

(19)



(11)

EP 3 851 554 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
21.07.2021 Patentblatt 2021/29

(51) Int Cl.:
C23C 22/64 ^(2006.01) **C23F 1/38** ^(2006.01)
C25F 3/08 ^(2006.01) **C23C 22/66** ^(2006.01)
C25B 1/28 ^(2021.01) **C25D 5/02** ^(2006.01)
C25D 7/00 ^(2006.01)

(21) Anmeldenummer: **20151629.1**

(22) Anmeldetag: **14.01.2020**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB
GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO
PL PT RO RS SE SI SK SM TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
**BA ME
KH MA MD TN**

(72) Erfinder:
• **Hansal, Wolfgang**
2753 Markt Piestig (AT)
• **Hansal, Selma**
2753 Markt Piestig (AT)
• **Mann, Rudolf**
1140 Wien (AT)

(71) Anmelder: **RENA Technologies Austria GmbH**
2552 Hirtenberg (AT)

(74) Vertreter: **Schwarz & Partner Patentanwälte OG**
Patentanwälte
Wipplingerstraße 30
1010 Wien (AT)

(54) **VERFAHREN ZUM ÄTZEN ODER AUFLÖSEN EINER HARTSTOFFBESCHICHTUNG**

(57) Verfahren zum Ätzen oder Auflösen einer Hartstoffbeschichtung von einem Grundkörper, dadurch gekennzeichnet, dass die Hartstoffbeschichtung in einer wässrigen Lösung behandelt wird, wobei die wässrige Lösung Ferrat und eine starke Base umfasst.

EP 3 851 554 A1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Ätzen oder Auflösen einer Hartstoffbeschichtung.

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

[0002] Schneidende Werkzeuge im metallverarbeitenden Bereich, vor allem Fräser, sind einer hohen mechanischen und thermischen Belastung ausgesetzt. Zur Verbesserung der Schneidleistung sowie zur Verlängerung der Standzeit werden diese Werkzeuge so gefertigt, dass ein Grundkörper nach mechanischer Herstellung an den Arbeitsflächen mit Hartstoffen beschichtet wird. Bei diesen Hartstoffen handelt es sich in der Regel um Verbindungen von Refraktärmetallen (Elemente der 4., 5. und 6. Nebengruppe des Periodensystems, also Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo und W) mit den Elementen B, C, N, O, Al und Si.

[0003] Trotz der großen Härte und Abriebfestigkeit verschleißten diese Hartstoffbeschichtungen beim Gebrauch, sodass am Ende der Standzeit die Hartstoffbeschichtung den Anforderungen nicht mehr genügt. Um den Grundkörper des Werkzeugs, der in der Regel unbeschädigt ist, weiterverwenden zu können, muss er erneut beschichtet werden. Für die erfolgreiche Aufbringung einer Hartstoffbeschichtung mittels Vakuumtechnologie (PVD oder CVD) ist es erforderlich, dass die zu beschichtende Oberfläche des Grundkörpers frei von störenden Verunreinigungen ist. Zu den wichtigsten Verunreinigungen zählen auch die Reste einer vorangegangenen Beschichtung.

[0004] Aus dem Stand der Technik sind zum Entfernen solcher Verunreinigungen - insbesondere von Hartstoffbeschichtungen - verschiedene Verfahren bekannt. Zu den einfachen Verfahren zählen mechanische Strahlverfahren, z.B. Sandstrahlverfahren. Diese Strahlverfahren haben den Nachteil, dass sie sehr unspezifisch sind und Grundkörper und Hartstoffbeschichtung gleichmäßig angreifen, sodass nicht nur die Hartstoffbeschichtung entfernt, sondern auch der Grundkörper beschädigt wird. Spezifischer kann die Hartstoffbeschichtung chemisch entfernt werden, wobei ein in der Literatur (D. Bonacchi et al.; Surface and Coatings Technology 165 (2003) 35-39) beschriebener Prozess zur chemischen Entfernung von AlTiN auf Hartmetallsubstraten eine Mischung aus konzentrierter Schwefelsäure und Kaliumpermanganat beschreibt. Bei einem solchen Verfahren entsteht als instabiles (und potenziell explosives) Zwischenprodukt Manganheptoxid (Mn_2O_7), das als eigentliches Oxidationsmittel wirkt. Dieses Verfahren erweist sich jedoch nicht nur als ineffizient, auch ist es - aufgrund der erhöhten Sicherheitsanforderungen - schwer in der Praxis einsetzbar.

KURZBESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

[0005] Aufgabe der vorliegenden Erfindung war daher

die Bereitstellung eines sicheren Verfahrens zur Entfernung einer Hartstoffbeschichtung von einem Grundkörper, bei welchem der Grundkörper nicht geschädigt wird.

