

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges  
Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales  
Veröffentlichungsdatum  
24. September 2015 (24.09.2015)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2015/139731 A1**

- (51) Internationale Patentklassifikation:  
C25F 5/00 (2006.01) C25F 7/00 (2006.01)
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2014/055376
- (22) Internationales Anmeldedatum:  
18. März 2014 (18.03.2014)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (71) Anmelder: PLATIT AG [CH/CH]; Moosstrasse 68-78,  
CH-2540 Grenchen (CH).
- (72) Erfinder: WITTEL, Birgit; Schöneeggstrasse 9, CH-2540  
Grenchen (CH). LAHTZ, Gunnar; Bielstrasse 148, CH-  
2540 Grenchen (CH). BÜCHEL, Christian; Rainstrasse 5,  
CH-2555 Brugg (CH). PROCHAZKA, Jan; Bahnweg 16,  
CH-2545 Selzach (CH). LÜMKEMANN, Andreas;  
Kohlritstrasse 12, CH-3297 Leuzingen (CH).  
WÄLCHLI, Peter; Rötistrasse 17, CH-4500 Solothurn  
(CH). CSELLE, Tibor; Reinertstrasse 57, CH-4515  
Oberdorf (CH).
- (74) Anwalt: SCHMAUDER & PARTNER AG; Zwängiweg  
7, CH-8038 Zürich (CH).

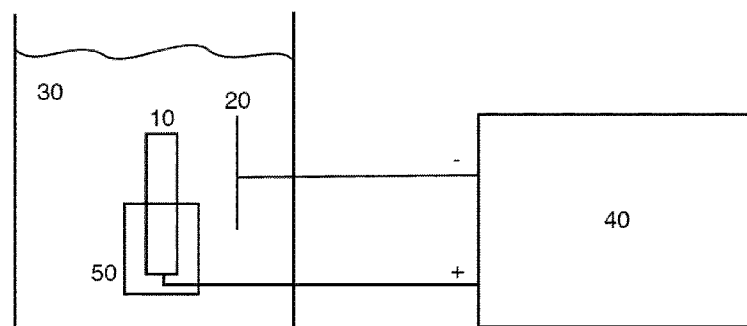
(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,  
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW,  
BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,  
DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,  
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP,  
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD,  
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,  
NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU,  
RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH,  
TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA,  
ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,  
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ,  
TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ,  
RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY,  
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT,  
LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE,  
SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,  
GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR DELAMINATION OF CERAMIC HARD MATERIAL LAYERS FROM STEEL AND CEMENTED  
CARBIDE SUBSTRATES

(54) Bezeichnung : VERFAHREN ZUM ENTSCHICHTEN VON KERAMISCHEN HARTSTOFFSCHICHTEN VON STAHL-  
UND HARTMETALL-SUBSTRATEN



Figur 1

(57) Abstract: In order to improve a method for delamination of ceramic hard material layers from steel and cemented carbide substrates having a ceramic hard material layer on part of the surface thereof and to make it amenable to further applications, it is proposed that the workpieces (10) to be laminated – preferably having a portion without a ceramic hard material layer – be introduced into guard elements, preferably protective plugs, which fit the diameter and height and be inserted into a holder (50), the holder along with the workpieces (10) to be laminated to be contacted with the plus pole of a power pulse generator, an either acidic or basic electrolytic bath (30) be selected, the contact-connected holder be placed into the selected electrolytic bath (30), at least one electrode (20) be positioned at a predetermined distance from the holder and the latter be contacted with the negative pole of the power pulse generator (40), the delamination is conducted by means of the pulse generator, with endpoint recognition being conducted continuously or checking for delamination being conducted at time intervals.

(57) Zusammenfassung:

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]



WO 2015/139731 A1

**Veröffentlicht:**

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

---

Um ein Verfahren zum Entschichten von keramischen Hartstoffschichten von Stahl- und Hartmetall-Substraten, die auf einem Teil ihrer Oberfläche eine keramische Hartstoffschicht aufweisen, zu verbessern und für weitere Anwendungen zugänglich zu machen, wird vorgeschlagen, dass die zu entschichtenden Werkstücke (10) - vorzugsweise mit einem Teil ohne keramische Hartstoffschicht - in die von Durchmesser und Höhe passenden Schutzelemente, vorzugsweise Schutzstopfen, gesteckt und in eine Halterung (50) eingedrückt werden, die Halterung mit den zu entschichtenden Werkstücke (10) mit dem Pluspol eines Strompulsgebers kontaktiert wird, ein elektrolytisches Bad ausgewählt wird, welches entweder sauer oder basisch ist, die kontaktierte Halterung in das ausgewählte Elektrolytbad (30) gestellt wird, zumindest eine Elektrode (20) an einem vorbestimmten Abstand zur Halterung platziert und diese mit dem negativen Pol des Strompulsgebers (40) kontaktiert wird, das Entschichten mittels des Pulsgenerators durchgeführt wird, wobei fortlaufend eine Endpunkterkennung oder in zeitlichen Abständen eine Kontrolle auf Entschichtung durchgeführt wird.

## Verfahren zum Entschichten von keramischen Hartstoffschichten von Stahl- und Hartmetall-Substraten

### Technisches Gebiet

- 5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Entschichten von keramischen Hartstoffschichten von Stahl- und Hartmetall-Substraten, nämlich von Stahl- und Hartmetall-Substraten, die auf einem Teil ihrer Oberfläche eine keramische Hartstoffschicht aufweisen. Weiterhin betrifft die Erfindung für das Verfahren geeignete Halterungen.

10

### Stand der Technik

- Hartmetall-Werkzeuge finden unter anderem Verwendung in der Werkzeugindustrie und bestehen in der Regel aus Wolfram-Carbidkörner und Cobalt als Matrix. Um eine Verbesserung der Oberflächeneigenschaften zu erzielen, werden diese Werkzeuge je nach Anwendungszweck mit einer Hartstoffschicht, wie z. B. Titannitrid oder Chromnitrid, durch Vakuumbeschichtungsverfahren beschichtet. Hartstoffschichten können je nach Anwendungszweck des Werkzeuges als einzelne Schicht oder als Multilayer vorliegen und beinhalten mindestens eins der chemischen Elemente Al, Ti, Cr, Si, wobei es sich um Oxide, Nitride, Carbide oder Mischverbindungen, z.B. Carbonitride handelt. Man bezeichnet diese Hartstoffschichten auch als keramische Schichten.

- Ein Entschichten der Hartstoffschicht, nämlich einer keramischer Schicht, wird notwendig, wenn das Werkzeug nach dem Gebrauch und Nachschleifen wieder verwendet werden soll oder eine fehlerhafte Beschichtung von dem Werkzeug zu entfernen ist. Die Schwierigkeit beim der Entschichten besteht einerseits in den unterschiedlichen aufgetragenen Materialien, welche in einer Hartstoffschicht zum Einsatz kommen oder ob Multilagen oder Einzelschichten vorliegen und andererseits in der chemischen Unbeständigkeit des Hartmetalls an sich.
- 30 Werkzeuge aus Schnellarbeitsstahl werden mit den gleichen Hartstoffschichtmaterialien beschichtet wie Hartmetall-Werkzeuge. Sie sind jedoch in der Herstel-

lung günstiger und lassen sich auf Grund ihrer chemischen Beständigkeit leichter Entschichten als Hartmetall-Werkzeuge.

Die Entschichtungsprozesse werden nach Gruppen unterschiedlicher Hartstoffschichten unterteilt, wobei eine erste Gruppe Ti und Al basierende Schichten auf Hartmetallwerkzeugen und Schnellarbeitsstahl-Werkzeugen umfasst, z. B. TiN, TiCN, TiAlN, AlTiN, TiAlN/SiN, vorliegend als Monoblock-Schicht, Gradient-Schicht oder Multilagen-Schicht. Üblich ist hier ein Entschichtungsverfahren, welches auf dem nasschemischen Entfernen von Hartstoffschichten unter Verwendung von komplex zusammengesetzter Wasserstoffperoxidlösungen basiert, wobei typischerweise das Hartmetallwerkzeug durch das Anlegen einer Schutzspannung geschützt wird. Die Entschichtungszeit liegt ausgehend von einer 2 µm dicken, Monoblock Hartstoffschicht zwischen 4 – 24 h und ist damit sehr lang. Ebenso ist der Verbrauch der Chemikalien, die bei diesen sehr langen Entschichtungszeiten ständig erneuert werden müssen, sehr hoch. Bei komplexen Schichtsystemen, wie beispielsweise AlTiCrN versagt dieses Verfahren. Ein Entschichten ist nicht mehr möglich.

Bei Schnellarbeitsstahl-Werkzeugen wird ebenfalls eine nasschemische Entfernung von Hartstoffschichten unter Verwendung von komplex zusammengesetzten Wasserstoffperoxidlösungen durchgeführt, jedoch ohne Anwendung von Schutzspannung auf dem Werkzeug, dafür unter erhöhter Temperatur. Die Entschichtungszeit liegt ausgehend von einer 2 µm dicken, Monoblock Hartstoffschicht zwischen 1- 4 h.

Eine zweite Gruppe umfasst Cr basierende Schichten auf Hartmetallwerkzeugen und Schnellarbeitsstahl-Werkzeugen, z. B. CrN, AlCrN. Üblich ist hier ein Entschichtungsverfahren für beide Werkzeugtypen, welches auf dem nasschemischen Einsatz eines Gemisches aus Permanganatlösung und Lauge beruht. Der Chemikalienverbrauch ist hier gering und die Entschichtungszeiten von einer 2 µm dicken Hartstoffschicht, welche bei 1 Stunde liegt, ist relativ kurz.

Eine dritte Gruppe umfasst CrTi basierende Schichten auf Hartmetallwerkzeugen und Schnellarbeitsstahl-Werkzeugen, z. B. CrTiN, AlTiCrN. Für diese hoch komplex aufgebauten Hartstoffschichtsysteme sind keine chemischen Entschichtungs-  
5 tungsmöglichkeiten auf Hartmetall-Werkzeugen bekannt. Derart beschichtete Werkzeuge mussten mittels mechanischer Verfahren entschichtet werden und der Aufwand ist hierfür sehr hoch.

Das Entschichten von Schnellarbeitsstahl-Werkzeugen basiert auf einem elektrochemischen Verfahren, welches als Elektrolyten eine komplex zusammengesetzte basische Peroxidlösung aufweist. Die Chemikalien sind beim Entschichten schnell verbraucht und damit wird der Aufwand sehr hoch. Bei einigen Varianten der AlTiCrN- Hartstoffschicht versagt hier aber das Verfahren.

