15	60	5	0,4	9,754	8,554
16	30	8	0,1	10,087	9,556
17	60	8	0,7	9,338	8,256
18	45	5	0,4	9,742	8,995
19	45	5	0,4	9,740	8,861

Tabelle 15.2: Protokoll der TiAlTaN-Entschichtungsversuche

Versuchsnr.	T [°C]	t [h]	Zitronensäure [mol/l]	pH-Wert <sub>Beginn</sub>	pH-Wert <sub>Ende</sub>
1	60	2	0,1	9,880	9,531
2	30	2	0,7	8,860	8,740
3	45	5	0,4	9,565	8,966
4	45	5	0,7	9,147	8,615
5	45	5	0,4	9,731	9,110
6	45	5	0,1	9,993	9,565
7	30	2	0,1	10,140	10,046
8	45	8	0,4	9,705	8,444
9	45	5	0,4	9,652	8,612
10	45	2	0,4	9,599	9,049
11	60	2	0,7	9,135	8,029
12	60	8	0,1	10,025	8,147
13	30	5	0,4	9,785	9,052
14	30	8	0,7	9,384	8,739
15	60	5	0,4	9,754	8,525
16	30	8	0,1	10,087	9,425
17	60	8	0,7	9,338	8,211
18	45	5	0,4	9,742	8,847
19	45	5	0,4	9,740	8,758

Tabelle 15.3: Protokoll der TiB<sub>2</sub>-Entschichtungsversuche

Versuchsnr.	T [°C]	t [h]	Zitronensäure [mol/l]	pH-Wert <sub>Beginn</sub>	pH-Wert <sub>Ende</sub>
1	60	2	0,1	10,095	9,759
2	30	2	0,7	9,279	9,151
3	45	5	0,4	9,733	9,010
4	45	5	0,7	9,333	8,314
5	45	5	0,4	9,753	8,651
6	45	5	0,1	10,089	9,097
7	30	2	0,1	10,111	8,486
8	45	8	0,4	9,722	8,862
9	45	5	0,4	9,617	8,826
10	45	2	0,4	9,684	9,269
11	60	2	0,7	9,041	8,572
12	60	8	0,1	9,986	8,630
13A	30	5	0,4	(Abbruch)	
13	30	5	0,4	9,668	9,361
14	30	8	0,7	9,297	8,566
15	60	5	0,4	9,738	8,096
16	30	8	0,1	10,238	9,488
17	60	8	0,7	9,275	7,624
18	45	5	0,4	9,649	8,793
19	45	5	0,4	9,655	8,557

Tabelle 15.4: Protokoll der Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Entschichtungsversuche

Versuchsnr.	T [°C]	t [h]	Zitronensäure [mol/l]	pH-Wert <sub>Beginn</sub>	pH-Wert <sub>Ende</sub>
1	60	2	0,1	10,095	9,719
2	30	2	0,7	9,279	9,100
3	45	5	0,4	9,733	8,969
4	45	5	0,7	9,333	8,235
5	45	5	0,4	9,753	8,715
6	45	5	0,1	10,089	9,148
7	30	2	0,1	10,111	8,565
8	45	8	0,4	9,722	8,452
9	45	5	0,4	9,617	8,832
10	45	2	0,4	9,684	9,182
11	60	2	0,7	9,041	8,119
12	60	8	0,1	9,986	8,626
13A	30	5	0,4	(Abbruch)	
13	30	5	0,4	9,668	9,311
14	30	8	0,7	9,297	8,558
15	60	5	0,4	9,738	8,367
16	30	8	0,1	10,238	9,611
17	60	8	0,7	9,275	8,136
18	45	5	0,4	9,649	9,134
19	45	5	0,4	9,655	8,980

## 15.3 Statistische Grundlagen für die modellgestützte Auswertung mit Modde 7<sup>®</sup>

Versuchspläne dienen zur Planung von Experimenten und der Extraktion der maximalen Menge an Informationen aus den erhaltenen Daten bei gleichzeitig geringstmöglichen experimentellem Aufwand. Deren Grundkonzept ist die Variation der relevanten Faktoren und Verknüpfung mit einem mathematischen Modell. Das erhaltene Modell dient alsdann zur Vorhersage, Optimierung und Interpretation. [72]

Die hier angeführten Kapitel geben einen Überblick zu den mathematischen Modellen und der nötigen Parameter zur Modellanpassung.

### 15.3.1 Multiple lineare Regression

Ein mathematisches Modell (Gleichung) repräsentiert die Verbindung des Messwertes Y, in diesem Fall die Entschichtung oder das gelaugte Co aus dem Substrat in der Lösung, mit den beeinflussenden Faktoren aus den Versuchen  $X_1, X_2, \dots$ , siehe Kapitel 6.4. Die multiple lineare Regression berechnet die Koeffizienten der Gleichung durch Minimierung der Quadratsumme der Residuen (Differenzquadrate aus den beobachteten und durch die Modellgleichung geschätzten Werten). [72]

Die Gleichung 9 führt die vorgestellte Berechnungsweise inklusive Residuen-Bildung an:  $\hat{y}_i$  bezeichnet den Modellschätzwert,  $y_i$  den dazugehörigen Messwert.  $SS_{res}$  (Quadratsumme der Residuen) nimmt einen möglichst geringen Wert an. [73]

$$SS_{res}(\vec{b}) = \sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2 = \sum_{i=1}^N (y_i - (b_0 + b_A x_A^{(i)} + b_B x_B^{(i)}))^2 \quad (9)$$

Modde 7<sup>®</sup> erlaubt ebenfalls eine Transformation der Gleichung, um eine bestmögliche Modellanpassung vornehmen zu können. [72]

### 15.3.2 Evaluierung des Modells

Die wichtigsten Grundlagen zur Beurteilung der Regressionsqualität sind in der Abbildung 15.2, dem sogenannten „Summary of Fit-Plot“, dargestellt. In diesem Fall die Co-Gehalte in der Lösung für den Wendeschneidplatten-Typ 1.  $R^2$  bezeichnet das Bestimmtheits-Maß,  $Q^2$  das Press-Maß, N die Anzahl der Versuche, und DF die Freiheitsgrade der Residuen ( $DF = N - p$ , p...Faktoren im Modell). „Cond. no.“ bezeichnet den Skalierungsfaktor der Design-Matrix, also das Verhältnis des größten zum kleinsten Messwert. [72]

Die restlichen „Summary of Fit-Plots“ sind im Anhang unter Kapitel 15.4 und 15.5 angeführt.

