

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 764 249**

51 Int. Cl.:

C23F 1/38 (2006.01)

C23F 1/44 (2006.01)

C23G 1/20 (2006.01)

C23G 1/22 (2006.01)

C23F 1/36 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.04.2009 PCT/EP2009/002631**

87 Fecha y número de publicación internacional: **05.11.2009 WO09132758**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.04.2009 E 09737802 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.10.2019 EP 2276875**

54 Título: **Procedimiento para decapar piezas de trabajo y solución de decapado**

30 Prioridad:
02.05.2008 US 49890 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
02.06.2020

73 Titular/es:
**OERLIKON SURFACE SOLUTIONS AG,
PFÄFFIKON (100.0%)
Churerstrasse 120
8808 Pfäffikon, CH**

72 Inventor/es:
**ANDREOLI, TAMARA y
RAUCH, UDO**

74 Agente/Representante:
ISERN JARA, Jorge

ES 2 764 249 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para decapar piezas de trabajo y solución de decapado

5 La presente invención se refiere al ámbito del decapado químico húmedo de piezas de trabajo, en particular de herramientas y componentes que están cubiertos con una capa de material duro. Un enfoque particular se encuentra en el descolado de capas de material duro que contienen óxidos, en particular óxidos de aluminio y cromo (capas de AlCrO).

10 Trasfondo de la invención

Desde hace tiempo, es habitual en el mecanizado de metal utilizar herramientas recubiertas, puesto que estas presentan propiedades mejoradas en numerosos aspectos en comparación con las herramientas no recubiertas: aumento de las temperaturas de funcionamiento, mayores velocidades de corte, vidas útiles más largas, estabilidad
 15 en los bordes, resistencia a la corrosión, etc. Sin embargo, se utilizan capas optimizadas en cuanto a la protección contra el desgaste y la dureza también en otros componentes que están expuestos a condiciones comparables durante el uso y, consecuentemente, requieren las mismas propiedades; ejemplos son piezas de cojinete y componentes para la industria automovilística tales como pistones recubiertos, boquillas de inyección, etc.

20 Junto con el recubrimiento, existe el problema del decapado, en este caso, sobre todo para piezas cuyo recubrimiento es o bien defectuoso o, en el caso de herramientas, que deberían decaparse, reacondicionarse y recubrirse de nuevo.

Los variados requisitos de utilización dan como resultado una amplia gama de capas y sistemas de capas especializados, que a su vez conllevan diferentes requisitos de decapado. El decapado debería ser económico (rápido, sin aparatos complicados, materiales de consumo baratos, aplicable para tantas capas como sea posible), seguro (tan pocas sustancias peligrosas como sea posible), respetuoso con el medio ambiente y, por último, pero no por ello menos importante, la herramienta de soporte de capas o el componente no debería dañarse por el decapado.

30 Estado de la técnica

Por el estado de la técnica, en particular para recubrimientos que contienen titanio tales como TiN, TiCN, TiAlN, se conocen una pluralidad de fórmulas para procedimientos y soluciones de decapado químico húmedo. Estos se basan generalmente en peróxido de hidrógeno con un estabilizador. El documento EP 1 029 117 propone un procedimiento de decapado, en el que se emplean peróxido de hidrógeno una base y al menos un ácido o la sal de un ácido.

35 La solicitud de patente DE 4339502 describe el decapado no destructivo de sustratos de metal duro, recubiertos con, entre otras cosas, capas de TiAlN. Las ventajas en comparación con procedimientos anteriores se indican por que, además de los agentes complejantes y estabilizadores comunes, inhibidores con el fin de la protección contra la corrosión, también se utilizan otras sustancias auxiliares, así como la solución se ajusta a un valor de pH que, en interacción con los otros reactivos, evita una liberación de Co de la pieza de trabajo. Las desventajas de esta solución son la duración de decapado comparativamente larga para TiAlN y otros recubrimientos, la utilización relativamente alta de productos químicos y los costes asociados a ello, las formulaciones y condiciones de reacción relativamente complicadas (porque deben seguirse con precisión), así como el uso de reactivos que contienen flúor.