15 Weitere auf dem Markt zugängliche Entschichtungsprozesse arbeiten ebenso im nasschemischen Bereich und zeigten bezüglich der Angreifbarkeit des Hartmetall-Werkzeuges gute Resultate bei den Hartstoff-Schichtsystemen der 1. und 2. Gruppe. Jedoch war auch die Entschichtungszeit unangemessen hoch.  
Im Bereich des Entschichtens der ersten und zweiten Gruppe von Schnellar-  
20 beitsstahl-Werkzeugen sind die bekannten Prozesse teilweise ähnlich aufgebaut wie das oben erwähnte Verfahren.

Mit den bekannten Entschichtungsprozessen müssen bei den Hartstoff-Schichtsystemen der dritten Gruppe, wenn sie überhaupt einsetzbar sind, nur  
25 sehr langsame Entschichtungszeiten auf Hartmetall-Werkzeugen von wesentlich mehr als 24 h in Kauf genommen werden.

In der nachstehenden Tabelle sind die bekannten und in der Industriepraxis verwendeten Hartstoffschichten nach Gruppen und Haftvermittlungsschicht in einem  
30 Überblick aufgeführt.

# [AL1]	Schichttyp	Schichtaufbau	Haftschicht	Gruppe
1	TiN	TiN	TiN	1
2	TiCN	TiN + TiCN	TiN	1
3	TiAlN	TiAlN	-	1
4		TiN + TiAlN	TiN	1
5	AlTiN	AlTiN	-	1
6		TiN + AlTiN	TiN	1
7	TiAlN/SiN	TiN + TiAlN/SiN	TiN	1
8		TiN + AlTiN/SiN	TiN	1
9		TiN + AlTiN + TiAlN/SiN	TiN	1
10		TiN + TiAlN/SiN + TiN/SiN	TiN	1
11	TiAlN/SiN/AlCrON	TiN + TiAlN/SiN + AlCrON	TiN	?
12	TiAlCrN/SiN	TiN/CrN + TiAlN/SiN + AlTiCrN/SiN + TiN/SiN	CrN o. TiN	?
13		TiN/CrN + TiAlCrN/SiN	CrN o. TiN	3
14		TiN/CrN + AlTiCrN/SiN	CrN o. TiN	3
15	CrN	CrN	CrN	2
16	AlCrN	AlCrN	-	2
17		CrN + AlCrN	CrN	2
18	AlCrN/TiAlN	CrN + AlCrN + TiAlN	CrN	2
19	AlCrN/SiN	CrN + AlCrN/SiN	CrN	2
20		CrN + AlCrN + AlCrN/SiN	CrN	2
21	CrTiN	CrTiN	CrN o. TiN	3
22	AlTiCrN	AlTiCrN	-	3
23		TiN/CrN + AlTiCrN	CrN o. TiN	3
24		TiN/CrN + AlCrN + AlTiCrN	CrN o. TiN	3
25		TiN/CrN + AlCrN + AlCrTiN	CrN o. TiN	3

- Ein Verfahren zum Entschichten von Hartmetallwerkzeugen ist aus der WO 99/54528 A1 bekannt, welches das Absprengen einer Hartstoffschicht vom Hartmetallwerkzeug ermöglicht. Dabei wird auf dem Hartmetallwerkzeug elektrolytisch eine Wolframoxidschicht gebildet, die anschliessend in einer mechanischen Nachbehandlung entfernt werden muss. Dieses Verfahren ist sehr schnell, da es Entschichtungszeiten der ersten und zweiten Gruppe unter 30 min ver-

spricht. Nachteilig ist hier die Notwendigkeit einer mechanischen Nachbehandlung der gebildeten Wolframoxidschicht.

Aus der WO 2003/085 174 A2 ist ein Verfahren bekannt, welches Oberflächen-  
bereiche mittels gepulsten Strom von Bauteilen entfernt. Als Bauteil wird bei-  
spielhaft eine Turbinenschaufel angegeben, welche aus einer Nickel-Cobalt-  
Superlegierung besteht. Die zu entfernende Schicht ist metallisch mit insbeson-  
dere der Zusammensetzung MCrAlY, wobei M für ein Element aus der Gruppe  
Eisen, Kobalt oder Nickel steht. Für ein Entschichten von keramischen Schichten  
von Werkstücken, nämlich von Stahl- und Hartmetall-Substraten, die auf einem  
Teil ihrer Oberfläche eine keramische Hartstoffschicht aufweisen, ist das aus der  
WO 2003/085 174 A2 bekannte Verfahren in der dort offenbarten Form nicht ge-  
eignet.

#### Darstellung der Erfindung

Die vorliegende Erfindung setzt sich zur Aufgabe, ein Verfahren zum Entschich-  
ten vorzuschlagen, welches Hartstoffschichten der ersten Gruppe schneller und  
einfacher von Hartmetall-Werkzeugen entfernt, Hartstoffschichten der zweiten  
Gruppe von Hartmetall- und Schnellarbeitsstahl-Werkzeugen gleichwohl zu ent-  
schichten vermag, und Hartstoffschichten der dritten Gruppe, die bislang nicht  
oder nur teilweise chemisch entfernt werden können, ebenso schnell und einfach  
auf Hartmetall- sowie Schnellarbeitsstahl-Werkzeugen entschichten kann.

Die Aufgabe der Erfindung wird durch ein Verfahren nach Anspruch 1 gelöst. Die  
Massnahmen der Erfindung haben zunächst einmal zur Folge, dass für kera-  
misch beschichtete Hartmetall-Werkstücke und für Werkstücke mit einer kerami-  
schen Hartstoffschicht ein Verfahren zur Verfügung gestellt wird, welches bis zu  
einer Haftschrift oder bis zur Hartmetallschicht die keramische Schicht entfernt.  
Dadurch bleibt das Werkstück, insbesondere in dem Bereich, in dem sich keine  
keramische Schicht befindet, vom chemischen Angriff verschont. Gemäss der  
vorliegenden Erfindung wird allenfalls erst in einem zweiten Schritt diese sehr

dünne Haftvermittlungsschicht entfernt, nämlich – wie bekannt und üblich - mit peroxidischen Lösungen unter Schutzspannung am Werkzeug.

5 Da die Entschichtungszeit im Verfahrensschritt gemäss der vorliegenden Erfindung im Minutenbereich und im zweiten, herkömmlichen Schritt aufgrund der sehr dünnen Haftschrift ebenfalls im Minutenbereich liegt, findet kein Angriff mehr auf dem Hartmetall statt. Damit wird der Nachteil des Verfahrens aus der WO 2003/085 174 A2 behoben, dass das Werkstück in dem Bereich, in dem sich keine zu entschichtende Oberflächenschicht befindet, angegriffen würde.

10

Bei Hartstoffschichtsystemen der ersten und der dritten Gruppe ohne eine TiN-Haftvermittlungsschicht wird das Verfahren gemäss der vorliegenden Erfindung zu schnellen Entschichtungszeiten führen, jedoch wird das Hartmetall hier angegriffen und muss über mechanische Methoden, wie Nachschleifen, Aufpolieren  
15 oder Mikrostrahlen nachbehandelt werden. Für Schnellarbeitsstahl-Werkzeuge ist das Verfahren gemäss der vorliegenden Erfindung für keramische Hartstoffsichten der zweiten und dritten Gruppe vorgesehen. Liegt eine Haftvermittlungsschicht aus TiN vor, so wird bis zu dieser mit dem neuen Verfahren entschichtet und in einem zweiten Schritt mit üblichen Methoden, diese sehr dünne  
20 Haftvermittlungsschicht entfernt. Dies geschieht mit peroxidischen Lösungen unter erhöhter Temperatur. Liegt keine Haftvermittlungsschicht aus TiN vor, so wird mit dem Verfahren vollständig entschichtet. Es empfiehlt sich aber in einem weiteren Schritt ein nach Stand der Technik übliches peroxidisches Entschichtungsbad unter erhöhter Temperatur einzusetzen, um Verfärbungen, die während dem  
25 Einsatz des neuen Verfahrens entstehen können, zu entfernen.

Vorteilhaft ist es, wenn die Endpunkterkennung dadurch durchgeführt wird, dass die Spannung gemessen oder bestimmt wird, die zum Erreichen eines bestimmten Stromes benötigt wird, nach einem Beobachten eines Absinken der Spannung die Spannung wieder ihren ursprünglichen Wert erreicht.  
30



Besonders vorteilhaft ist es, wenn die Werkstücke in eine Halterung gesteckt werden, die so ausgebildet ist, dass sie Werkstücke mit unterschiedlichen Durchmessern aufzunehmen vermag, sie dabei zu kontaktieren und gleichzeitig die unbeschichteten Werkstoffoberflächen vor Angriff zu schützen, um sie dann  
5 im gepulsten Verfahren zu entschichten.

Als geeignete und vorteilhafte Elektrolyte haben sich 2 bis 50 %ige Mineralsäuren mit einem pH-Wert 0.5 bis -1.1, vorzugsweise 5 bis 25 %ige Salpetersäure mit einem pH-Wert von 0.09 bis -0.7 und einer Stoffmengenkonzentration  $c =$   
10  $0.81 \text{ mol/dm}^3$  bis  $4.54$  und höchst vorzugsweise 8 bis 15 %ige Salpetersäure mit einem pH-Wert -0.12 bis -0.41 und einer Stoffmengenkonzentration  $c = 1.32 \text{ mol/dm}^3$  bis  $2.58$  als saurer Elektrolyt und eine Lösung von 1 L Wasser, 10 ml bis 500 ml einer 50%igen Lauge mit einem pH-Wert 13.1 bis 14.8 und einer Stoffmengenkonzentration  $c = 0.14 \text{ mol/dm}^3$  bis  $6.9$ , vorzugsweise 20 ml bis 100 ml  
15 einer 50%igen Lauge mit einem pH-Wert 13.4 bis 14.1 und einer Stoffmengenkonzentration  $c = 0.27 \text{ mol/dm}^3$  bis  $1.36$  und höchst vorzugsweise 30 ml bis 80 ml einer 50%igen KOH mit einem pH-Wert 13.6 bis 14.0 und einer Stoffmengenkonzentration  $c = 0.405 \text{ mol/dm}^3$  bis  $1.0$  und 4 g bis 55 g eines Oxidationsmittels, vorzugsweise 10 g bis 35 g eines Permanganats mit einer Stoffmengenkonzentration  $c = 0.06 \text{ mol/dm}^3$  bis  $0.23$  und höchst vorzugsweise 15 g bis 25 g Kaliumpermanganat mit einer Stoffmengenkonzentration  $c = 0.095 \text{ mol/dm}^3$  bis  $0.158$  als  
20 basischer Elektrolyt herausgestellt.

Bei einem sauren Elektrolyt ist es vorteilhaft, wenn die Spannungsquelle einen  
25 Strom von 10 A bis 50 A, vorzugsweise 20 A bis 40 A und höchst vorzugsweise 26 A bis 35 A, stromgesteuert gepulst, vorzugsweise unipolar und höchst vorzugsweise unipolar mit einer rechteckigen Pulsform mit einer Frequenz von 1 Hz bis 40 Hz, vorzugsweise 2 Hz bis 20 Hz und höchst vorzugsweise 3 Hz bis 8 Hz und einem Tastverhältnis (Duty Cycle) von grösser 25 % , vorzugsweise grösser  
30 50 % und höchst vorzugsweise grösser 75 % liefert.