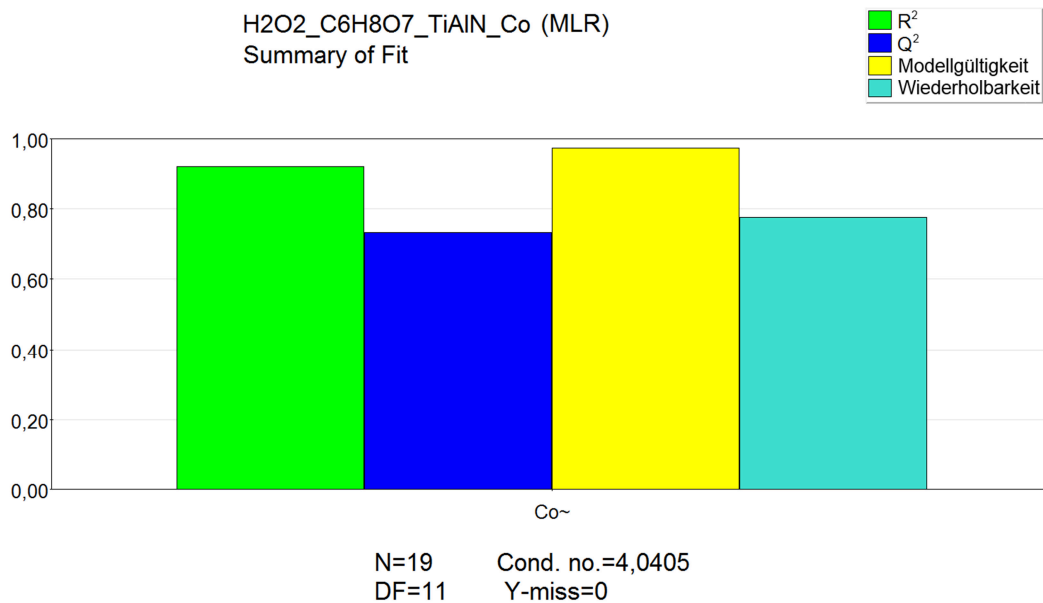


Abbildung 15.2: Summary of Fit-Plot für das Modell Co-Gehalt bei Typ 1

Für eine Bewertung der durchgeführten Modellanpassung dient  $R^2$ . Ausgangspunkt ist die Zerlegung der quadratischen Abweichungen und das Verhältnis von Quadratsumme der Residuen zur um den Mittelwert korrigierten Gesamtquadratsumme der Messergebnisse  $SS_{\text{tot, korr}}$ . Die Gleichung 10 verdeutlicht die genannten Beziehungen.  $\bar{y}$  bezeichnet den arithmetischen Mittelwert der Messwerte. [73]

$$SS_{\text{tot, korr}} = \sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y})^2 = \sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2 + \sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - \bar{y})^2 \quad (10)$$

Die Gleichung 11 setzt  $SS_{\text{res}}$  zu  $SS_{\text{tot, korr}}$  in Beziehung. Bei einer totalen Passung ist  $SS_{\text{res}} = 0$  und somit  $R^2 = 1$ . [73]

$$R^2 = 1 - \frac{SS_{\text{res}}}{SS_{\text{tot, korr}}} \quad (11)$$

Mit steigender Anzahl an Koeffizienten erhöht sich im Modell  $R^2$ . Ob eine Mitmodellierung des Fehlers vorliegt, vermag  $R^2$  nicht auszudrücken.  $Q^2$  lässt hingegen eine Bewertung zu und ist laut Gleichung 12 wie folgt definiert: [73]

$$Q^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2}{\sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y})^2} \quad (12)$$

$\hat{y}_i$  ist ein gemäß dem Modell geschätzter Wert ohne Berücksichtigung von  $y_i$  bei der Modellberechnung. Die quadratische Differenz zum entsprechenden Messwert  $y_i$  ermöglicht

in weiterer Folge die Berechnung von  $Q^2$ . Bei Wiederholung von bestimmten Versuchen ermöglicht das Wiederholbarkeits-Maß eine Charakterisierung der Streuung zu Folge der Versuchsdurchführung. In der Regel geschieht eine mehrmalige Durchführung des Zentrumsversuches. Die Gleichung 13 führt die Berechnungsweise für die Wiederholbarkeit an: [73]

$$\text{Wiederholbarkeits-Maß} = 1 - \frac{\frac{1}{r-1} \sum (y_{i, \text{Zentrum}} - \bar{y}_{\text{Zentrum}})^2}{\frac{1}{n-1} \sum (y_i - \bar{y})^2} \quad (13)$$

Oft stellt sich die Frage, ob eine Verbesserung des Modells notwendig ist. Hierzu passiert eine zusätzliche Aufspaltung von  $SS_{\text{res}}$  und Durchführung eines statistischen Testes.  $SS_{\text{LoF}}$  beschreibt den „Lack of Fit“, also den Anpassungsfehler des Modells,  $SS_{\text{p.e.}}$  den „pure error“. Diese Zusammenhänge sind in Gleichung 14 zu sehen: [73]

$$SS_{\text{LoF}} = SS_{\text{res}} - SS_{\text{p.e.}} = SS_{\text{res}} - \sum_{j=1}^r (y_j - \bar{y}_{\text{Zentrum}})^2 \quad (14)$$

Bei  $SS_{\text{LoF}} = 0$  ist die Modellgültigkeit = 1, womit keine Verbesserung des Modells mehr erfolgen kann. Die gesamte Streuung steckt bereits in den wiederholten Versuchen ( $SS_{\text{res}} = SS_{\text{p.e.}}$ ). Liegt die Modellgültigkeit unter 0,25 ist das Modell definitiv verbesserungswürdig. [73]