[0006] Gelöst wird diese Aufgabe durch ein Verfahren zum Ätzen oder Auflösen einer Hartstoffbeschichtung, dadurch gekennzeichnet, dass die Hartstoffbeschichtung in einer wässrigen Lösung behandelt wird, wobei die wässrige Lösung Ferrat und eine starke Base umfasst.

[0007] Bei Ferrat handelt es sich um ein sechswertiges Eisen-Ion der Formel $[\text{FeO}_4]^{2-}$. In einer bevorzugten Ausführungsvariante ist das Ferrat in Lösung ein gelöstes Alkalimetallferrat. In einer bevorzugten Ausführungsvariante ist vorgesehen, dass das Alkalimetallferrat Kaliumferrat ist.

[0008] Bevorzugt weist die Lösung einen pH Wert von > 13 auf.

[0009] Bei der starken Base handelt es sich bevorzugt um ein gelöstes Alkalimetallhydroxid. Bevorzugt ist vorgesehen, dass das Alkalimetallhydroxid NaOH umfasst, besonders bevorzugt ist das Alkalimetallhydroxid NaOH.

[0010] In einer Ausführungsvariante ist vorgesehen, dass die Hartstoffbeschichtung auf einem metallischen Grundkörper aufgebracht ist, wobei die Hartstoffbeschichtung den metallischen Grundkörper nur teilweise bedeckt. Für all diese Ausführungsvarianten kann bevorzugt vorgesehen sein, dass jene Bereiche auf dem metallischen Grundkörper ohne Hartstoffbeschichtung vor der Behandlung in der wässrigen Lösung umfassend Ferrat und eine starke Base mit einer Kobaltschicht beschichtet werden.

[0011] Die Kobaltschicht wird vorzugsweise durch galvanische Beschichtung aufgebracht. Eine selektive, dünne galvanische Beschichtung des Hartmetallsubstrates schränkt den Angriff auf den Grundkörper ein.

[0012] Eine besondere Ausführungsvariante sieht vor, dass die Behandlung in einer elektrolytischen Zelle erfolgt. Dies ermöglicht es, dass das Ferrat in der Lösung *in situ* elektrochemisch in der elektrolytischen Zelle hergestellt und bereitgestellt wird. Dazu umfasst die elektrolytische Zelle eine wässrige Lösung mit einem pH-Wert > 13 , zwei Elektroden aus Eisen oder unlegiertem Stahl und einem Gleichrichter, welcher mit den Elektroden verbunden ist. Nach Aktivierung kann mit einer solchen Zelle *in situ* Ferrat in Lösung hergestellt werden. Der Grundkörper mit Hartstoffbeschichtung wird zum Entschichten zwischen den Elektroden platziert.

[0013] Die Hartstoffbeschichtung kann zumindest ein Refraktärmetall ausgewählt aus der Gruppe Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo oder W aufweisen und zumindest ein Element aus der Gruppe B, C, N, O, Al oder Si aufweisen. Besonders bevorzugt ist die Beschichtung TiN, AlTiN oder AlCrN.

[0014] Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, wenn die wässrige Lösung auf eine Temperatur von 40°C bis 80°C , vorzugsweise 50°C bis 70°C erwärmt wird.

[0015] Da sich Lösungen mit Ferrat bei den Reaktionsbedingungen chemisch zersetzen, hat es sich als günstig

erwiesen, wenn die wässrige Lösung enthaltend Ferrat und eine starke Base nach einem Teil der Behandlungsdauer zumindest teilweise erneuert wird.

[0016] Im einfachsten Fall kann dann die wässrige Lösung nach einem Teil der Behandlungsdauer im komplett entfernt werden und durch eine frische wässrige Lösung ersetzt werden. Daher kann das Verfahren vorsehen, dass die wässrige Lösung nach einem Teil der Behandlungsdauer im Wesentlichen komplett entfernt wird und anschließend eine frische wässrige Lösung zugesetzt wird.

[0017] Alternativ dazu kann nach einem Teil der Behandlungsdauer kontinuierlich wässrige Lösung entfernt werden und kontinuierlich frische wässrige Lösung zugesetzt werden. Hier kann eine Art steady-state (also ein dynamisches Gleichgewicht) an abgeführter, verbrauchter Lösung und an zugeleiteter, frischer Lösung eingestellt werden.

[0018] Bevorzugt ist vorgesehen, dass der Grundkörper mit Hartstoffbeschichtung ein Werkzeug, vorzugsweise ein Schneid- oder Schleifwerkzeug ist. In einer Ausführungsvariante ist vorgesehen, dass das Werkzeug einen Grundkörper aus Schnellarbeitsstahl oder Hartmetall aufweist.

[0019] Zusätzlich kann das zu entschichtende Bauteil, d.h. der Grundkörper mit Hartstoffbeschichtung, kontaktiert sein und während des Verfahrens polarisiert werden. Diese Polarisierung kann unter konstantem Strom oder gepulst stattfinden.