45 En el documento WO 2005/073433 se propone, para mejorar el comportamiento de decapado, aplicar una capa que contiene cromo o aluminio sobre un sustrato y decapar la pieza de trabajo con una solución alcalina, que contiene un agente de oxidación potente, por ejemplo, una solución de permanganato. En particular, se propone, si desea eliminar capas de metales duros que son sensibles frente a un ambiente demasiado alcalino, a altas concentraciones de permanganato, tales como aproximadamente de 20 a 50 g/l, ajustar un valor de pH de aproximadamente 7 para desprender las capas. Para decapar piezas de trabajo que son insensibles frente a soluciones alcalinas, tales como sustratos de acero y muchas otras aleaciones que contienen hierro, se recomienda un intervalo de pH más alto de entre 9 y 14, siendo suficiente una menor concentración de permanganato, por ejemplo, entre 10 y 30 g/l, para lograr un decapado completo de capas de AlCrN de 2 a 10 µm de espesor en el plazo de 15 a 60 minutos incluso a temperatura ambiente (aproximadamente de 15 a 30 °C). Para una concentración de permanganato superior a 30 g/l, se indica que la velocidad de decapado se incrementa nuevamente.

60 El documento US 2005/241679 A1 revela el decapado completo de capas de AlCrN de 2 a 10 µm de espesor a temperatura ambiente, en el plazo de 15 a 60 minutos con una solución alcalina de permanganato, que contiene el 1-3 % en peso de KMnO4.

El documento DE 23 39 608 A1 revela una solución alcalina de permanganato, que contiene el 4-6 % en peso de KMnO4, el 8-11 % en peso de NaOH, el 8-11 % en peso de Na2CO3, y como resto agua.

65 Objetivo de la invención

En la práctica, se ha comprobado que las soluciones propuestas en el documento WO 2005/073433, por ejemplo,

ejemplo 5 con los componentes principales 20 g/l de NaOH y 20 g/l de KMnO₄, no son óptimas para capas modernas de AlCrN tales como la Balinit Alcrona conocida en el mercado. Puesto que estas capas permiten una temperatura de aplicación máxima de más de 1000 °C, se supone que, dependiendo del uso real, se almacena oxígeno en la capa de AlCrN y esta se comprime por ello. Por ello, el comportamiento de decapado se deteriora notablemente.

5 En principio, ocurre el mismo problema en el caso de capas de AlCrO (óxidos de aluminio y cromo), que no se pueden decapar en absoluto con una solución de acuerdo con el ejemplo 5 como se ha descrito anteriormente.

10 Aparte de eso, se conocía que, debido a la sensibilidad de los metales duros frente a las soluciones fuertemente alcalinas, no puede lograrse ninguna solución de decapado universal económica para aceros y metales duros en este ámbito de recubrimientos de materiales duros.

15 Por eso, el objetivo de la invención consiste en indicar un procedimiento para decapar o una solución de decapado, que permiten eliminar de manera económica capas de material duro de al menos AlCr, AlCrN y/o AlCrO de una pieza de trabajo, sin dañar sustancialmente la propia pieza de trabajo.

Representación de la invención

20 De acuerdo con la invención, este objetivo se resuelve con un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, estando representado el sistema de material para desprender un sistema de capas de una pieza de trabajo como solución alcalina acuosa con el 4 por ciento en peso de KMnO₄, encontrándose simultáneamente el porcentaje alcalino entre el 8 y

25 el 11 por ciento en peso, preferentemente en el 10 por ciento en peso. En una forma de realización, el porcentaje alcalino se forma por KOH o NaOH, encontrándose el valor de pH de la solución por encima de 13, preferentemente por encima de 13,5.

30 Una pieza de trabajo que debiera someterse a un procedimiento de acuerdo con la invención presenta un sistema de capas en la pieza de trabajo que comprende al menos una capa, que a su vez presenta al menos uno de los siguientes materiales: TiAlCr metálico así como otras aleaciones de AlCr; o uno de sus nitruros, carburos, boruros, óxidos o su combinación, así como óxidos de aluminio. El procedimiento de acuerdo con la invención para desprender este sistema de capas prevé introducir la pieza de trabajo en una solución de decapado de acuerdo con la descripción anterior y tratarla ahí durante un tiempo predeterminado. La solución puede moverse durante el tratamiento, por ejemplo, agitando o moviendo la pieza de trabajo. El tratamiento se realiza preferentemente a temperatura ambiente, por ejemplo, entre 15 y 30 °C, pero también es posible a temperaturas más altas, por ejemplo, hasta 60 o 70 °C. Aparte de eso, pueden preverse etapas de tratamiento previas y posteriores, que también comprende, por ejemplo, tratamientos superficiales químicos o mecánicos. Entre ellos se incluyen al menos una de las siguientes posibilidades de tratamiento: enjuague, limpieza, tratamiento por baño ultrasónico, secado, radiación, cepillado, tratamiento térmico.