## 15.4 Summary of Fit-Plot der Entschichtungs-Modelle

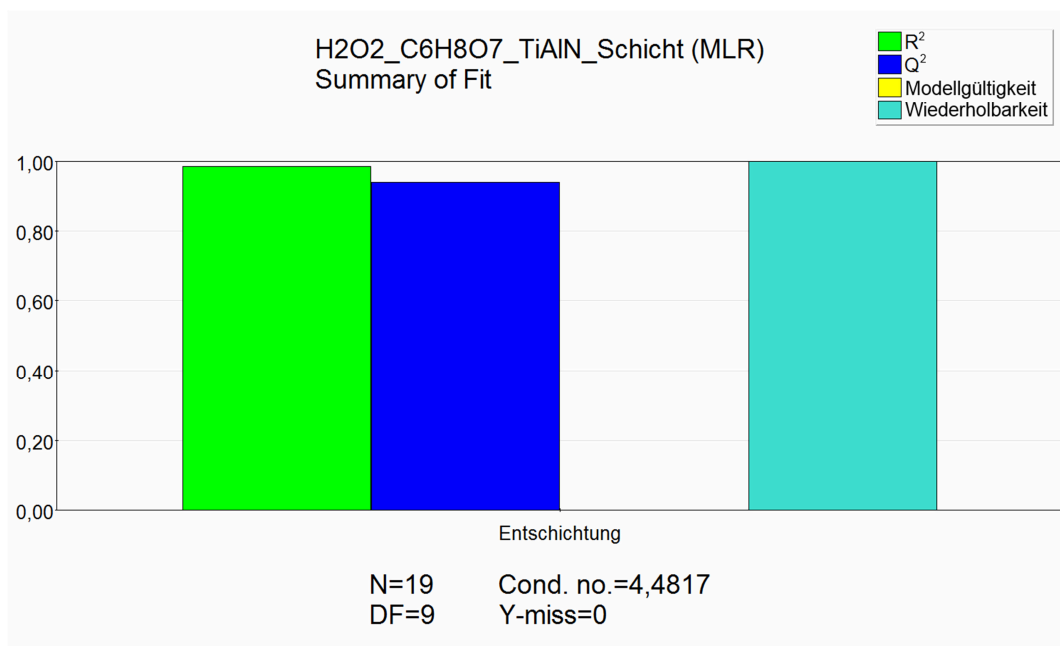


Abbildung 15.3: Summary of Fit-Plot für die Entschichtung der Wendeschneidplatte-Typ 1

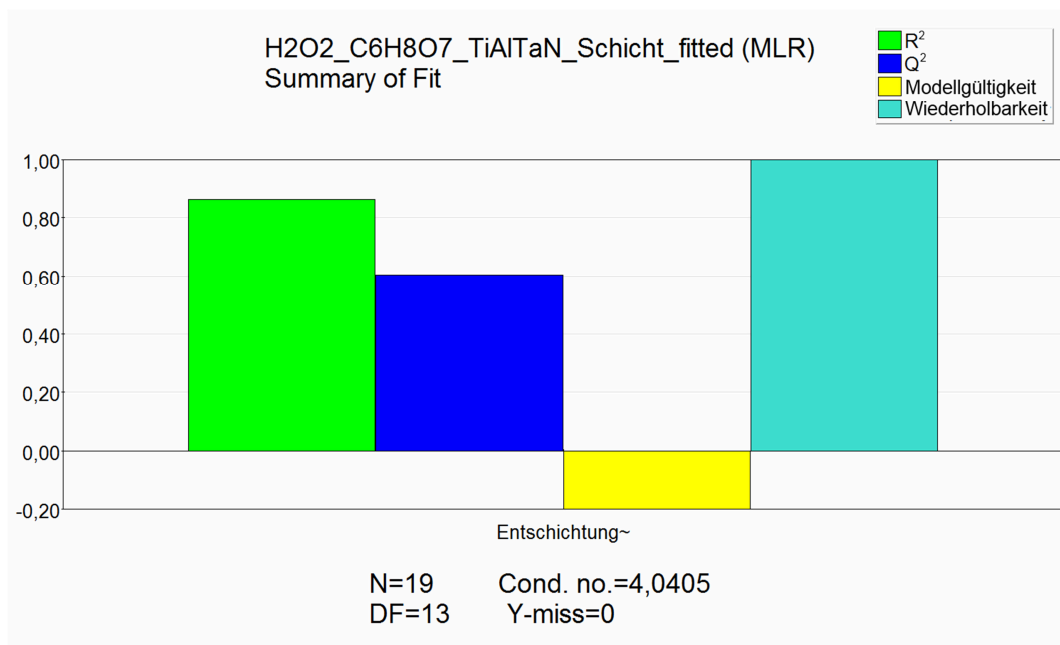


Abbildung 15.4: Summary of Fit-Plot für die Entschichtung der Wendeschneidplatte-Typ 2



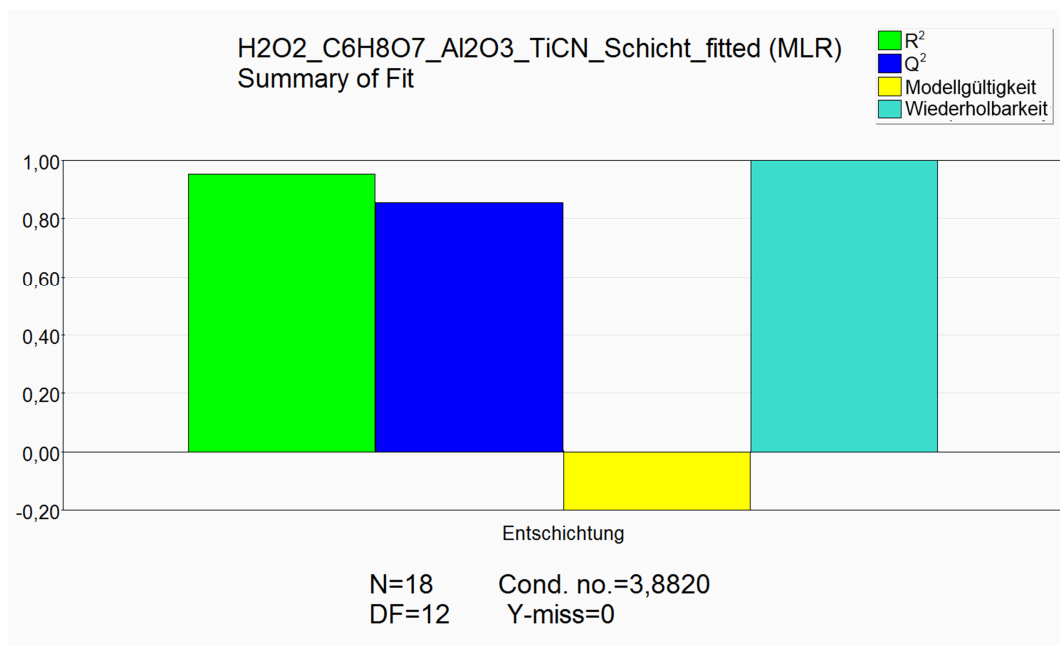


Abbildung 15.5: Summary of Fit-Plot für die Entschichtung der Wendeschneidplatte-Typ 4 (VS)