Dagegen ist es bei einem basischen Elektrolyt vorteilhaft, wenn die Spannungsquelle einen Strom von 50 A bis 200 A, vorzugsweise 80 A bis 150 A und höchst vorzugsweise 90 A bis 115 A, stromgesteuert gepulst, vorzugsweise unipolar und höchst vorzugsweise unipolar mit einer rechteckigen Pulsform mit einer Frequenz von 5 Hz bis 40 Hz, vorzugsweise 10 Hz bis 35 Hz und höchst vorzugsweise 20 Hz bis 30 Hz und einem Tastverhältnis (Duty Cycle) von kleiner 50 % , vorzugsweise kleiner 35 % und höchst vorzugsweise kleiner 25 % liefert.

- 10 Eine vorteilhafte Halterung zum Durchführen des Verfahrens für eine Vielzahl von Werkstücken weist ein leitendes Grundgehäuse mit elektrischer Kontaktierung und mindestens einer Stromzufuhr, einen Deckel mit Bohrungsöffnungen und Abdichtungen für verschiedene Stopfen auf, welche vorzugsweise wiederum mit Bohrungen verschiedener Durchmesser versehen sind.
- 15 Vorteilhaft ist es, wenn die Halterung das Grundgehäuse und der Deckel und die Stromzufuhrschienen mit einer elektrisch isolierenden Schicht beschichtet sind, wobei das Isolatormaterial beständig gegen Chemikalien und nicht an den Kontaktflächen aufgebracht ist, die Stopfen, welche mit Bohrungen verschiedener Durchmesser versehen sind, um verschiedene Durchmesser von Werkstücken
- 20 aufnehmen zu können, aus elektrisch nicht leitenden Materialien, die chemikalienbeständig sind, angefertigt sind, vorzugsweise aus Polyoxymethylen. Dabei können die Stopfen mit O-Ringen ausgestattet sein, um ein Eindringen von Chemikalien zwischen dem Werkstück und dem Stopfen zu verhindern.
- 25 Eine vorteilhafte Halterung zum Durchführen des Verfahrens bei Werkstücken, die an mehreren Teilbereichen unbeschichtete Oberflächen aufweisen, insbesondere Wälzfräser, umfasst eine isolierende Bodenplatte in welche eine Stahlaufnahme mit elektrischen Kontakten und Stromzufuhr eingebracht ist und als Anode dient und gleichzeitig das aufzunehmende Werkstück vor chemischen
- 30 Angriff schützt und vorzugsweise das Werkstück stehend festhält. Einem leitenden Zylinder, der als Kathode vorgesehen ist und welcher über elektrische Kon-

takte kontaktiert werden kann, einen Kunststoffstopfen 60 welcher das Werkstück an anderer Stelle vor chemischen Angriff schützt. Dabei kann der Zylinder, die Kunststoffaufnahme und die Stahlaufnahme austauschbar ausgebildet sein, um die verschiedenen Grössen und Formen von Werkstücken abdecken und  
5 kontaktieren zu können.

Die vorbenannten sowie die beanspruchten und in den nachfolgenden Ausführungsbeispielen beschriebenen, erfindungsgemäss zu verwendenden Elemente unterliegen in ihrer Grösse, Formgestaltung, Materialverwendung und ihrer technischen Konzeption keinen besonderen Ausnahmebedingungen, so dass die in  
10 dem jeweiligen Anwendungsgebiet bekannten Auswahlkriterien uneingeschränkt Anwendung finden können.

#### Kurze Beschreibung der Zeichnungen

15 Weitere Einzelheiten, Vorteile und Merkmale des Gegenstandes der vorliegenden Erfindung ergeben sich aus der nachfolgenden Beschreibung der dazu gehörenden Zeichnungen, in denen - beispielhaft - erfindungsgemässe Stand-  
schirme erläutert werden. In den Zeichnungen zeigt:

- 20   Figur 1       eine schematische Darstellung der Anordnung zur Durchführung des Verfahrens gemäss einem ersten Ausführungsbeispiel der Erfindung mit einer Halterung für eine Vielzahl von Werkstücken;
- Figur 2       eine perspektivische Ansicht einer Halterung zur Aufnahme von einer Vielzahl von Werkstücken, in diesem Fall von Schaftwerkzeuges, zur Positionierung im Elektrolyt;
- 25
- Figur 3       eine detaillierte Darstellung der funktionalen Elemente nach Figur 2;
- Figur 4       eine Ansicht von der Seite auf die Halterung gemäss Figur 2 und 3;

- Figur 5 eine schematische Darstellung der Anordnung zur Durchführung des Verfahrens gemäss einem zweiten Ausführungsbeispiel der Erfindung;
- Figur 6 eine perspektivische Ansicht einer alternativen Halterung zur Aufnahme eines Werkstückes, hier eines Walzfräasers, bei dem die zu entschichtende Oberflächen zwischen zwei unbeschichteten Teilbereichen liegt, entsprechend der Anordnung aus Figur 5;
- Figur 7 eine detaillierte Darstellung der funktionalen Elemente nach Figur 6;
- Figur 8 eine perspektivische Darstellung, nämlich eine Fotografie der Halterung gemäss Figur 2 bis 4, in der Schaftwerkzeuge eingesetzt sind;
- Figur 9 eine Darstellung, nämlich eine Fotografie der Halterung gemäss Figur 2 bis 4, in der Schaftwerkzeuge eingesetzt sind;
- Figur 10 eine Darstellung, nämlich eine Fotografie der Schaftwerkzeuge gemäss Figur 8 und 9, nach der Entschichtung;
- Figur 11 eine perspektivische Darstellung, nämlich eine Fotografie eines Werkstückes zum Einsatz in die Halterung gemäss Figur 5 bis 7; und
- Figur 12 eine Darstellung des Spannungsverlaufes, der zur Endpunkterkennung verwendbar ist.

#### Wege zur Ausführung der Erfindung

Hartstoffschichten aus der ersten Gruppe und der dritten Gruppe können vom Schichtaufbau her eine TiN-Haftvermittlungsschicht mit einer Schichtdicke < 0.5 µm zwischen Werkzeug und eigentlicher Hartstoffschicht aufweisen. Sie bildet eine Übergangsphase zur eigentlichen funktionellen Hartstoffschicht.

Es hat sich herausgestellt, dass sich diese Hartstoffschichten der ersten und der dritten Gruppe in einem geeigneten nasschemischen Ansatz mit Hilfe von elektrischen Pulsen gezielt von der Oberfläche bis hin zu der Haftsicht aus TiN innerhalb kürzester Zeit entschichten lassen.

Auch wurde aus den Versuchen ersichtlich, dass, wenn Hartstoffschichten keine TiN-Haftschrift zwischen Hartmetall-Werkzeug und Hartstoffschicht aufweisen, durch den gleichen nasschemischen Ansatz und mit Hilfe von elektrischen Pulsen ebenso schnell entschichtet werden kann. Dies gilt besonders für die Hartstoffschichten der zweiten Gruppe. Jedoch wird hier das Hartmetall-Werkzeug an der Oberfläche angegriffen und muss nachbehandelt werden.

Weiterhin wurde mittels Versuchen festgestellt, dass sich Hartstoffschichten der zweiten und dritten Gruppe in einem geeigneten nasschemischen Ansatz mit Hilfe von elektrischen Pulsen gezielt bis entweder zur TiN- Haftschrift oder bei Abwesenheit einer solchen bis auf die Oberfläche des Schnellarbeitsstahl-Werkzeuges innerhalb kurzer Zeit entschichten lassen.

Hartstoffschichten der ersten Gruppe können nicht mit diesem Verfahren auf Schnellarbeitsstahl-Werkzeugen entschichtet werden, da der hier verwendete nasschemische Ansatz das Schnellarbeitsstahl-Substrat zerstört.

Bei der gepulsten Entschichtung dient das beschichtete Werkzeug als positiver Pol (elektrische Anode), Stahlbleche oder Stahlringe oder andere metallische Gegenstände als negativer Pol (elektrische Kathode). Der eingesetzte Elektrolyt ist abhängig von den keramischen Bestandteilen in der Hartstoffschicht.

So kommen für die klassifizierten Hartstoffschichten zwei verschiedene Elektrolytmedien zum Einsatz, nämlich für Hartstoffschichten der ersten Gruppe, also Ti, Al basierende Schichten ein saurer Elektrolyt, im hier beschriebenen Ausführungsbeispiel bestehend aus 10 – 15 % Salpetersäure ( $c = 1.67 - 2.58 \text{ mol/l}$ ) und einem pH- Wert von - 0,23 pH bis - 0,41 pH und für Hartstoffschichten der zweiten und dritten Gruppe, also Cr und CrTi basierende Schichten ein basischer Elektrolyt, im hier beschriebenen Ausführungsbeispiel bestehend aus 1 L Wasser mit 50 mL KOH 50 % ( $c = 0.67 \text{ mol/l}$ ) und 20.6 g Kaliumpermanganat

( $c = 0,13 \text{ mol/l}$ ) und einem pH-Wert der Lösung: von 13.5. Im hier beschriebenen Ausführungsbeispiel werden beide Elektrolyte bei Raumtemperatur betrieben. Mittels eines Pulsgenerators wird nun ein gleichmässig positives stromgepulstes Signal induziert, bis die Entschichtung eingetreten ist. Die Entschichtungszeit  
5 liegt bei einer  $2 \text{ }\mu\text{m}$  dicken Hartstoffschicht zwischen 10 sec und 5 min., je nach Hartstoffschicht, eingesetztem Elektrolyten und verwendetem Werkzeugmaterial.

Der angelegte Strom pro Werkzeug ist abhängig von der beschichteten Oberfläche, somit auch vom Durchmesser und Geometrie des Werkzeugs, von der Art  
10 der keramischen Beschichtung und damit auch vom Elektrolyten und kann über Versuche spezifisch ermittelt werden. Der angelegte Strom für ein Hartmetall-Schaftfräser ( $\varnothing=8\text{mm}$ . Beschichtete Länge 40mm) mit Beschichtung des Schichttyp der zweiten Gruppe mit einer Schichtdicke  $3 \text{ }\mu\text{m}$ , welcher im basischen Elektrolyten entschichtet wird, liegt bei 10 – 11 A. Der angelegte Strom bei  
15 dem gleichen Hartmetall-Schaftwerkzeug wie oben beschrieben, jedoch beschichtet mit einem Schichttyp der ersten Gruppe, welches aber mit dem sauren Elektrolyten entschichtet wird, beträgt 3 A. Werden mehrere Werkzeuge in der Halterung eingespannt verhalten sich die Werkzeuge wie Widerstände in einer Parallelschaltung.