RESULTADOS EXPERIMENTALES

40 En lo sucesivo se emplean distintas abreviaturas. Los materiales 1.2379, ASP2023 (1.3343), 1.2344, SDK (1.3344) y QRS (1.2842) designan diferentes tipos de acero, entre ellos aceros de alta aleación y aceros de alta velocidad. TTX, THM y TTR designan placas de corte giratorias hechas de carburos de tungsteno de diferente composición. "Helica" remite a un material de capa a base de AlCr, que se conoce en el mercado con el nombre comercial Balinit® Helica. 45 "Alcrona" designa un recubrimiento de AlCrN, que está en el mercado como Balinit® Alcrona.

Como soluciones de decapado se usaron:

- 50 - una solución de acuerdo con el estado de la técnica como se describió anteriormente con el 2 % de KMnO₄ y el 2 % de NaOH, denominación en lo sucesivo: 2K/2Na
- una primera solución de acuerdo con la presente invención con el 4 % de KMnO₄ y el 10 % de NaOH, denominación en lo sucesivo: 4K/10Na
- 55 - una segunda solución de acuerdo con la presente invención con el 4 % de KMnO₄ y el 10 % de KOH, denominación en lo sucesivo: 4K/10K

Ensayo 1: Eficacia

Está indicado cuántas probetas pudieron decaparse por completo respectivamente en 50 ml de solución.

| Tabla 1 | | |
|----------------|--|-----------|
| Solución: | Pieza de trabajo/material de la probeta: | Decapado: |
| (continuación) | | |
| Tabla 1 | | |
| 2K/2Na | SDK | 11 |

60

ES 2 764 249 T3

| | | |
|-----------|--|-----------|
| 4K/10Na | SDK | 27 |
| Solución: | Pieza de trabajo/material de la probeta: | Decapado: |
| 4K/10K | SDK | 28 |
| 2K/2Na | THM | 6 |
| 4K/10Na | THM | 11 |
| 4K/10K | THM | 12 |

Ensayo 2: Influencia sobre el sustrato

5 Aparte de eso, otro criterio importante es con qué intensidad una solución ataca la superficie del respectivo material base o pieza de trabajo. En las siguientes tablas está indicada qué composición superficial presentaban las probetas no recubiertas, que estuvieron expuestas a la respectiva solución durante una hora. A modo de comparación, también se indican valores de una solución 2K/2Na. Los porcentajes de determinados elementos en la superficie de la probeta se midieron mediante EDX (siglas en inglés para espectroscopia de rayos X de energía dispersiva, un procedimiento de análisis de materiales).

10

Solución 2K/2Na. Todas las indicaciones numéricas en % en peso

| | Si | Mn | Cr | Mo | V | W | Fe |
|---------|------|------|-------|------|------|------|-------|
| SDK | 0,41 | 0,48 | 4,14 | 4,97 | 1,67 | 9,58 | 78,74 |
| QRS | 0,37 | 2,55 | 0,58 | | 0,27 | | 96,24 |
| ASP2023 | 0,72 | 0,85 | 4,27 | 3,35 | 1,97 | 6,42 | 82,43 |
| 1.2379 | 0,65 | 0,5 | 11,83 | 1 | 1,09 | | 84,93 |
| 1.2344 | 1,13 | 0,55 | 5,41 | 1,49 | 1,07 | | 90,35 |

15 Solución 4K/10K. Todas las indicaciones numéricas en % en peso

15

| | Si | Mn | Cr | Mo | V | W | Fe |
|---------|------|------|------|------|------|------|-------|
| SDK | 0,35 | 0,39 | 4,07 | 3,33 | 1,32 | 6,73 | 83,81 |
| QRS | 0,41 | 2,33 | 0,68 | | 0,38 | | 96,2 |
| ASP2023 | 0,72 | 0,52 | 4,18 | 2,5 | 1,35 | 5,99 | 84,75 |
| 1.2379 | 0,71 | 0,97 | 8,13 | 0,78 | 0,71 | | 88,7 |
| 1.2344 | 1,13 | 0,55 | 5,18 | 1,26 | 0,95 | 3,49 | 87,44 |

Solución 4K/10Na. Todas las indicaciones numéricas en % en peso

| | Si | Mn | Cr | Mo | V | W | Fe |
|---------|------|------|------|------|------|------|-------|
| SDK | 0,2 | 0,68 | 3,96 | 3,16 | 1,27 | 7,17 | 83,56 |
| QRS | 0,4 | 2,17 | 0,49 | | 0,19 | | 96,76 |
| ASP2023 | 1,4 | 0,89 | 3,87 | 2,59 | 1,53 | | 89,72 |
| 1.2379 | 0,67 | 0,41 | 7,78 | 0,69 | 0,47 | | 89,98 |
| 1.2344 | 1,02 | 0,6 | 5,48 | 1,27 | 1,07 | 0,85 | 89,71 |