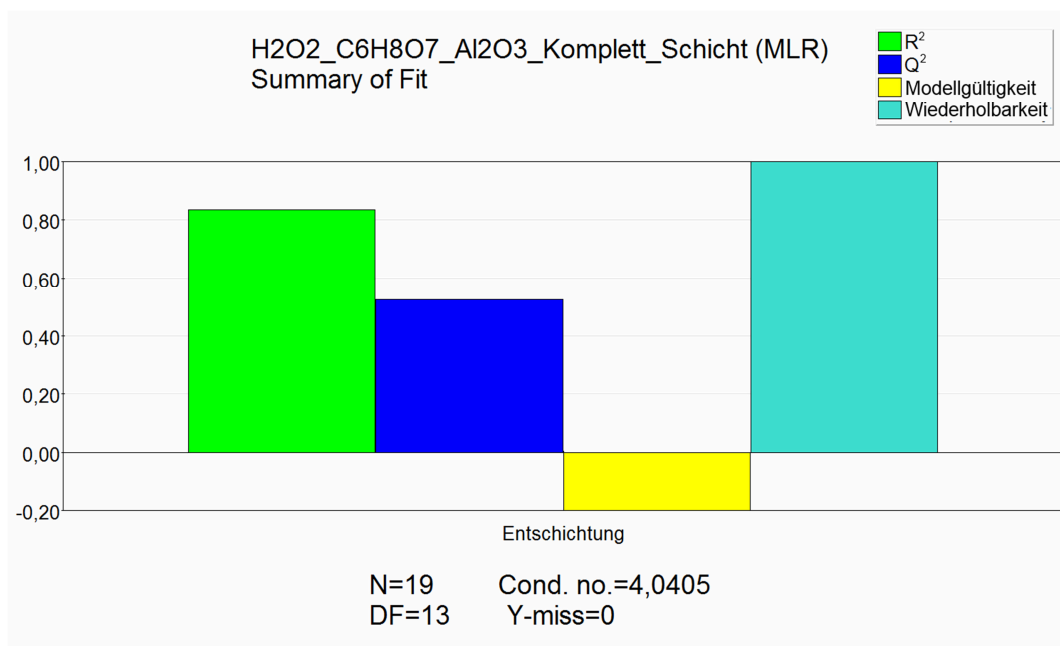


Abbildung 15.6: Summary of Fit-Plot für die Entschichtung der Wendeschneidplatte-Typ 4 (VS + GS)

## 15.5 Summary of Fit-Plot der Co-Laugungs-Modelle

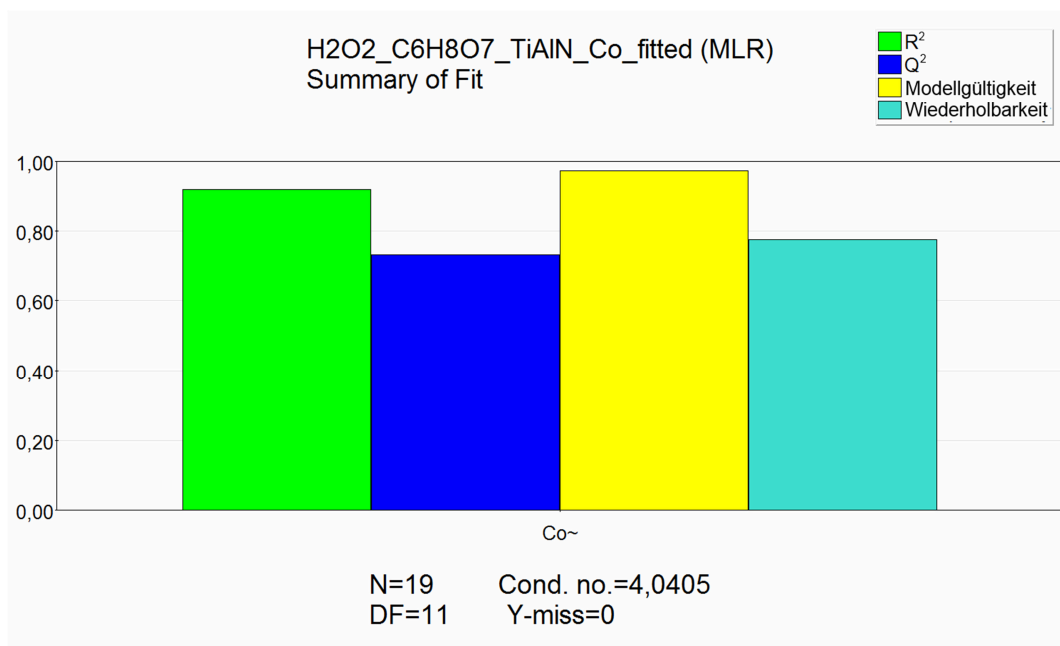


Abbildung 15.7: Summary of Fit-Plot des Co-Laugungs-Modelles Wendeschneidplatte-Typ 1