20

Bei Schnellarbeitsstahl-Werkzeugen wurden die gleichen Abhängigkeiten wie bei den Hartmetall-Werkzeugen festgestellt. Der angelegte Strom pro Schnellarbeitsstahl-Werkzeug mit einem Durchmesser zwischen 6 mm bis 12 mm, welches im basischen Elektrolyten entschichtet wird, liegt bei 10 – 11 A. Im sauren  
25 Elektrolyten ist ein entsprechendes Entschichten nicht möglich, da das Werkzeug zerstört würde.

Die Frequenz des Pulses und seine Funktionsform sind ebenso kritische Parameter bei dieser Art des Entschichtens. Es wird stromgesteuert gepulst, vorzugsweise mit einer gleichmässigen Geometrie und höchst vorzugsweise mit  
30 einer rechteckigen bipolaren Pulsform. Die Frequenz des Pulses liegt beim basi-

schen Elektrolyten bei 5 Hz bis 40 Hz, vorzugsweise 10 Hz bis 35 Hz und höchst vorzugsweise 20 Hz bis 30 Hz und einem Tastverhältnis (Duty Cycle) von kleiner 50 %, vorzugsweise kleiner 35 % und höchst vorzugsweise kleiner 25 %. Im sauren Elektrolyten beträgt die Frequenz 1 Hz bis 40 Hz, vorzugsweise 2 Hz bis 20 Hz und höchst vorzugsweise 3 Hz bis 8 Hz und einem Tastverhältnis (Duty Cycle) von grösser 50 % , vorzugsweise grösser 70 % und höchst vorzugsweise grösser 85 %.

Der auf den Werkzeugen zurück bleibende TiN-Haftlayer wird anschliessend mittels einem für das Grundmaterial, also Schnellarbeitsstahl oder Hartmetall, geeigneten nasschemischen Verfahren entschichtet. Bei Verwendung von z.B. Wasserstoffperoxidlösungen, wo das Hartmetallwerkzeug durch das Anlegen einer Schutzspannung geschützt wird, kann der TiN-Haftlayer innerhalb von 5 – 10 min entfernt werden. Ein Angriff des Hartmetalls findet in dieser kurzen Zeit nicht statt.

Werden Hartstoffschichtsysteme mit dem gepulsten Verfahren entschichtet, welche keine TiN-Haftlayer aufweisen, so wird im sauren wie im basischen Elektrolyten das Hartmetall angegriffen. Eine Nachbehandlung mittels Nachschleifen oder Mikrostrahlen oder Polieren ist dann nötig. Ebenfalls kann ein leichter Angriff auf Schnellarbeitsstahl-Werkzeugen unter Einsatz des basischen Elektrolyten vorkommen. Dieser Angriff ist jedoch nur minimal und bewirkt eine leichte optische Mattierung der Oberfläche.

Nichtbeschichtete Flächen, wie beispielsweise Schäfte von Schaftwerkzeugen, werden durch das gepulste Verfahren im sauren und im basischen Elektrolyten angegriffen und müssen demzufolge durch eine geeignete Halterung mit Schutzstopfen abgedeckt werden. Für Schaftwerkzeuge wurde speziell eine Halterung mit Schutzstopfen für das gepulste Entschichtungsverfahren entwickelt. Die Halterung kann jedoch auch für z. B. andere chemische Ablöseverfahren, wo Angriffe auf das Hartmetall stattfinden können, eingesetzt werden. Die Halterung hat

die Funktion, Schaftwerkzeuge mit unterschiedlichen Durchmessern aufzunehmen, sie dabei zu kontaktieren und gleichzeitig die unbeschichteten Schaftoberflächen vor Angriff zu schützen, um sie dann im gepulsten Verfahren zu entschichten.

5

Die Halterung 50 für Schaftwerkzeuge besteht aus einem leitenden Grundgehäuse 52 mit elektrischer Kontaktierung und mindestens einem Stromzufuhrelement, im vorliegenden Ausführungsbeispiel einer Stromzuführungsschiene 56, einen Deckel 55 mit Bohrungsöffnungen und Abdichtungen für verschiedene  
10 Stopfen 54, welche vorzugsweise wiederum mit Bohrungen verschiedener Durchmesser versehen sind. Grundgehäuse 52 und Deckel 55 und Stromzufuhrschienen 56 werden mit einem Isolator beschichtet, wobei das Isolatormaterial beständig gegen Chemikalien sein muss und nicht an den Kontaktflächen aufgebracht sein darf. Die Stopfen 54, welche mit Bohrungen verschiedener Durch-  
15 messer versehen sind, um verschiedene Durchmesser von Schaftwerkzeugen aufnehmen zu können, sind aus nicht leitenden Materialien, die chemikalienbeständig sind, angefertigt. Die Stopfenhöhe variiert, um verschieden hohe, nicht beschichtete Schaftlängen abdecken zu können. Die Stopfen 54 sind mit O-Ringen ausgestattet, um ein Eindringen von Chemikalien zwischen Schaft und  
20 Stopfen 54 zu verhindern. In Figur 3 ist zudem eine Kontaktschiene 57 dargestellt, auf der das Werkzeug 10 steht, und eine zweiseitige Kontaktfeder 58, wobei die Kontaktschiene 57 als Festklemmvorrichtung für die Kontaktfeder dient.

Charakteristisch bei Verwendung der Halterung in Kombination mit den Führungs-Stopfen ist, dass nach der gepulsten Entschichtung und anschliessender  
25 Entfernung der TiN-Haftsicht ein kleiner Ring von nichtentschichteter oder leicht angegriffener Fläche auf dem Schaftwerkzeug zurück bleibt, da eine geringe Überlappung zwischen Stopfen und beschichteter Schaftfläche und / oder eine geringe Überlappung zwischen freier Schaftoberfläche und Elektrolyt vor-  
30 liegt.



Eine spezielle Ausführung einer Halterung hat die Funktion, z.B. Wälzfräser mit unterschiedlichen Durchmessern aufzunehmen, sie dabei zu kontaktieren und gleichzeitig die unbeschichteten Oberflächen vor Angriff zu schützen, um sie dann im gepulsten Verfahren zu entschichten.

5

Die Halterung besteht aus einer Bodenplatte 75, in welche eine isolierende Aufnahme 74 eingebracht ist und das aufzunehmende Werkstück 10 vor chemischen Angriff schützt und vorzugsweise das Werkstück 10 stehend festhält. Eine elektrische Kontaktierung 76 für das Werkstück dient als Anode, einem leitenden Zylinder 72, der als Kathode vorgesehen ist und welcher über elektrische Kontakte kontaktiert werden kann, und einem isolierenden Stopfen 60, welcher das Werkstück 10 an anderer Stelle vor chemischen Angriff schützt. Der Zylinder 72, die isolierende Aufnahme 74 und der isolierende Stopfen 60 können ausgetauscht werden um die verschiedenen Grössen und Formen der Werkstücke 10 abdecken und kontaktieren zu können.

15

Das Verfahren zum Entschichten von Schaftwerkzeugen wird im hier beschriebenen Ausführungsbeispiel – dargestellt in Figur 1 - wie folgt vorgenommen:

- 20 1. Die zu entschichtenden Schaftwerkzeuge 10 werden in die von Durchmesser und Höhe passenden Schutzstopfen gesteckt und in die Halterung 50 eingedrückt.
2. Die Halterung mit den zu entschichtenden Schaftwerkzeugen 10 wird mit dem Pluspol eines Strompulsgebers 40 kontaktiert.
3. Es muss entschieden werden, welches elektrolytische Bad 30 verwendet werden soll, nämlich ein saurer Elektrolyt für Schichten der ersten Gruppe und ein basischer Elektrolyt für Schichten der zweiten und dritten Gruppe.

30

4. Die kontaktierte Halterung 50 wird in das ausgewählte Elektrolytbad 30 gestellt.
5. Zwei Elektroden 20 aus Stahl werden beidseitig der Halterung platziert und diese mit dem negativen Pol des Strompulsgebers kontaktiert. Der Abstand der Stahlelektroden zum Schaftwerkzeug liegt bei 0.5 cm bis max. 2.5 cm.
6. Am Pulsgenerator 40 werden für Schaftwerkzeuge (mit Durchmesser 6 mm bis 12 mm) die Bedingungen eingestellt. Es wird dabei von 9 Schaftwerkzeugen pro Entschichtung ausgegangen. Die Halter im hier beschriebenen Ausführungsbeispiel sind für 9 Werkzeuge konzipiert.)

Schichten der 1. Gruppe:	Schichten der 2. und 3. Gruppe:
1. Beispiel: Anzahl Schaftwerkzeuge 9 mit Durchmesser 12 mm Strom: 15 A Spannung ( $U_{0Max}$ ): 40 V Stromgesteuert, Pulsform rechteckig Frequenz 5 Hz Symmetrie/Tastverhältnis: 98%	1. Beispiel: Anzahl Schaftwerkzeuge 9 mit Durchmesser 12 mm Strom: 100 A Spannung ( $U_{0Max}$ ): 50 V Stromgesteuert, Pulsform rechteckig Frequenz 25 Hz Symmetrie/Tastverhältnis: 20%
2. Beispiel: Anzahl Schaftwerkzeuge 9 mit Durchmesser 6 mm Strom: 15 A Spannung ( $U_{0Max}$ ): 40 V Stromgesteuert, Pulsform rechteckig Frequenz 5 Hz Symmetrie/Tastverhältnis: 98%	2. Beispiel: Anzahl Schaftwerkzeuge 9 mit Durchmesser 6 mm Strom: 100 A Spannung ( $U_{0Max}$ ): 50 V Stromgesteuert, Pulsform rechteckig Frequenz 25 Hz Symmetrie/Tastverhältnis: 20%

7. Einschalten des Pulsgenerators 40. Die Entschichtung beginnt augenblicklich.

8. Bei Schaftwerkzeugen 10 der ersten Gruppe wird eine Endpunkterkennung verwendet.

5 Bei Werkzeugen der ersten Gruppen wurde überraschenderweise ein Effekt erkannt, der als Endpunkterkennung dienen kann. Die elektrische Spannungsquelle generiert eine Funktion des Stroms über die Entschichtungszeit, dadurch wird ein ständig exakter stabiler Strom generiert. Da sich die Oberfläche der Werkzeuge im Entschichtungsprozess und somit  
10 auch der Widerstand verändert ist ein Absinken der Spannung festzustellen. Wenn die Titannitridschicht erreicht ist steigt der Widerstand so stark an bis die Spannung ihren Ursprünglichen Wert erreicht hat. Die Spannungskurve liegt hierbei im Bereich von ca. 2-10 V und es ist eine Spannungsdifferenz von ca. 2-4 V zu erwarten.