[0020] In einem Aspekt betrifft die Erfindung daher eine wässrige Lösung, umfassend 0,05 mmol/l bis 0,23 mol/l Kaliumferrat bei einem pH Wert von > 13.

[0021] In einer Ausführungsvariante betrifft die Erfindung eine wässrige Lösung, umfassend

0,05 mmol/l bis 0,23 mol/l Kaliumferrat und 100 bis 250 g/L NaOH, vorzugsweise 125 bis 200 g/L NaOH, besonders bevorzugt etwa 150 g/L NaOH.

Diese Lösung kann im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden.

[0022] Ein Aspekt der Erfindung betrifft die Verwendung einer wässrigen Lösung, umfassend 0,05 mmol/l bis 0,23 mol/l Kaliumferrat bei einem pH Wert von > 13.

In einer Ausführungsvariante betrifft die Erfindung die Verwendung einer wässrigen Lösung, umfassend

0,05 mmol/l bis 0,23 mol/l Kaliumferrat und 100 bis 250 g/L NaOH, vorzugsweise 125 bis 200 g/L NaOH, besonders bevorzugt etwa 150 g/L NaOH zum Ätzen oder Entschichten von Hartstoffbeschichtungen.

[0023] Ein weiterer Aspekt der Erfindung betrifft eine elektrolytische Zelle, umfassend eine wässrige Lösung

mit einem pH-Wert > 13, zwei Elektroden aus Eisen oder unlegiertem Stahl und einem Gleichrichter, welcher mit den Elektroden verbunden ist. Mit einer solchen Zelle kann man *in situ* Ferrat in Lösung herstellen. Der Grundkörper mit Hartstoffbeschichtung wird zum Entschichten zwischen den Elektroden platziert.

DETAILLIERTE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

[0024] Vorteile und Details der Erfindung werden nachfolgend mittels Figuren und Beispielen erläutert.

[0025] Es zeigt:

Fig. 1: Ein Hartmetallsubstrat (Grundkörper) nach einer Behandlung von einer Stunde mit Kaliumferrat in Natronlauge bei Vergrößerung 1000x.

Fig. 2: Ein EDX-Spektrum des Hartmetallsubstrates von Fig. 1 (Abszisse: keV, Ordinate: Counts).

Fig. 3: Eine AlCrN Hartstoffbeschichtung, die mit Kaliumferrat/NaOH angeätzt wurde bei Vergrößerung 1000x.

Fig. 4: Ein EDX-Spektrum des Hartmetallsubstrates von Fig. 3 (Abszisse: keV, Ordinate: Counts).

Fig. 5: Ein Hartmetallsubstrat (Grundkörper) nach einer Behandlung von einer Stunde mit Kaliumferrat in Natronlauge bei Vergrößerung 3000x.

Fig. 6: Eine AlCrN Hartstoffbeschichtung, die mit Kaliumferrat/NaOH angeätzt wurde bei Vergrößerung 5000x.

Fig. 7: Eine Elektrolysezelle zur *in situ* Herstellung von Ferrat und zur Durchführung des Verfahrens.

[0026] Bei den untersuchten Beispielen handelt es sich um Werkzeuge, die einen Grundkörper aus Schnellarbeitsstahl oder Hartmetall aufwiesen. Diese waren jeweils mit einer Hartstoffbeschichtung aus TiN/AlTiN oder AlCrN versehen. Die Hartstoffbeschichtung war unvollständig, da es für die Aufgabenstellung essentiell war zu Prüfen, dass unbeschichtete Teile der Probe nicht angegriffen werden.

[0027] Zu Beginn der Entschichtungsversuche wurde der Ausgangszustand der Proben mittels REM festgehalten. Die zur Verfügung gestellten Ronden wurden zur Kontaktierung mit Draht umwickelt und alle Seiten mit Ausnahme der halben Frontflächen mit Abdecklack lackiert. Dadurch ist bei den nachfolgenden Untersuchungen, z.B. im Rasterelektronenmikroskop, die direkte Vergleichbarkeit mit dem Ausgangszustand gegeben.

[0028] Als Alternative zu bekannten Entschichtungsverfahren mit Permanganat wurden Ferrate, insbesondere Kaliumferrat, getestet. Dieses Oxidationsmittel ist aus mehreren Gründen dem vorher versuchten Kaliumpermanganat vorzuziehen:

1. Es ist ein stärkeres Oxidationsmittel als Kaliumpermanganat.
2. Die Löslichkeit ist höher.

3. Die Oxidationswirkung kann über den pH-Wert eingestellt werden.
4. Bei der Oxidation von Wolfram entsteht unlösliches Eisenwolframat.
5. Eisen-/Stahlsubstrate werden passiviert und daher nicht angegriffen.
6. Im industriellen Prozess kann Ferrat kostengünstig *in situ* elektrochemisch aus Eisenanoden erzeugt werden, wodurch das Problem der Instabilität umgangen wird.
7. Bei der Verwendung von Natronlauge als Elektrolyt können sehr hohe Konzentrationen erreicht werden.
8. Als Abfallprodukt entsteht unlösliches Eisenhydroxid, das leicht aus der Lösung entfernt werden kann.
9. Alle dazu erforderlichen Chemikalien sind ökologisch unbedenklich, ein auf Ferrat basierender Entschichtungsprozess ist ein Beispiel für "Grüne Chemie"

[0029] Natriumferrat ist kommerziell nicht verfügbar, weil es so gut löslich ist, dass es nicht als Feststoff aus seiner Lösung erhalten werden kann (s. Punkt 7 oben). Die Löslichkeit von Kaliumferrat ist deutlich geringer, es kann durch KOH ausgefällt werden, daher ist es kommerziell erhältlich. Für die Versuche wurde Kaliumferrat in 5M Natronlauge verwendet, um so eine mittlere Löslichkeit zu erreichen. Zur leichteren Beurteilung der Eignung dieses Oxidationsmittels wurde als Probe eine crosal-plus® (AlCrN) Hartstoffbeschichtete Hartmetallrunde verwendet, da crosal-plus® leichter oxidierbar ist als extral-plus® (AlTiN).

[0030] Der Versuch wurde bei etwa 60°C durchgeführt, wo die Lösung alle 10 Minuten getauscht wurde, da sich das Ferrat unter diesen Bedingungen langsam unter Sauerstoffentwicklung zersetzt. Der Entschichtungsversuch wurde etwa 1h lang durchgeführt.

[0031] Wie in Fig. 1 und Fig. 5 zu sehen ist, findet unter den verwendeten Bedingungen ein leichter Angriff auf die Kobaltmatrix des Hartmetalls statt. Der Angriff ist auch aus dem EDX-Spektrum (Fig. 2) ablesbar; der Kobalt-Peak ist deutlich schwächer als bei reinem Hartmetall. Fig. 3 und Fig. 6 zeigen einen deutlich sichtbaren Ätzangriff auf die crosal®-Schicht; die Zusammensetzung der Schicht wird durch die Ätzung nicht verändert (Fig. 4), das heißt, es wird kein Bestandteil bevorzugt herausgelöst.

[0032] Es konnte gezeigt werden, dass es mit einem Elektrolytsystem möglich ist, PVD-Schichten sowohl von Hartmetall als auch von Schnellarbeitsstahl elektrochemisch zu entfernen, ohne das Basismaterial stark flächig anzugreifen. Diese Versuche wurden lediglich mit Gleichstrom durchgeführt; es ist zu erwarten, dass der beobachtete geringe Lochfraß durch die Optimierung des Elektrolyten sowie den Übergang von Gleichstrom zu gepulstem Strom eliminiert werden kann.

[0033] Weiters wurde der Ansatz erfolgreich getestet,

freiliegende Substratflächen vor der Entschichtung mit einer galvanisch aufgetragenen Kobaltschicht vor dem Angriff durch das Entschichtungsverfahren zu schützen. Durch eine Optimierung dieser Beschichtung in Hinblick auf Selektivität und Dichtheit der Kobalt-Schutzschicht kann der Angriff auf das Substrat praktisch vollständig ausgeschlossen werden.

[0034] Bei Ausführungsformen, wo in jenen Bereichen auf dem metallischen Grundkörper ohne Hartstoffbeschichtung vor der Behandlung eine Kobaltschicht aufgebracht wurde, konnte der Grundkörper vor der eigentlichen Behandlung besser geschützt werden. Durch eine Optimierung dieser Beschichtung in Hinblick auf Selektivität und Dichtheit der Kobalt-Schutzschicht kann der Angriff auf das Substrat praktisch vollständig ausgeschlossen werden.

[0035] Als grüne Alternative zu den existierenden Entschichtungssystemen ist auch Ferrat (als Natrium- oder Kaliumsalz) anwendbar. Die Anwendungsmöglichkeiten von Ferrat sind vielfältig. Es könnte nicht nur zur Entschichtung der beschriebenen Systeme dienen, sondern allgemein zur Behandlung, zum Ätzen von Oberflächen.