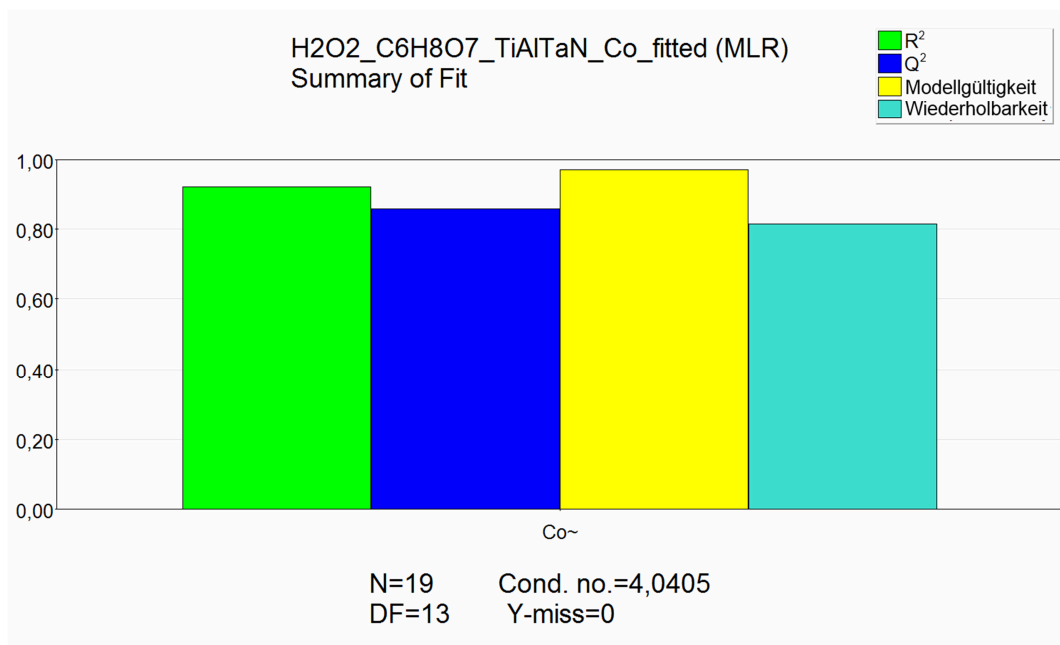


Abbildung 15.8: Summary of Fit-Plot des Co-Laugungs-Modelles Wendeschneidplatte-Typ 2

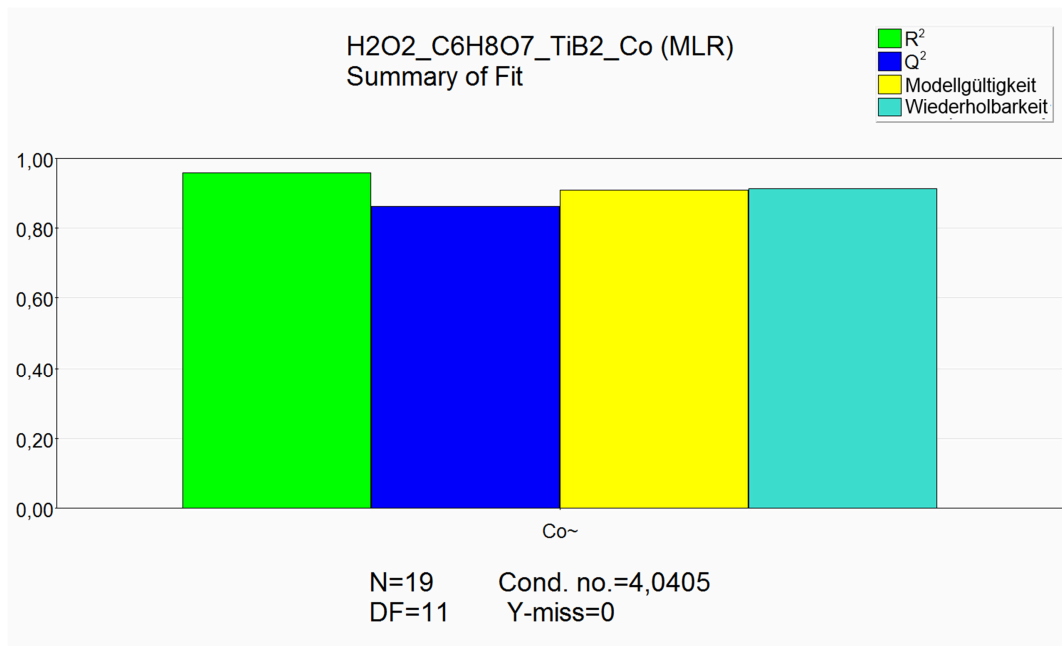


Abbildung 15.9: Summary of Fit-Plot des Co-Laugungs-Modelles Wendeschneidplatte-Typ 3

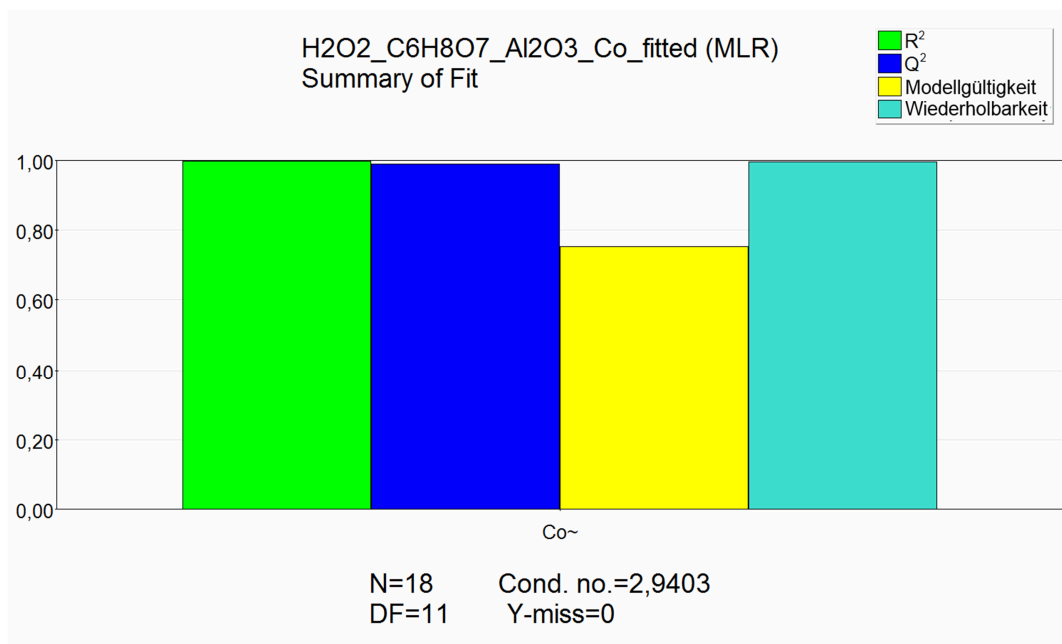


Abbildung 15.10: Summary of Fit-Plot des Co-Laugungs-Modelles Wendeschneidplatte-Typ 4