20 Solución 2K/2Na. Todas las indicaciones numéricas en % en peso

| | W | Co | Ti | Ta |
|-----|-------|-------|-------|-------|
| THM | 91,74 | 8,26 | | |
| TTX | 42,41 | 24,18 | 19,27 | 14,15 |
| TTR | 42,97 | 39,84 | 8,04 | 9,15 |

Solución 4K/10K. Todas las indicaciones numéricas en % en peso

| | W | Co | Ti | Ta |
|-----|-------|-------|-------|------|
| THM | 81,12 | 18,88 | | |
| TTX | 56,62 | 22,02 | 13,02 | 8,33 |

25

(continuación)

| | | | | |
|-----|-------|-------|----|-----|
| TTR | 28,72 | 53,08 | 10 | 8,2 |
|-----|-------|-------|----|-----|

ES 2 764 249 T3

Solución 4K/10Na. Todas las indicaciones numéricas en % en peso

| Tabla 7 | | | | |
|---------|-------|-------|-------|-------|
| | W | Co | Ti | Ta |
| THM | 72,45 | 27,55 | | |
| TTX | 33,6 | 34,86 | 17,47 | 14,07 |
| TTR | 9,48 | 64,57 | 11,63 | 14,31 |

5 Ensayo 3: tiempos de decapado

Para ello, los tiempos de decapado para diferentes probetas y diferentes capas se determinaron en condiciones comparables estandarizadas. La tabla indica en qué tiempo (minutos) una capa de 4 µm de espesor se elimina por completo de la pieza de trabajo.

10

Todos los valores de la tabla en minutos:

| Tabla 8 | | | | | |
|----------|------------|------------|-------------|-------------|-------------------|
| Solución | Helica SDK | Helica THM | Alcrona SDK | Alcrona THM | Óxido de aluminio |
| 2K/2Na | 83 | 347 | 31 | 31 | ./. |
| 4K/10Na | 31 | 136 | 12 | 26 | 93 |
| 4K/10K | 26 | 90 | 12 | 19 | 130 |

15 Ensayo 4: Decapado de WC/C

Las probetas (pistones) con un recubrimiento de carburo de tungsteno de 0,8 µm con un alto porcentaje de carbono se decaparon con 4K/10Na y 4K/10K. Después de 12 horas de tiempo de actuación con 4K/10K, la probeta estaba decapada, con 4K/10Na aún no.

20 Ensayo 5: Desprendimiento en metal duro

Las probetas (fresadoras de metal duro de 2 labios, diámetro de 8 mm, capa de Alcrona) se expuso a la solución de decapado durante 30 minutos y después se radió con abrasivo F500 a 3 bar. El desprendimiento se midió en µm. Después, la herramienta se recubrió nuevamente, se decapó, se midió, etc. La siguiente tabla muestra el desprendimiento en µm.

25

| Tabla 9 | | |
|----------|--------------------------|--------------------------|
| Solución | 1 x decapado y radiación | 5 x decapado y radiación |
| 2K/2Na | 2 | 11 |
| 4K/10K | 4,5 | 12 |
| 4K/10Na | 5,5 | 15 |

Resultado:

30 Los metales duros convencionales o metales de carburo sinterizados constan del 90-94 % de carburo de tungsteno como fase de refuerzo y del 6-10 % de cobalto como aglutinante/fase de enlace. En el proceso de sinterización, el aglutinante se funde a causa de su punto de fusión más bajo (en comparación con el carburo) y une los granos de carburo. Hay variantes de material que, además de carburo de tungsteno, contienen aparte de eso TiC (carburo de titanio), TiN (nitruro de titanio) o TaC (carburo de tantalio), con una fase de enlace de Ni, Co o Mo. Ejemplos de tales metales duros denominados cermets son los materiales TTX y TTR enumerados en esta solicitud (TTX: 60 % de WC, 31% de TiC+Ta(Nb)C + 9 % de Co).

35

Por eso, en el proceso de decapado resulta crítica sobre todo la conservación de la fase de enlace, la solución de decapado no debe disolver la propia herramienta. Por ello, el estado de la técnica también propone evitar el ambiente fuertemente alcalino al desprender capas de material duro de metales duros.

40

Como se demostró en ensayos anteriores, a pesar del prejuicio del mundo profesional de no exponer metales duros a soluciones de decapado fuertemente alcalinas, puede indicarse una tal solución. 4K/10Na y 4K/10K presentan ambas un valor de pH de más de 13 y, no obstante, afectan la fase de enlace de cobalto en las probetas de metal duro de acuerdo con las tablas 4 y 5, excepto en un caso (TTX con 4K/10K) significativamente menor que la solución de acuerdo con el estado de la técnica 2K/2Na.