[0036] Eine weitere besonders bevorzugte Ausführungsform ist die elektrochemische *in-situ* Herstellung von Ferrat (Fig. 7). Diese umfasst eine Elektrolysezelle (D), befüllt mit einer wässrigen Lösung von 150 g/L NaOH (C), welche auf 60 °C erwärmt wird. Zwei Bleche aus Eisen oder unlegiertem Stahl (A und B) dienen als Elektroden und sind an einem Gleichrichter (F) angeschlossen. Durch Anlegen eines rechteckigen Wechselstromsignals (200 ms, 10 A/dm² anodisch - 50 ms 20 A/dm² kathodisch) wird an der Anode Ferrat generiert. Das zu entschichtende Werkstück (z. B. AlTiN auf WC/Co) befindet sich in der Lösung, ist jedoch nicht mit dem Gleichrichter kontaktiert, sodass ein chemischer Angriff auf die Hartstoffbeschichtung erfolgen kann.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Ätzen oder Auflösen einer Hartstoffbeschichtung von einem Grundkörper, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Hartstoffbeschichtung in einer wässrigen Lösung behandelt wird, wobei die wässrige Lösung Ferrat und eine starke Base umfasst.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Ferrat ein Alkalimetallferrat, vorzugsweise Kaliumferrat umfasst.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Base ein Alkalimetallhydroxid, vorzugsweise NaOH ist.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Hartstoffbeschichtung auf einem metallischen Grundkörper auf-

gebracht ist, wobei die Hartstoffbeschichtung den metallischen Grundkörper nur teilweise bedeckt.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Behandlung in einer elektrolytischen Zelle erfolgt, wobei Ferrat *in situ* durch Elektrolyse von metallischem Eisen oder unlegiertem Stahl hergestellt wird. 5
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Hartstoffbeschichtung zumindest ein Refraktärmetall ausgewählt aus der Gruppe Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo oder W aufweist und zumindest ein Element aus der Gruppe B, C, N, O, Al oder Si aufweist. 10
15
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** die wässrige Lösung nach einem Teil der Behandlungsdauer zumindest teilweise erneuert wird. 20
8. Verfahren nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** nach einem Teil der Behandlungsdauer kontinuierlich wässrige Lösung entfernt wird und kontinuierlich frische wässrige Lösung zuge- 25
setzt wird.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Grundkörper mit Hartstoffbeschichtung ein Werkzeug, vorzugsweise ein Schneid- oder Schleifwerkzeug ist. 30
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** jene Bereiche auf dem metallischen Grundkörper ohne Hartstoffbe- 35
schichtung vor der Behandlung in der wässrigen Lösung umfassend Ferrat und eine starke Base mit einer Kobaltschicht beschichtet werden.
11. Wässrige Lösung, umfassend 40
0,05 mmol/l bis 0,23 mol/l Kaliumferrat bei einem pH Wert von > 13.
12. Verwendung einer wässrigen Lösung, umfassend 45
0,05 mmol/l bis 0,23 mol/l Kaliumferrat bei einem pH Wert von > 13
zum Ätzen oder Entschichten von Hartstoffbeschichtungen.
13. Wässrige Lösung nach Anspruch 11 oder Verwen- 50
dung nach Anspruch 12, **gekennzeichnet durch** 0,05 mmol/l bis 0,23 mol/l mol/l Kaliumferrat und 50 bis 250 g/L NaOH, vorzugsweise 125 bis 200 g/L NaOH, besonders bevorzugt etwa 150 g/LNaOH. 55
14. Elektrolytische Zelle, umfassend eine wässrige Lösung mit einem pH-Wert > 13, zwei Elektroden aus Eisen oder unlegiertem Stahl und einem Gleichrich-

ter, welcher mit den Elektroden verbunden ist.

15. Elektrolytische Zelle nach Anspruch 14, **gekennzeichnet durch** einen hartstoffbeschichteten Körper zwischen den Elektroden.