15 Bei Werkzeugen der zweiten und dritten Gruppe wird alle 20 bis 30 sec. die Stromzufuhr gestoppt und die Halterung mit den Schaftwerkzeugen auf Entschichtung kontrolliert.

- 20 9. Die Entschichtung ist je nach Zusammensetzung der Hartstoffschicht bei 2  $\mu\text{m}$  Schichtdicke innerhalb 10 sec bis 30 min bis auf das Werkzeug oder den TiN-Haftlayer beendet.

Die TiN-Haftsicht wird anschliessend mit einem herkömmlichen nasschemischen Ansatz vollständig entschichtet. Die Entschichtung ohne TiN-Haftlayer benötigt die gleiche gepulste Entschichtungszeit. Eine weitere chemische Entschichtung ist nicht nötig, allerdings erfolgt eine mechanische Nachbehandlung wegen des Angriffs des Substrates.

25

Ein etwas anderer Ablauf ist bei einem Ausführungsbeispiel zum Entschichten von Wälzfräsern vorgesehen, dargestellt in Figur 5:

1. Der zu entschichtende Wälzfräser 10 wird mit dem Pluspol eines Strom-  
pulsgebers 30 kontaktiert und in die Halterung gemäss Figur 6 und 7 ge-  
stellt und mit einem Schutzstopfen 60 versehen..
2. Es muss entschieden werden, welches elektrolytische Bad 30 verwendet  
werden soll, nämlich ein saurer Elektrolyt für Schichten der ersten Gruppe  
und ein basischer Elektrolyt für Schichten der zweiten und dritten Gruppe.
3. Der kontaktierte Wälzfräser 10 wird in das ausgewählte Elektrolytbad 30  
gestellt. Mit Abstand von 0.5 cm bis max. 2,5 cm wird eine Ring-Stahl-  
Elektrode aus rostfreiem Stahl, welche vergoldet wurde, um den Wälzfrä-  
ser mittig platziert. Diese Stahlelektrode wird mit dem negativen Pol des  
Pulsgenerators 30 verbunden.
4. Am Pulsgenerator 30 werden die Bedingungen für den Wälzfräser 10  
eingestellt.

Schichten der 1. Gruppe:	Schichten der 2. und 3. Gruppe:
1. Beispiel: Wälzfräser mit Durchmesser 47 mm; Höhe 1510 mm Strom: 30 A Spannung ( $U_{0Max}$ ): 40 V Stromgesteuert, Pulsform rechteckig Frequenz 5 Hz Symmetrie/Tastverhältnis: 98%	1. Beispiel: Wälzfräser mit Durchmesser 47 mm; Höhe 1510 mm Strom: 30 A Spannung ( $U_{0Max}$ ): 50 V Stromgesteuert, Pulsform rechteckig Frequenz 25 Hz Symmetrie/Tastverhältnis: 20%
2. Beispiel: Wälzfräser mit Durchmesser 33 mm; Höhe 110 mm Strom: 30 A Spannung ( $U_{0Max}$ ): 40 V Stromgesteuert, Pulsform rechteckig	2. Beispiel: Wälzfräser mit Durchmesser 33 mm; Höhe 110 mm Strom: 30 A Spannung ( $U_{0Max}$ ): 50 V Stromgesteuert, Pulsform rechteckig

Frequenz 5 Hz Symmetrie/Tastverhältnis: 98%	Frequenz 25 Hz Symmetrie/Tastverhältnis: 20%
--	---

5. Einschalten des Pulsgenerators 30. Die Entschichtung beginnt augenblicklich.
- 5 6. Alle 20 bis 30 sec. wird die Stromzufuhr gestoppt und die Halterung 50 mit dem Walzfräser 10 auf Entschichtung kontrolliert.
7. Die Entschichtung ist je nach Zusammensetzung der Hartstoffschicht bei 2  $\mu\text{m}$  Schichtdicke innerhalb 1 min bis 10 min bis auf den TiN-Haftlayer beendet.

Die TiN-Haftschiicht wird anschliessend mit einem herkömmlichen nasschemischen Ansatz vollständig entschichtet. Die Entschichtung ohne TiN-Haftlayer benötigt die gleiche gepulste Entschichtungszeit. Eine weitere chemische Entschichtung ist nicht nötig, allerdings eine mechanische Nachbehandlung wegen des Angriff des Substrates.

Entschichtungsbeispiele:

Beispiel 1:

- 20 9 Hartmetall-Schaftwerkzeuge (Spiralbohrer  $d = 12 \text{ mm}$ , K Sorte ) mit einer 3.4  $\mu\text{m}$  dicken AlTiN-Schicht (Schichttyp-Tabelle: Schicht # 6) und vorhandenen TiN-Haftvermittlungsschicht wurden im speziell entwickelten Halter mit Schutzstopfen eingebracht und in einer 10 %igen Salpetersäurelösung als Elektrolyt eingetaucht, bei einem gepulsten Strom  $I_{\text{Funktion}}$  von 15 A mit einer Frequenz von 5Hz,
- 25 einem Tastverhältnis von 98% bis auf den Haftschiichtlayer TiN entschichtet. Die Stahlelektroden hatten einen Abstand zum Hartmetall-Werkzeug von 1 – 2 cm. Die Entschichtungsdauer betrug 2 min und wurde mit der Endpunkterkennung abgeschlossen. In einem weiteren Prozess-Schritt, der dem Stand der Technik entspricht, wird der TiN-Haftlayer in einem peroxidischen Entschichtungsbad
- 30 unter Einwirkung von Schutzspannung auf den Schaftwerkzeugen vollständig

entschichtet. Die Entschichtungszeit hier beträgt ca. 5 bis 10 min. Im Raster-elektronenmikroskop konnten keine Angriffe auf den Werkzeugen nach der Entschichtung festgestellt werden.

5 Beispiel 2:

Ein Hartmetall-Wälzfräser ( $d = 470 \text{ mm}$ ) mit einer  $7.2 \text{ }\mu\text{m}$  dicken AlTiN-Schicht (Schichttyp-Tabelle: Schicht # 6), einer Färbedeckschicht bestehend aus Al, Ti, N und vorhandener TiN-Haftvermittlungsschicht wurde in einer 12 %igen Salpetersäurelösung als Elektrolyt eingetaucht, bei einem gepulsten Strom  $I_{\text{Funktion}}$  von  
10 30 A mit einer Frequenz von 5Hz, einem Tastverhältnis von 98% bis auf den Haftschiichtlayer TiN entschichtet. Die Ring-Stahlelektrode hatte einen Abstand zum HM-Werkzeug von 1.5 cm. Die Entschichtungsdauer betrug 3 min.

Beispiel 3 :

15 9 Hartmetall-Stangen ( $d = 6 \text{ mm}$ , K Sorte ) mit jeweils einer  $3.7 \text{ }\mu\text{m}$  dicken Ti-AlN/SiN - Schicht (Schichttyp-Tabelle: Schicht # 7) und vorhandenen TiN-Haftvermittlungsschicht wurden im speziell entwickelten Halter mit Schutzstopfen eingebracht und in einer 12 %igen Salpetersäurelösung als Elektrolyt eingetaucht, bei einem gepulsten Strom  $I_{\text{Funktion}}$  von 15 A mit einer Frequenz von 5Hz,  
20 einem Tastverhältnis von 98% bis auf den Haftschiichtlayer TiN entschichtet. Die Stahlelektroden hatten einen Abstand zum Hartmetall-Werkzeug von 1 – 2 cm. Die Entschichtungsdauer betrug 2 min und wurde mit der Endpunkterkennung abgeschlossen.

25 Beispiel 4:

9 Hartmetall-Schaftwerkzeuge ( $d = 12 \text{ mm}$ , K Sorte ) mit einer  $3.1 \text{ }\mu\text{m}$  dicken AlTiCrN-Schicht (Schichttyp-Tabelle: Schicht # 23) und vorhandenen TiN-Haftvermittlungsschicht wurden im speziell entwickelten Halter mit Schutzstopfen eingebracht und in einer basischen Kaliumpermanganatlösung mit folgender Zusammensetzung 1L  $\text{H}_2\text{O}$ ; 50 ml KOH (50%); 20.6 g  $\text{KMnO}_4$  eingetaucht, bei  
30 einem gepulsten Strom  $I_{\text{Funktion}}$  von 100 A mit einer Frequenz von 25Hz, einem

- Tastverhältnis von 20% bis auf den Haftschiichtlayer TiN entschichtet. Die Stahlelektroden hatten einen Abstand zum Hartmetall-Werkzeug von 1 – 2 cm. Die Entschichtungsdauer betrug 2 min. In einem weiteren Prozess-Schritt, der dem Stand der Technik entspricht, wird der TiN-Haftlayer in einem peroxidischen Entschichtungsbad unter Einwirkung von Schutzspannung auf den Schaftwerkzeugen vollständig entschichtet. Die Entschichtungszeit hier beträgt ca. 5 bis 10 min. Im Rasterelektronenmikroskop konnten keine Angriffe auf den Werkzeugen nach der Entschichtung festgestellt werden.
- 10 Beispiel 5:
- Ein Hartmetall-Wälzfräser ( $d = 470$  mm) mit einer  $5.7\text{ }\mu\text{m}$  dicken AlTiCrN-Schicht (Schichttyp-Tabelle: Schicht # 23) und vorhandener TiN-Haftvermittlungsschicht wurde in einer basischen Kaliumpermanganatlösung mit folgender Zusammensetzung 1L  $\text{H}_2\text{O}$ ; 50 ml KOH (50%); 20.6 g  $\text{KMnO}_4$  als Elektrolyt eingetaucht, bei 15 einem gepulsten Strom  $I_{\text{Funktion}}$  von 30 A mit einer Frequenz von 25Hz, einem Tastverhältnis von 20% bis auf den Haftschiichtlayer TiN entschichtet. Die Ring-Stahlelektrode hatte einen Abstand zum HM-Werkzeug von 1.5 cm. Die Entschichtungsdauer betrug 2 min.
- 20 Beispiel 6 :
- 9 Hartmetall-Stangen ( $d = 10$  mm, K Sorte ) mit jeweils einer  $3.4\text{ }\mu\text{m}$  dicken Al-TiCrN - Schicht (Schichttyp-Tabelle: Schicht # 22) ohne TiN-Haftvermittlungsschicht wurden im speziell entwickelten Halter mit Schutzstopfen eingebracht und in einer basischen Kaliumpermanganatlösung mit folgender Zusammensetzung 1L  $\text{H}_2\text{O}$ ; 50 ml KOH (50%); 20.6 g  $\text{KMnO}_4$  als Elektrolyt eingetaucht, bei einem gepulsten Strom  $I_{\text{Funktion}}$  von 100 A mit einer Frequenz von 25Hz, einem Tastverhältnis von 20% vollständig entschichtet. Die Stahlelektroden hatten einen Abstand zum Hartmetall-Werkzeug von 1 – 2 cm. Die Entschichtungsdauer betrug 2 min. Das Substrat wurde angegriffen. Anschliessend 25 wurde die angegriffene Oberfläche bei 1.5 bar nassgestrahlt. Die Oberfläche 30

wurde mittels REM untersucht. Man erkennt dabei eine Aufrauung der Oberfläche.