45

La tabla 7 muestra que, cuando las soluciones 4K/10Na y 4K/10K se usan por primera vez, tiene lugar un mayor desprendimiento del sustrato que con la solución de acuerdo con el estado de la técnica. Sin embargo, con el tiempo, resulta que en particular la solución 4K/10K solo origina un desprendimiento insignificativamente mayor que 4K/10Na.

Esto es asombroso, puesto que el alto porcentaje de hidróxido de potasio debería atacar el material base más intensamente que la solución por lo demás comparable con hidróxido de sodio.

5 La siguiente consideración podría servir como hipótesis explicativa: cuando se prepara la solución 4K/10K, se forman en la fórmula nueva cristales verdes, que son una indicación de la formación de manganatos (VI), por reacción en la solución de permanganato con una gran cantidad de hidróxido alcalino. Estos cristales se disuelven nuevamente cuando se usa la solución de decapado.

10 Por lo tanto, se puede suponer que el permanganato se extrae de una solución nueva mediante la reacción respecto al manganato (VI), lo cual reduce la mayor agresividad de 4K/10K realmente esperada por el experto. Los cristales de manganato (VI) se disuelven nuevamente durante el uso, por lo tanto, están directamente disponibles, por una parte, en solución como agentes de oxidación; por otra parte, en la potasa cáustica también puede realizarse una conversión adicional a permanganato. En otras palabras, la solución de decapado 4K/10K se regenera durante el propio uso. Esta hipótesis se respalda por los hallazgos experimentales de la tabla 7, así como de la tabla 1.

15 En el caso de la aplicación al acero, la imagen es más inhomogénea, pero también en este caso debe señalarse que las soluciones de acuerdo con la invención son selectivamente menos agresivas de lo que cabría esperar por la composición química.

20 En lo que se refiere a la eficacia, la tabla 1 muestra que las soluciones de acuerdo con la invención son el doble de eficaces en promedio y permiten tiempos de actuación significativamente más cortos (tabla 1).

25 Como se sabe, la pirolusita precipita de la solución de permanganato durante el proceso de desprendimiento. Por eso, puede ser necesario en algunos casos eliminar residuos de MnO_2 de la superficie de la pieza de trabajo después del decapado químico húmedo. Esto puede realizarse de manera conocida por medio de un baño ultrasónico, pudiéndose emplear como soporte para el procesamiento posterior un ácido débil o una solución tampón en el intervalo ácido a ligeramente alcalino.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para desprender un sistema de capas de una pieza de trabajo, comprendiendo el sistema de capas en la pieza de trabajo al menos una capa que a su vez presenta al menos uno de los siguientes materiales: AlCr metálico, TiAlCr así como otras aleaciones de AlCr; o uno de sus nitruros, carburos, boruros, óxidos o su combinación, así como óxidos de aluminio, caracterizado por que la pieza de trabajo se introduce en una solución de decapado y permanece ahí durante un tiempo predeterminado para el tratamiento, siendo la solución de decapado una solución acuosa alcalina con permanganato de potasio $KMnO_4$, que contiene el 4 por ciento en peso de $KMnO_4$ y en la que simultáneamente el porcentaje alcalino se encuentra entre el 8 y el 11 por ciento en peso.
- 10 2. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el porcentaje alcalino se forma por KOH o NaOH, encontrándose el valor de pH de la solución por encima de 13.
- 15 3. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores 1 a 2, caracterizado por que la solución de decapado presenta una temperatura ambiente entre 15 y 30 °C durante el tratamiento.
- 20 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores 1 a 2, caracterizado por que la solución de decapado presenta una temperatura de hasta 60 °C durante el tratamiento.
- 25 5. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores 1 a 2, caracterizado por que la solución de decapado presenta una temperatura de hasta 70 °C durante el tratamiento.
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores 1 a 5, caracterizado por que, aparte de eso, se prevé al menos una etapa de tratamiento posterior después del desprendimiento del sistema de capas, que también comprende un tratamiento superficial de la pieza de trabajo.
- 30 7. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores 1 a 6, caracterizado por que, aparte de eso, se prevé al menos una etapa de tratamiento previo después del desprendimiento del sistema de capas, que también comprende un tratamiento superficial de la pieza de trabajo.
8. Procedimiento según la reivindicación 6 o 7, caracterizado por que el tratamiento superficial es al menos una de las siguientes posibilidades de tratamiento: enjuague, limpieza, tratamiento por baño ultrasónico, secado, radiación, cepillado, tratamiento térmico.