## 15.6 Observed vs. Predicted-Plot der Entschichtungs-Modelle

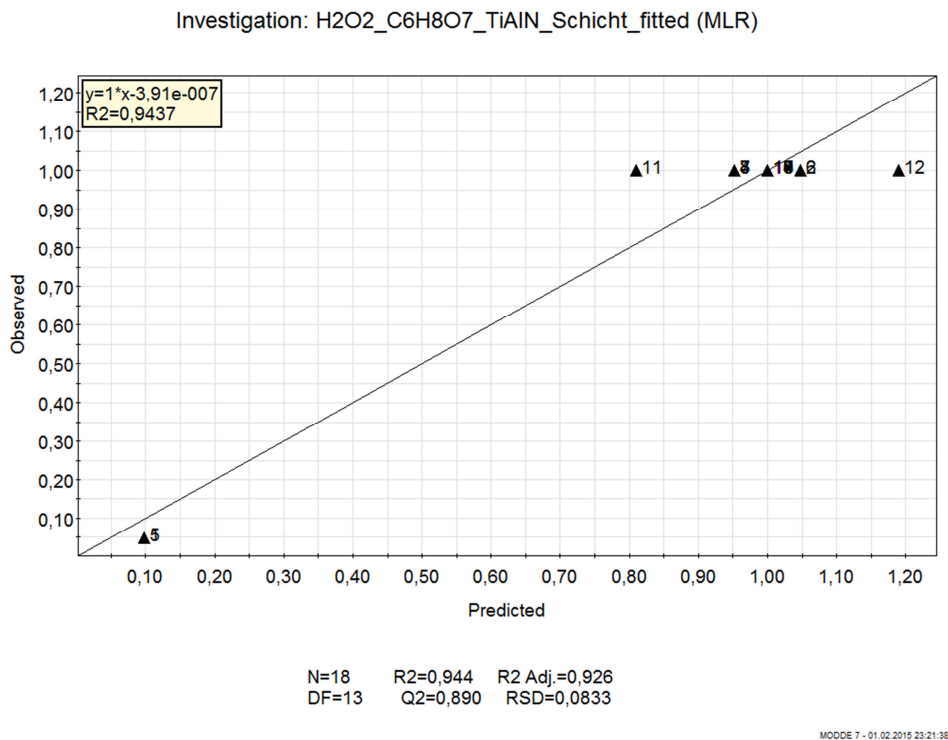


Abbildung 15.11: Observed vs. Predicted-Plot für die Entschichtung der Wendeschneidplatte-Typ 1

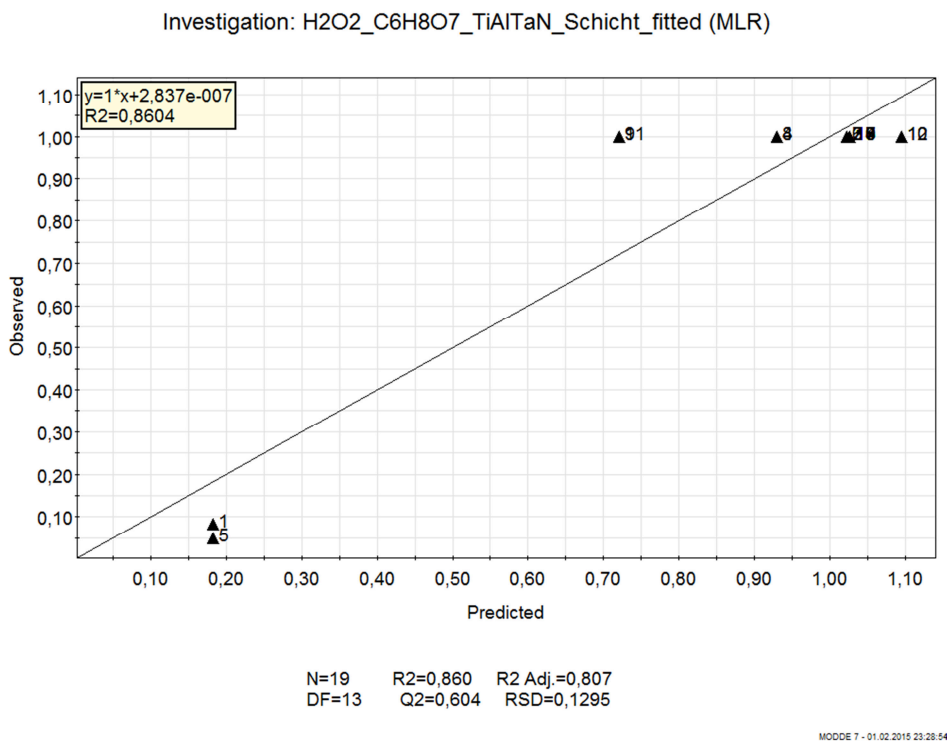


Abbildung 15.12: Observed vs. Predicted-Plot für die Entschichtung der Wendeschneidplatte-Typ 2

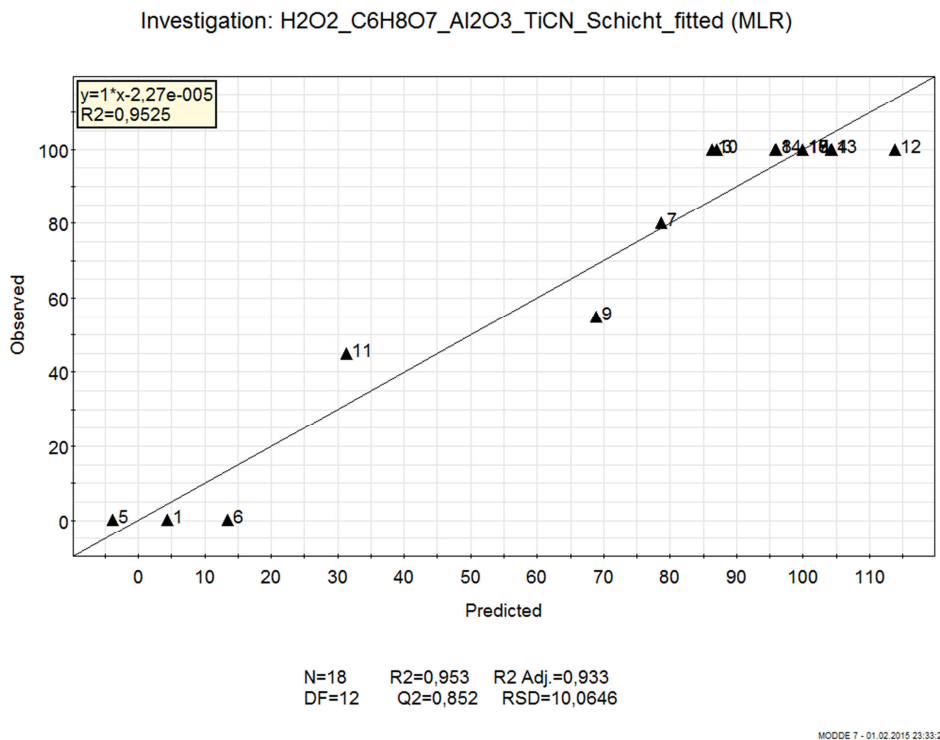


Abbildung 15.13: Observed vs. Predicted-Plot für die Entschichtung der Wendeschneidplatte-Typ 4 (VS)