In einem vergleichenden Frästest einerseits mit einem Hartmetallwerkzeug, das  
5 ohne TiN-Haftschrift entschichtet und anschliessend wiederbeschichtet wurde  
und andererseits einem Neuwerkzeug, welches nur beschichtet wurde, zeigte  
sich nach folgendem Arbeitsablauf

- Beschichten mit AlTiCrN ohne TiN-Haftschrift
- Entschichten mit gepulstem Verfahren /  $\text{KMnO}_4$  basisch
- 10 • Nassstrahlen mit F400A bei 1.2bar
- Nachschärfen der Stirn (entschichtete Werkzeuge und ein Neuwerkzeug)
- Kantenbehandlung in der Otec (KV1:2 / 25rpm / 5min)
- Beschichten mit AlCrN
- Otec: Polish walnut (Toppen)
- 15 • Qualitätskontrolle: Alicona, SEM
- Fehlmann: Frästest!

folgendes Resultat: Nach einmaligem Wiederaufbereiten von HM-Schaftfräsern  
ist eine sehr beachtliche Standmenge von rund 80% gegenüber dem Neuwerk-  
zeug möglich.

20

Beispiel 7 :

8 Schnellarbeitsstahl-Werkzeuge ( $d = 6 \text{ mm}$ , Standart) mit jeweils einer  $2.8 \mu\text{m}$   
dicken AlCrTiN - Schicht (Schichttyp-Tabelle: Schicht # 25) mit TiN-  
Haftvermittlungsschicht wurden im speziell entwickelten Halter mit Schutzstopfen  
25 eingebracht und in einer basischen Kaliumpermanganatlösung mit folgender Zu-  
sammensetzung  $1 \text{ L H}_2\text{O}$ ;  $50 \text{ ml KOH (50\%)}$ ;  $20.6 \text{ g KMnO}_4$  als Elektrolyt einge-  
taucht, bei einem gepulsten Strom  $I_{\text{Funktion}}$  von  $100 \text{ A}$  mit einer Frequenz von  
 $25 \text{ Hz}$ , einem Tastverhältnis von 20% entschichtet. Die Stahlelektroden hatten  
einen Abstand zum Schnellarbeitsstahl-Werkzeug von  $1 - 2 \text{ cm}$ . Die Entschich-  
30 tungsdauer betrug  $1 \text{ min}$ . In einem weiteren Prozess-Schritt, der dem Stand der  
Technik entspricht, wird der TiN-Haftlayer in einem peroxidischen Entschich-



tungsbad unter Einwirkung von Schutzspannung auf den Schaftwerkzeugen vollständig entschichtet. Die Entschichtungszeit hier beträgt ca. 10 bis 15 min.

Beispiel 8 :

- 5 Ein Schnellarbeitsstahl-Wälzfräser ( $d = 700 \text{ mm}$ ) mit einer  $2.6 \text{ }\mu\text{m}$  dicken Al-TiCrN-Schicht ohne TiN-Haftvermittlungsschicht (Schichttyp-Tabelle: Schicht # 22) wurde in einer basischen Kaliumpermanganatlösung mit folgender Zusammensetzung  $1 \text{ L H}_2\text{O}$ ;  $50 \text{ ml KOH (50\%)}$ ;  $20.6 \text{ g KMnO}_4$  als Elektrolyt eingetaucht, bei einem gepulsten Strom  $I_{\text{Funktion}}$  von  $30 \text{ A}$  mit einer Frequenz von  $25 \text{ Hz}$ ,  
10 einem Tastverhältnis von  $20\%$  bis auf den Haftschriftlayer TiN entschichtet. Die Ring-Stahlelektrode hatte einen Abstand zum Schnellarbeitsstahl-Wälzfräser von  $1.0 \text{ cm}$ . Die Entschichtungsdauer betrug  $11 \text{ min}$ . In einem weiteren Prozess-Schritt, der dem Stand der Technik entspricht, wird in einem peroxidischen Entschichtungsbad unter erhöhter Temperatur die bräunlichen Verfärbungen, die  
15 durch das gepulste Entschichten entstand, entfernt. Die Verweildauer im Bad beträgt hier ca.  $5 \text{ min}$ .

Patentansprüche

1. Verfahren zum Entschichten von keramischen Hartstoffschichten zumindest eines Werkstückes (10), das auf einem Teil seiner Oberfläche eine keramische Hartstoffschicht aufweist,
- 5 wobei zumindest eine Elektrode (20) als Kathode in einer Elektrolytflüssigkeit (30) angeordnet ist,
- wobei das Werkstück (10) oder die Werkstücke als Anode zumindest teilweise ebenfalls in der genannten Elektrolytflüssigkeit (30) angeordnet sind,
- 10 wobei ein Pulsgeneratormittel (40) zum Erzeugen von Spannungspulsen zwischen der oder den Kathoden und der oder den Anoden angeordnet ist, und
- wobei Schutzmittel, insbesondere Schutzstopfen (54) und eine Halterung (50), vorgesehen sind,
- 15 mit den Schritten, dass die zu entschichtenden Werkstücke (10) - vorzugsweise mit einem Teil ohne keramische Hartstoffschicht - in die von Durchmesser und Höhe passenden Schutzelemente, vorzugsweise Schutzstopfen (54), gesteckt und in eine Halterung (50) eingedrückt werden, die Halterung mit den zu entschichtenden Werkstücke (10) mit dem
- 20 Pluspol des Pulsgeneratormittels (40) kontaktiert wird,
- ein elektrolytisches Bad ausgewählt wird, welches entweder sauer mit einem pH-Wert von vorzugsweise max. 0.5 oder einem negativen pH-Wert bis -1.1 oder basisch, vorzugsweise mit einem pH-Wert von 13.1 bis 14.8, ist, die kontaktierte Halterung (50) in das ausgewählte Elektrolytbad
- 25 gestellt wird, zumindest eine Elektrode (20) an einem vorbestimmten Abstand zur Halterung (50) platziert und diese mit dem negativen Pol des Pulsgeneratormittels (40) kontaktiert wird,
- das Entschichten mittels des Pulsgeneratormittels (40) durchgeführt wird, wobei fortlaufend eine Endpunkterkennung oder in zeitlichen Abständen
- 30 eine Kontrolle auf Entschichtung durchgeführt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Endpunkterkennung dadurch durchgeführt wird, dass die Spannung gemessen oder bestimmt wird, die zum Erreichen eines bestimmten Stromes benötigt wird, nach einem Beobachten eines Absinken der Spannung die Spannung wieder ihren ursprünglichen Wert erreicht.  
5
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Werkstücke (10) in eine Halterung (50) gesteckt werden, die so ausgebildet ist, dass sie eine Vielzahl von Werkstücken (10), vorzugsweise mit unterschiedlichen Durchmessern aufzunehmen vermag, sie dabei zu kontaktieren und gleichzeitig die unbeschichteten Werkstoffoberflächen vor Angriff zu schützen, um sie dann zu entschichten.  
10
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass als Elektrolyt 2 bis 50 %ige Mineralsäuren mit einem pH-Wert 0.5 bis -1.1, vorzugsweise 5 bis 25 %ige Salpetersäure mit einem pH-Wert von 0.09 bis -0.7 und einer Stoffmengenkonzentration  $c = 0.81 \text{ mol/dm}^3$  bis 4.54 und höchst vorzugsweise 8 bis 15 %ige Salpetersäure mit einem pH-Wert -0.12 bis -0.41 und einer Stoffmengenkonzentration  $c = 1.32 \text{ mol/dm}^3$  bis 2.58 verwendet wird.  
15  
20
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Spannungsquelle so eingerichtet ist, dass sie einen Strom von 10 A bis 50 A, vorzugsweise 20 A bis 40 A und höchst vorzugsweise 26 A bis 35 A, bei einer Spannung ( $U_{0\text{Max}}$ ) von 20 V bis 60 V, vorzugsweise 30 V bis 50 V und höchst vorzugsweise 35 V bis 45 V, stromgesteuert gepulst, vorzugsweise unipolar und höchst vorzugsweise unipolar mit einer rechteckigen Pulsform mit einer Frequenz von 1 Hz bis 40 Hz, vorzugsweise 2 Hz bis 20 Hz und höchst vorzugsweise 3 Hz bis 8 Hz und einem Tastverhältnis von grösser 25 %, vorzugsweise grösser 50 % und höchst vorzugsweise grösser 75 % liefert.  
25  
30

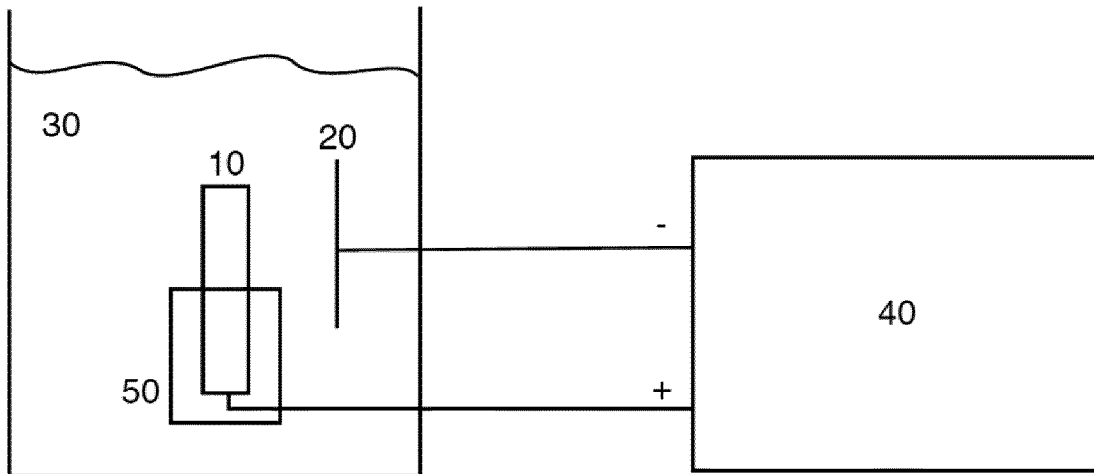
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass als Elektrolyt eine Lösung von 1 L Wasser, 10 ml bis 500 ml einer 50%igen Lauge mit einem pH-Wert 13.1 bis 14.8 und einer Stoffmengen-  
konzentration  $c = 0.14 \text{ mol/dm}^3$  bis 6.9, vorzugsweise 20 ml bis 100 ml ei-  
ner 50%igen Lauge mit einem pH-Wert 13.4 bis 14.1 und einer Stoffmen-  
genkonzentration  $c = 0.27 \text{ mol/dm}^3$  bis 1.36 und höchst vorzugsweise 30  
ml bis 80 ml einer 50%igen KOH mit einem pH-Wert 13.6 bis 14.0 und ei-  
ner Stoffmengenkonzentration  $c = 0.405 \text{ mol/dm}^3$  bis 1.0 und 4 g bis 55 g  
eines Oxidationsmittels, vorzugsweise 10 g bis 35 g eines Permanganats  
mit einer Stoffmengenkonzentration  $c = 0.06 \text{ mol/dm}^3$  bis 0.23 und höchst  
vorzugsweise 15 g bis 25 g Kaliumpermanganat mit einer Stoffmengen-  
konzentration  $c = 0.095 \text{ mol/dm}^3$  bis 0.158 auf 1 L Wasser 50 mL KOH  
50 % und 20.6 g Kaliumpermanganat verwendet wird.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Span-  
nungsquelle so eingerichtet ist, dass sie einen Strom von 50 A bis 200 A,  
vorzugsweise 80 A bis 150 A und höchst vorzugsweise 90 A bis 115 A bei  
einer Spannung ( $U_{0\text{Max}}$ ) von 30 V bis 70 V, vorzugsweise 35 V bis 60 V  
und höchst vorzugsweise 45 V bis 55 V, stromgesteuert gepulst, vorzugs-  
weise unipolar und höchst vorzugsweise unipolar mit einer rechteckigen  
Pulsform mit einer Frequenz von 5 Hz bis 40 Hz, vorzugsweise 10 Hz bis  
35 Hz und höchst vorzugsweise 20 Hz bis 30 Hz und einem Tastverhältnis  
von kleiner 50 %, vorzugsweise kleiner 35 % und höchst vorzugsweise  
kleiner 25 % liefert.
8. Halterung zum Durchführen des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1  
bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass es ein leitendes Grundgehäuse (52)  
mit elektrischer Kontaktierung und mindestens einer Stromzufuhr, vor-  
zugsweise Stromzuführungsschienen (56) einen Deckel (55) mit Boh-  
rungsöffnungen und Abdichtungen für verschiedene Stopfen (54) aufweist,