Fig. 1

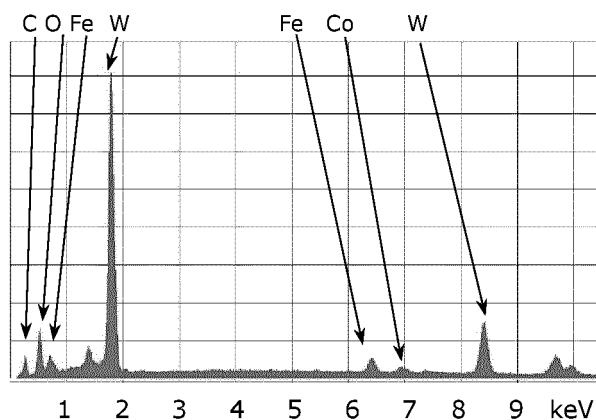


Fig. 2

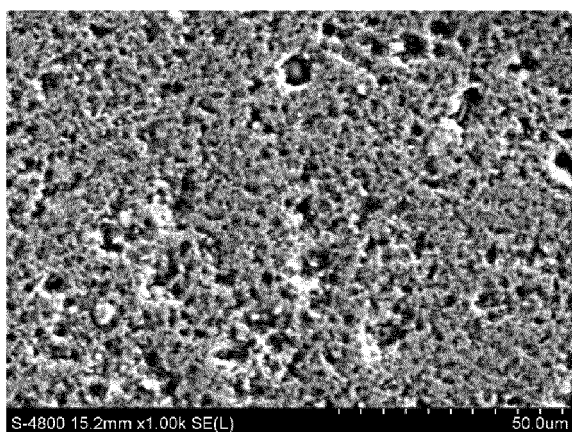


Fig. 3

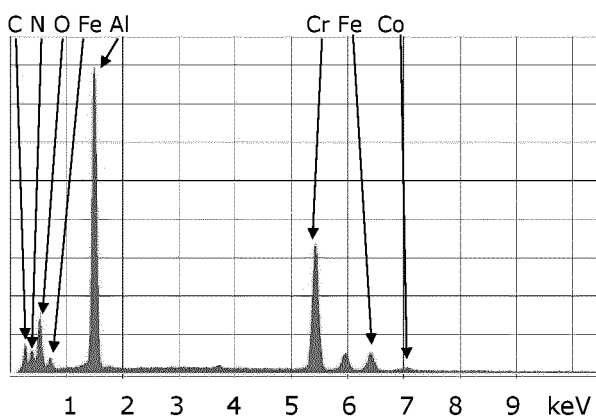


Fig. 4

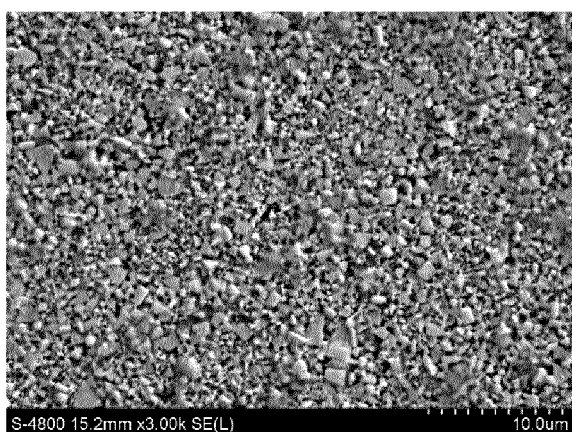


Fig. 5

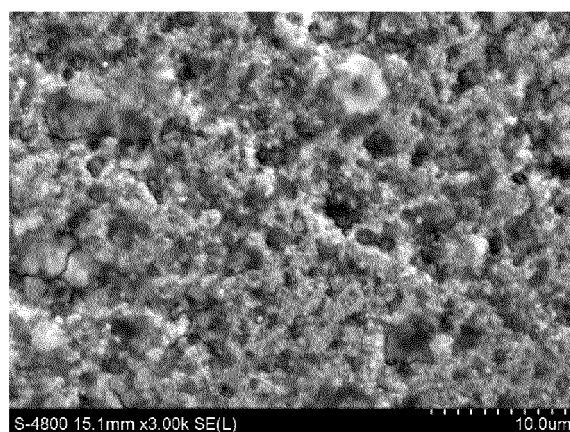


Fig. 6

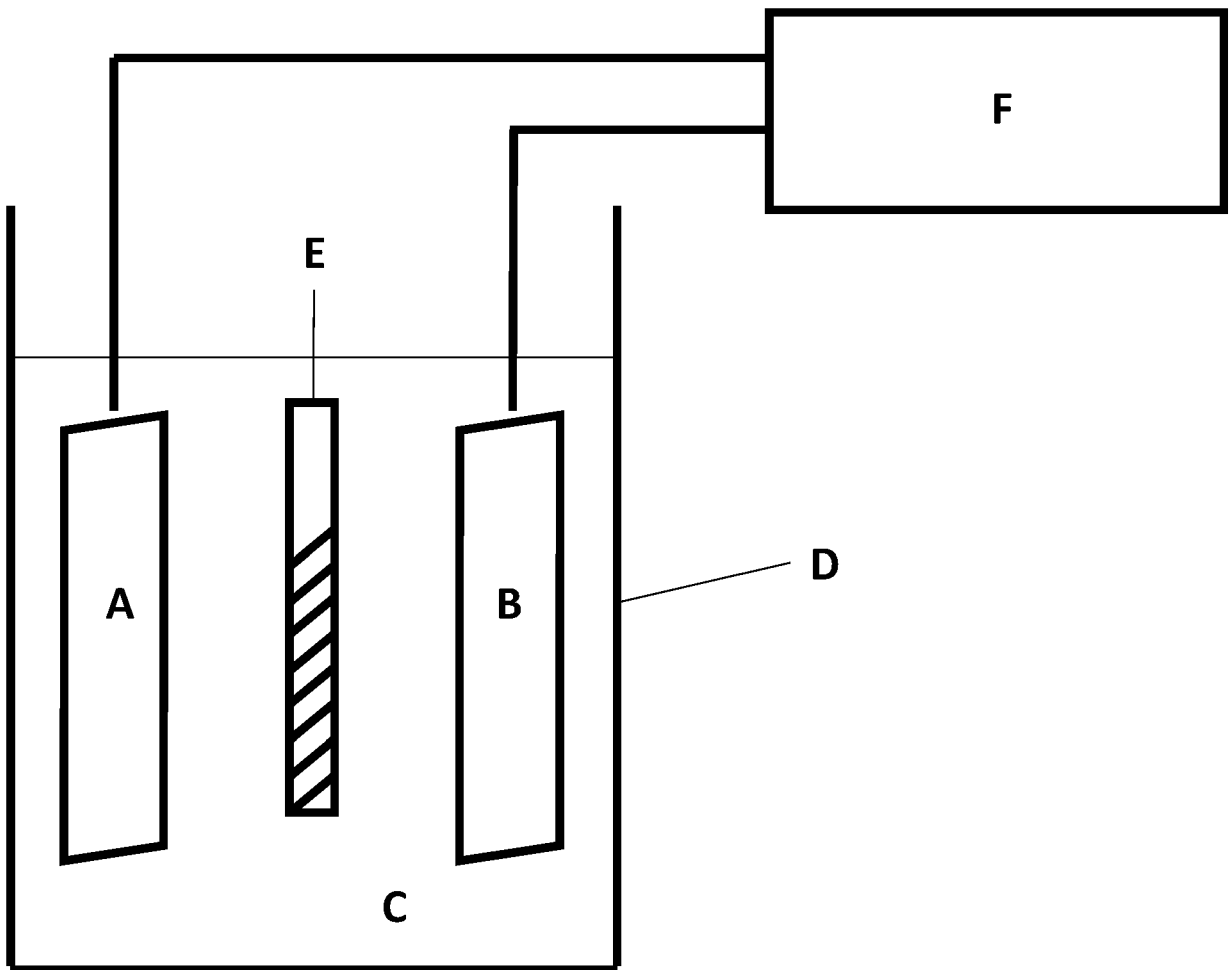


Fig. 7



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

 Nummer der Anmeldung
EP 20 15 1629

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	DE 699 15 372 T2 (LYNNTECH INC [US]) 19. Mai 2005 (2005-05-19) * Beispiele 1, 3 * * Absatz [0049] *	1-3,5, 7-15	INV. C23C22/64 C23F1/38 C25F3/08 C23C22/66
X	JP S51 80631 A (TOKYO SHIBAURA ELECTRIC CO) 14. Juli 1976 (1976-07-14) * Zusammenfassung * * Absatz [0002] *	1-4,6	ADD. C25B1/28 C25D5/02 C25D7/00
X	DE 25 34 213 A1 (LICENTIA GMBH) 17. Februar 1977 (1977-02-17) * Zusammenfassung * * Beispiele 1, 2 *	1-4,6	
X	US 2 728 695 A (RUFFORD HARRISON JOHN) 27. Dezember 1955 (1955-12-27) * Beispiel *	1-3	
X	DE 850 368 C (WENZEL LETFUSS) 25. September 1952 (1952-09-25) * Absätze [0007] - [0009] * * Anspruch 1 *	1-3,5, 14,15	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC) C23C C23F C25F C25B C25D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 18. September 2020	Prüfer Lange, Ronny
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)



5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