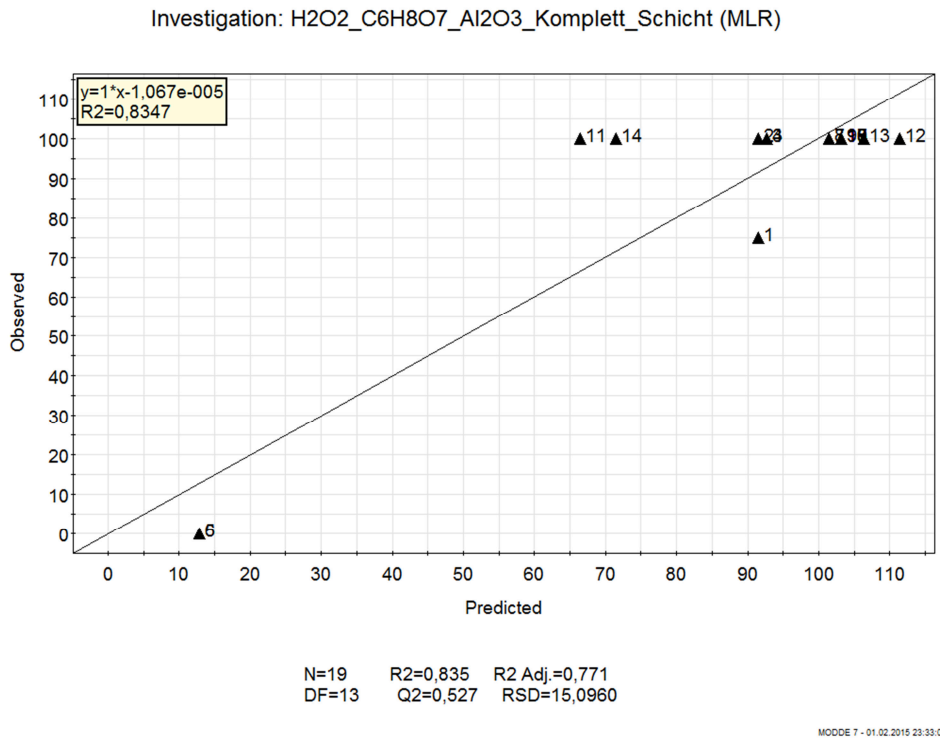


Abbildung 15.14: Observed vs. Predicted-Plot für die Entschichtung der Wendeschneidplatte-Typ 4 (VS + GS)

## 15.7 Observed vs. Predicted-Plot der Co-Laugungs-Modelle

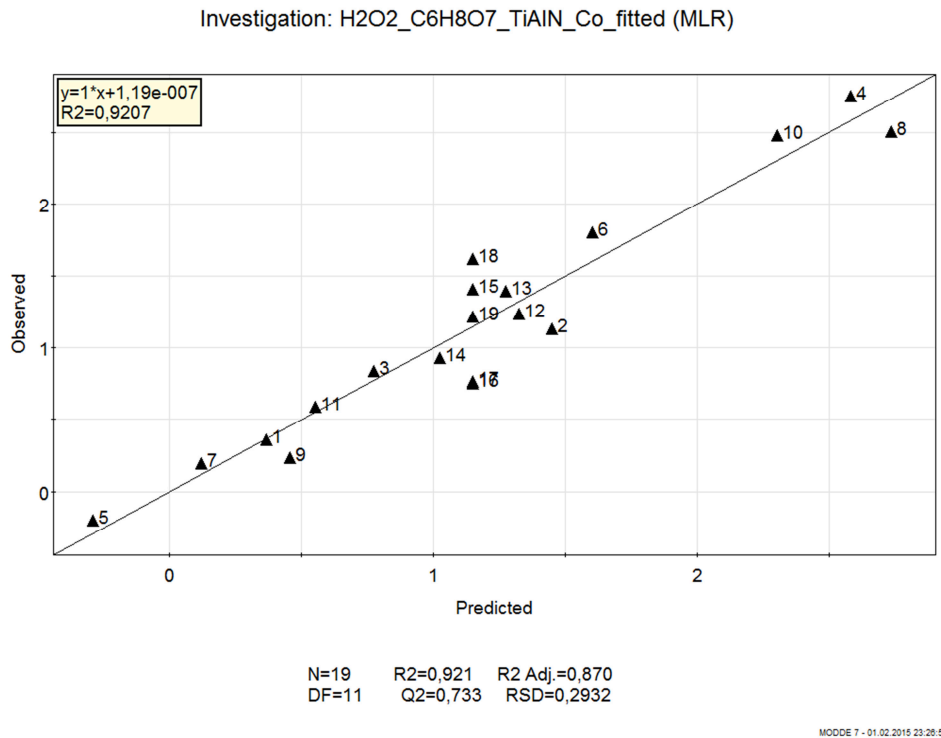


Abbildung 15.15: Observed vs. Predicted-Plot des Co-Laugungs-Modelles Wendeschneidplatte-Typ 1