welche vorzugsweise wiederum mit Bohrungen verschiedener Durchmesser versehen sind.

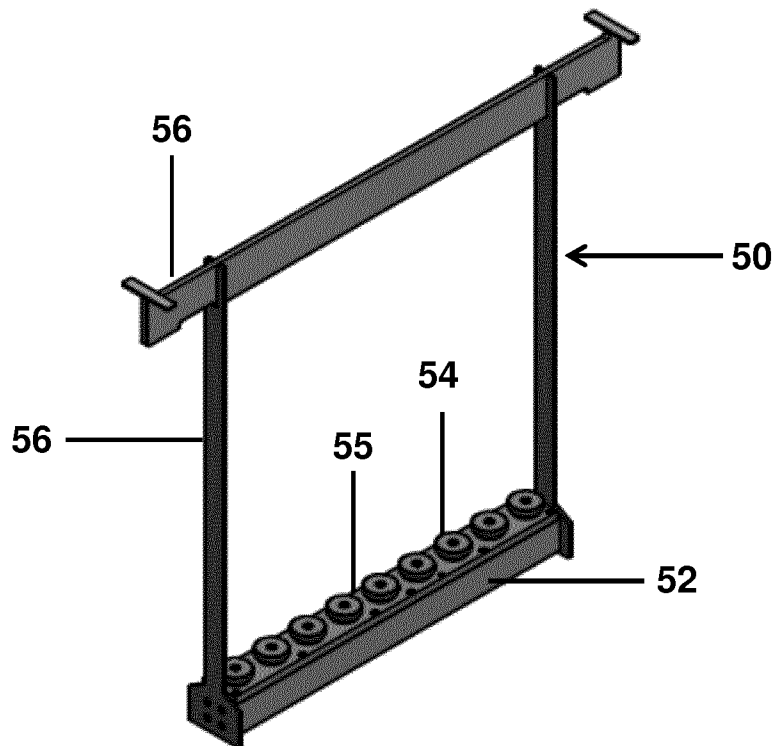
- 5 9. Halterung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Halterung (50), das Grundgehäuse (52) und der Deckel (55) und die Stromzufuhrschienen (56) mit einer elektrisch isolierenden Schicht beschichtet sind, wobei das Isolatormaterial beständig gegen Chemikalien und nicht an den Kontaktflächen aufgebracht ist, die Stopfen (55), welche mit Bohrungen  
10 verschiedener Durchmesser versehen sind, um verschiedene Durchmesser von Werkstücken (10) aufnehmen zu können, aus elektrisch nicht leitenden Materialien, die chemikalienbeständig sind, angefertigt sind, vorzugsweise aus Polyoxymethylen.
- 15 10. Halterung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Stopfen (55) mit O-Ringen ausgestattet sind, um ein Eindringen von Chemikalien zwischen dem Werkstück (10) und dem Stopfen (55) zu verhindern.
- 20 11. Halterung zum Durchführen des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 7, bei Werkstücken (10), die an mehreren Teilbereichen unbeschichtete Oberflächen aufweisen, insbesondere Wälzfräser, mit einer Bodenplatte (75), in welcher eine isolierende Aufnahme das aufzunehmende Werkstück vor chemischen Angriff schützt und vorzugsweise das Werkstück (10) stehend festhält, einer elektrischen Kontaktierung (76) für die Stromzufuhr und als Anode, einem leitenden Zylinder (72), der als Kathode vorgesehen ist und welcher über elektrische Kontakte, vorzugsweise eine  
25 Stromschiene (56) kontaktiert werden kann, und einem isolierenden Stopfen (60), welcher das Werkstück (10) an anderer Stelle vor chemischen Angriff schützt.
- 30 12. Halterung nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass der Zylinder (72), die isolierende Aufnahme und der isolierende Stopfen (60) aus-

tauschbar ausgebildet sind, um die verschiedenen Grössen und Formen von Werkstücken (10) abdecken und kontaktieren zu können.