GEBÜHRENPFLICHTIGE PATENTANSPRÜCHE

Die vorliegende europäische Patentanmeldung enthielt bei ihrer Einreichung Patentansprüche, für die eine Zahlung fällig war.

☐ Nur ein Teil der Anspruchsgebühren wurde innerhalb der vorgeschriebenen Frist entrichtet. Der vorliegende europäische Recherchenbericht wurde für jene Patentansprüche erstellt, für die keine Zahlung fällig war, sowie für die Patentansprüche, für die Anspruchsgebühren entrichtet wurden, nämlich Patentansprüche:

☐ Keine der Anspruchsgebühren wurde innerhalb der vorgeschriebenen Frist entrichtet. Der vorliegende europäische Recherchenbericht wurde für die Patentansprüche erstellt, für die keine Zahlung fällig war.

MANGELNDE EINHEITLICHKEIT DER ERFINDUNG

Nach Auffassung der Recherchenabteilung entspricht die vorliegende europäische Patentanmeldung nicht den Anforderungen an die Einheitlichkeit der Erfindung und enthält mehrere Erfindungen oder Gruppen von Erfindungen, nämlich:

Siehe Ergänzungsblatt B

☒ Alle weiteren Recherchegebühren wurden innerhalb der gesetzten Frist entrichtet. Der vorliegende europäische Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.

☐ Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der eine zusätzliche Recherchegebühr gerechtfertigt hätte, hat die Recherchenabteilung nicht zur Zahlung einer solchen Gebühr aufgefordert.