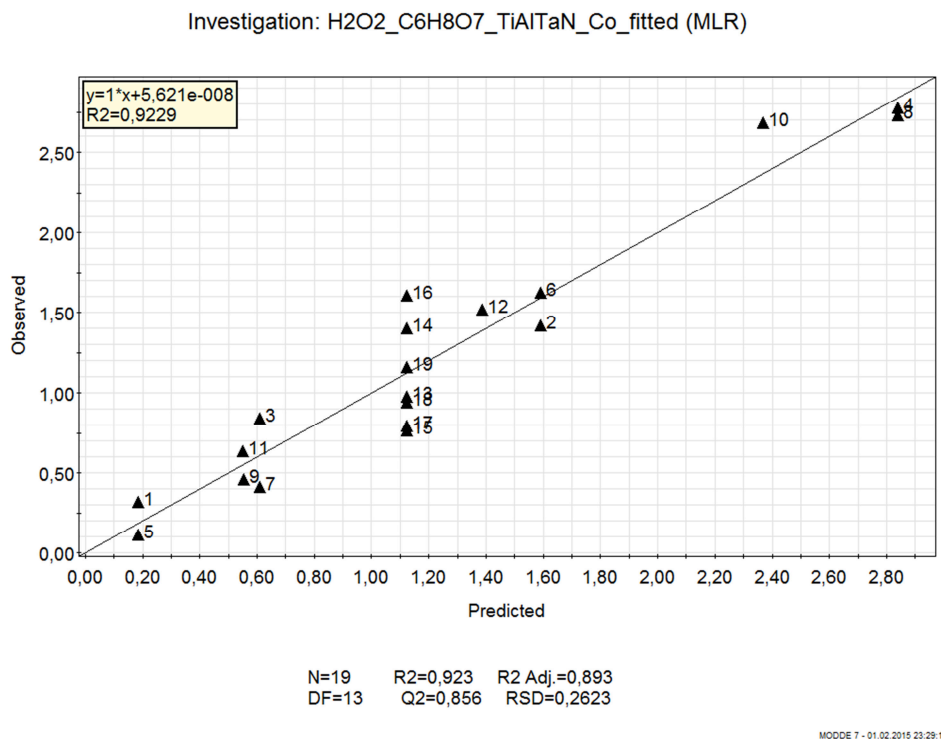


Abbildung 15.16: Observed vs. Predicted-Plot des Co-Laugungs-Modelles Wendeschneidplatte-Typ 2

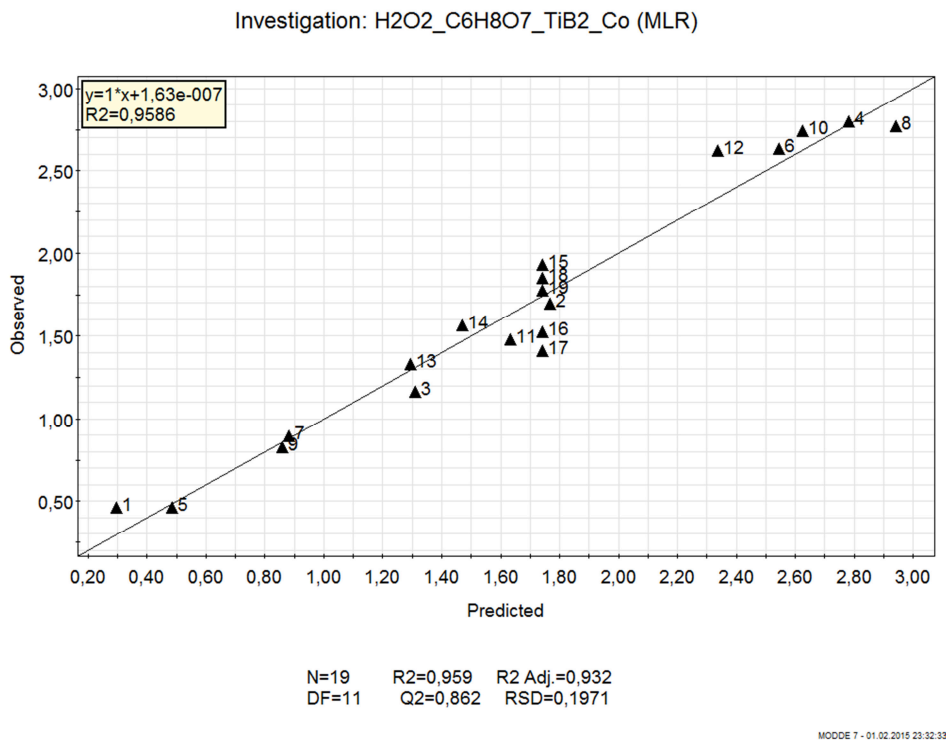


Abbildung 15.17: Observed vs. Predicted-Plot des Co-Laugungs-Modelles Wendeschneidplatte-Typ 3

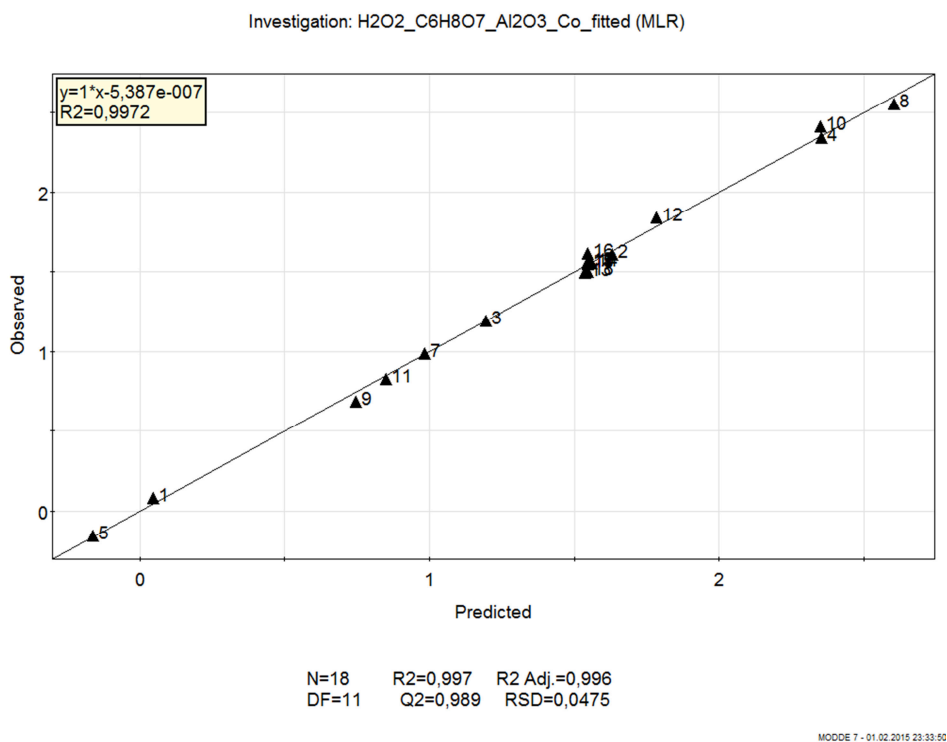


Abbildung 15.18: Observed vs. Predicted-Plot des Co-Laugungs-Modelles Wendeschneidplatte-Typ 4