☐ Nur ein Teil der weiteren Recherchegebühren wurde innerhalb der gesetzten Frist entrichtet. Der vorliegende europäische Recherchenbericht wurde für die Teile der Anmeldung erstellt, die sich auf Erfindungen beziehen, für die Recherchegebühren entrichtet worden sind, nämlich Patentansprüche:

☐ Keine der weiteren Recherchegebühren wurde innerhalb der gesetzten Frist entrichtet. Der vorliegende europäische Recherchenbericht wurde für die Teile der Anmeldung erstellt, die sich auf die zuerst in den Patentansprüchen erwähnte Erfindung beziehen, nämlich Patentansprüche:

☐ Der vorliegende ergänzende europäische Recherchenbericht wurde für die Teile der Anmeldung erstellt, die sich auf die zuerst in den Patentansprüchen erwähnte Erfindung beziehen (Regel 164 (1) EPÜ).



**MANGELNDE EINHEITLICHKEIT
DER ERFINDUNG
ERGÄNZUNGSBLATT B**

Nummer der Anmeldung

EP 20 15 1629

Nach Auffassung der Recherchenabteilung entspricht die vorliegende europäische Patentanmeldung nicht den Anforderungen an die Einheitlichkeit der Erfindung und enthält mehrere Erfindungen oder Gruppen von Erfindungen, nämlich:

1. Ansprüche: 2, 3, 13(vollständig); 1, 11, 12(teilweise)

Erfinderische Idee I betrifft ein Verfahren zum Ätzen oder Auflösen einer Hartstoffbeschichtung von einem Grundkörper, wobei die Hartstoffbeschichtung in einer wässrigen Lösung behandelt wird, wobei die wässrige Lösung Ferrat und eine starke Base umfasst und das Ferrat ein Alkalimetallferrat, vorzugsweise Kaliumferrat umfasst und/oder die Base ein Alkalimetallhydroxid, vorzugsweise NaOH ist. Erfinderische Idee I betrifft auch die entsprechende wässrige Lösung bzw. deren Verwendung.

2. Ansprüche: 4, 6, 9, 10(vollständig); 1, 11, 12(teilweise)

Erfinderische Idee II betrifft ein Verfahren zum Ätzen oder Auflösen einer Hartstoffbeschichtung von einem Grundkörper, wobei die Hartstoffbeschichtung in einer wässrigen Lösung behandelt wird, wobei die wässrige Lösung Ferrat und eine starke Base umfasst und wobei die Hartstoffbeschichtung auf einem metallischen Grundkörper aufgebracht ist, wobei die Hartstoffbeschichtung den metallischen Grundkörper nur teilweise bedeckt und/oder die Hartstoffbeschichtung zumindest ein Refraktärmetall ausgewählt aus der Gruppe Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo oder W aufweist und zumindest ein Element aus der Gruppe B, C, N, O, Al oder Si aufweist und/oder der Grundkörper mit Hartstoffbeschichtung ein Werkzeug, vorzugsweise ein Schneid- oder Schleifwerkzeug ist. Erfinderische Idee II betrifft auch die entsprechende wässrige Lösung bzw. deren Verwendung.

3. Ansprüche: 5, 7, 8, 14, 15(vollständig); 1, 11, 12(teilweise)

Erfinderische Idee III betrifft ein Verfahren zum Ätzen oder Auflösen einer Hartstoffbeschichtung von einem Grundkörper, wobei die Hartstoffbeschichtung in einer wässrigen Lösung behandelt wird, wobei die wässrige Lösung Ferrat und eine starke Base umfasst und die Behandlung in einer elektrolytischen Zelle erfolgt, wobei Ferrat in situ durch Elektrolyse von metallischem Eisen oder unlegiertem Stahl hergestellt wird und/oder die wässrige Lösung nach einem Teil der Behandlungsdauer zumindest teilweise erneuert wird wobei optional nach einem Teil der Behandlungsdauer kontinuierlich wässrige Lösung entfernt wird und kontinuierlich frische wässrige Lösung zugesetzt wird. Erfinderische Idee III betrifft auch die entsprechende wässrige Lösung bzw. deren Verwendung, sowie die entsprechende elektrolytische Zelle.

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 20 15 1629

5 In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

18-09-2020

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 69915372 T2	19-05-2005	AT 261003 T	15-03-2004
		AT 318943 T	15-03-2006
		AU 2186800 A	03-07-2000
		AU 2188800 A	03-07-2000
		DE 69915372 T2	19-05-2005
		DE 69930163 T2	17-08-2006
		DK 1149185 T3	07-06-2004
		EP 1149185 A1	31-10-2001
		ES 2213403 T3	16-08-2004
		WO 0036182 A1	22-06-2000
JP S5180631 A	14-07-1976	KEINE	
DE 2534213 A1	17-02-1977	KEINE	
US 2728695 A	27-12-1955	KEINE	
DE 850368 C	25-09-1952	KEINE	

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- **D. BONACCHI et al.** *Surface and Coatings Technology*, 2003, vol. 165, 35-39 **[0004]**