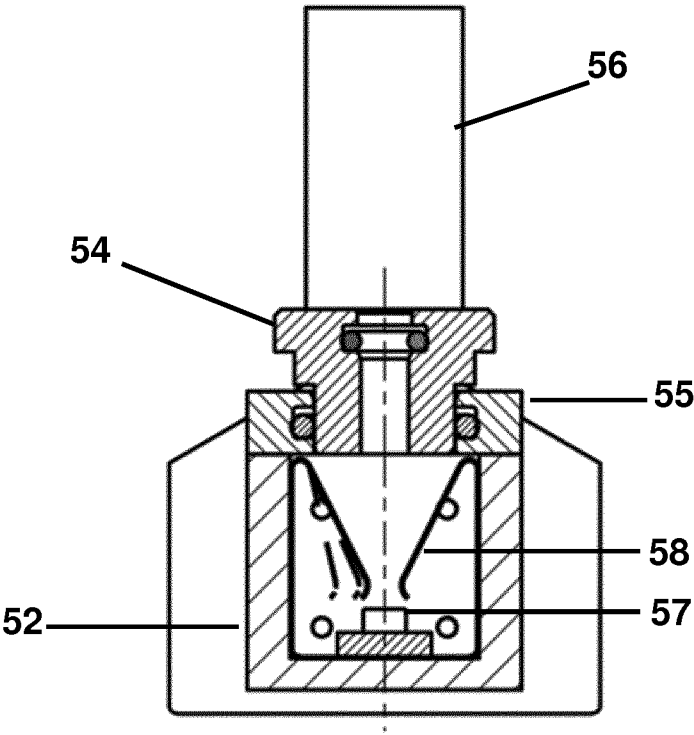
1/6



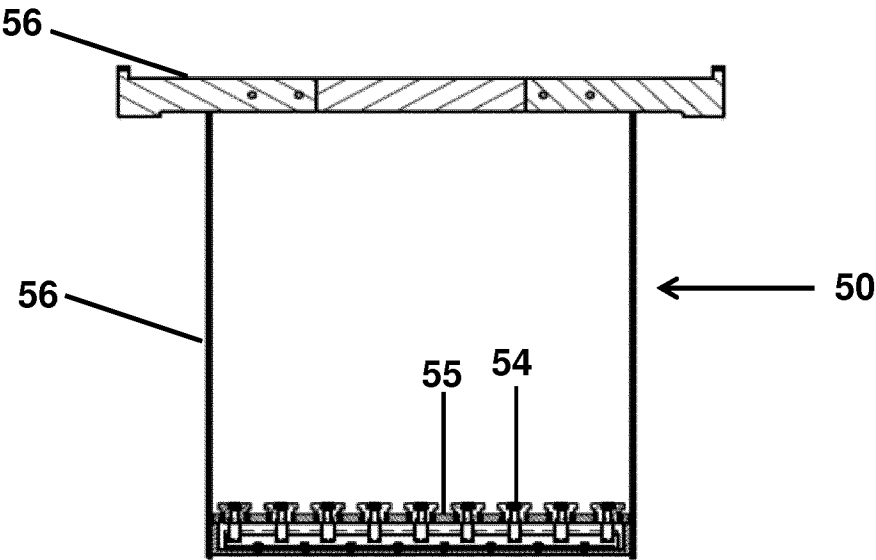
Figur 1



Figur 2



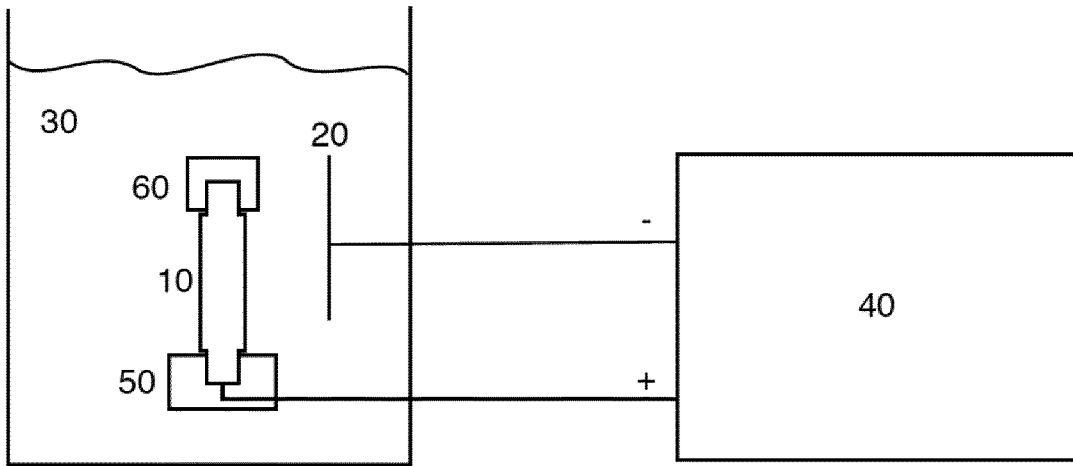
Figur 3



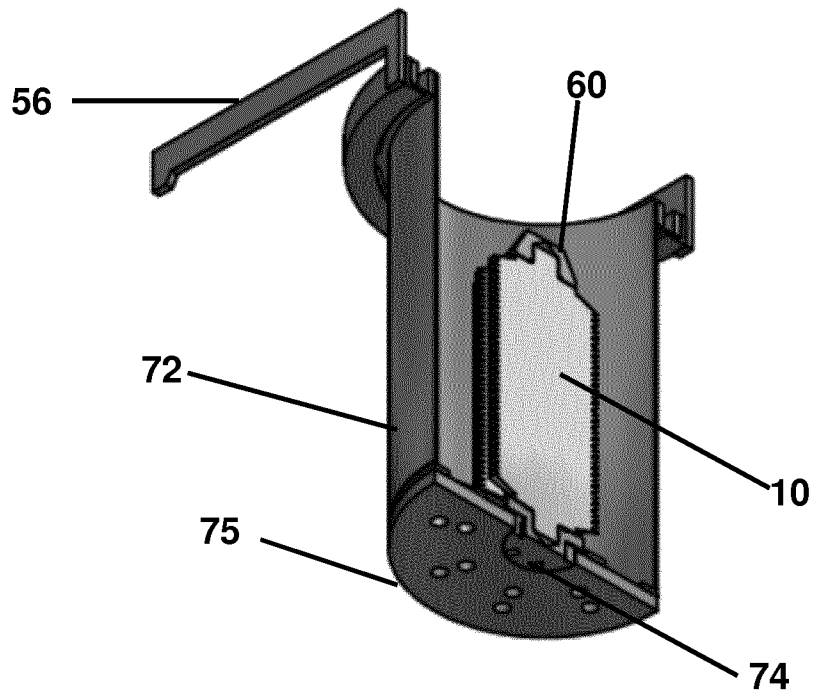
Figur 4



3/6

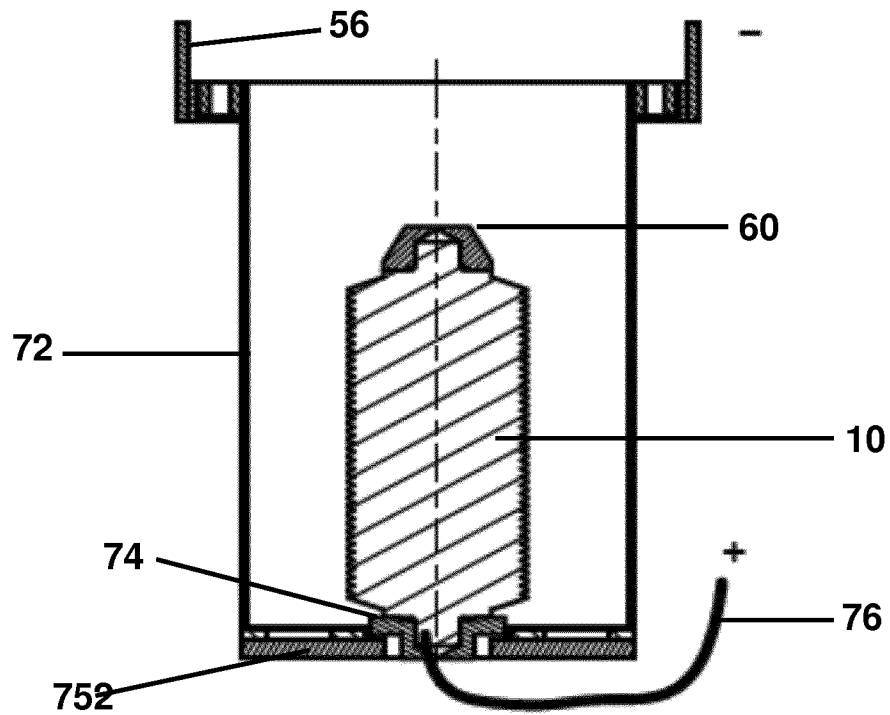


Figur 5

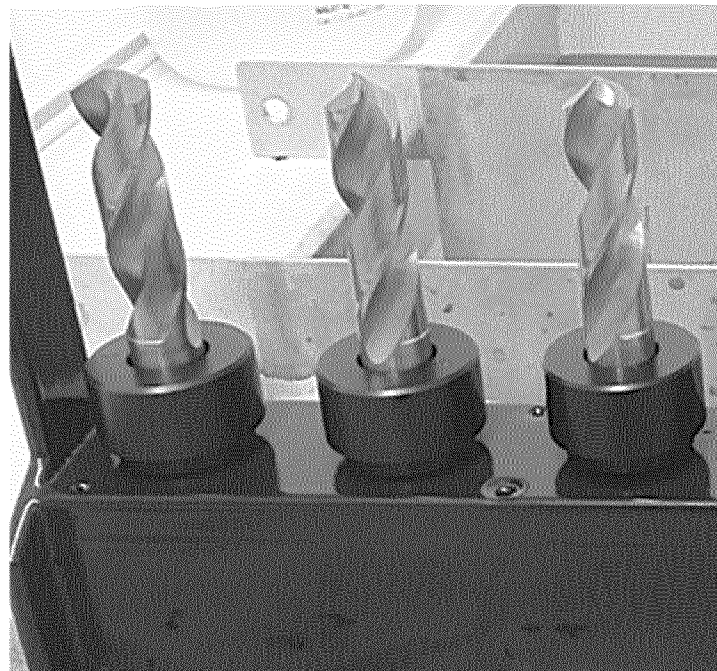


Figur 6

4/6



Figur 7

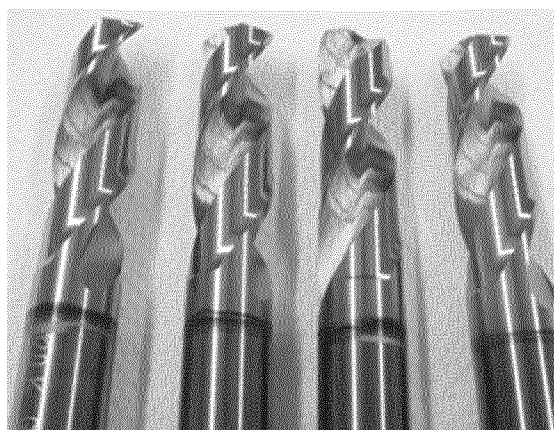


Figur 8

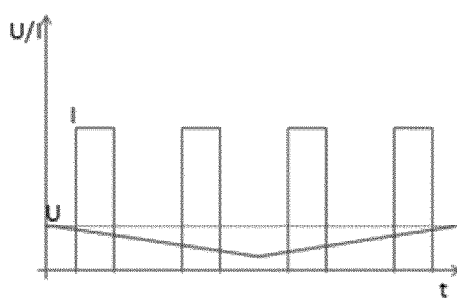
5/6



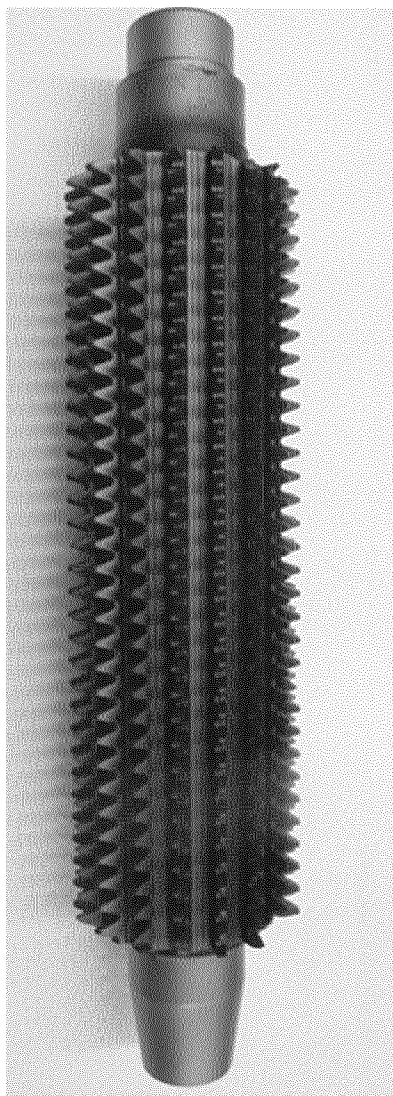
**Figur 9**



**Figur 10**



**Figur 12**



**Figur 11**

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2014/055376

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
INV. C25F5/00 C25F7/00  
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
C25F C25D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 10 2004 009757 A1 (MTU AERO ENGINES GMBH [DE]) 8 September 2005 (2005-09-08)	1,3
Y	abstract; claims 1, 9-13, 16-17; figure 1 page 2, paragraph 0006 - page 3, paragraph 0023	6
X	----- WO 99/54528 A1 (BALZERS HOCHVAKUUM [LI]; HANS MICHAEL [AT]) 28 October 1999 (1999-10-28) abstract; claims 4, 6, 11-17; figure 1 page 5, line 7 - page 13, line 7 page 16, line 16 - page 19, line 19	8-10
Y	----- US 2011/256807 A1 (FENG JIANGWEI [US] ET AL) 20 October 2011 (2011-10-20) abstract page 3, paragraph 0034 - paragraph 0036 page 3, paragraph 0039 ----- -/-	6



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

\* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 December 2014

Date of mailing of the international search report

08/01/2015

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Cojuhovsky, Oana

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2014/055376

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	DE 10 2010 010771 A1 (LUFTHANSA TECHNIK AG [DE]) 15 September 2011 (2011-09-15) page 3, paragraph 0010 page 4, paragraph 0014 -----	6
Y	WO 2009/132758 A1 (OERLIKON TRADING AG [CH]; ANDREOLI TAMARA [LI]; RAUCH UDO [AT]) 5 November 2009 (2009-11-05) abstract; claims 1-6 page 3, line 29 - page 4, line 4 page 4, line 26 - page 9, line 30 -----	6
A	US 6 432 219 B1 (WIJNGAARD JAN HENDRIK [CH] ET AL) 13 August 2002 (2002-08-13) the whole document -----	1-12
A	EP 0 399 049 A1 (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD [JP]) 28 November 1990 (1990-11-28) the whole document -----	1-12
A	US 2005/241679 A1 (RAUCH UDO M [AT] ET AL RAUCH UDO MICHAEL [AT] ET AL) 3 November 2005 (2005-11-03) the whole document -----	1-12

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2014/055376

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 102004009757 A1	08-09-2005	DE 102004009757 A1	08-09-2005
		EP 1730330 A1	13-12-2006
		US 2008029407 A1	07-02-2008
		WO 2005083158 A1	09-09-2005
WO 9954528 A1	28-10-1999	AU 6818898 A	08-11-1999
		DE 59808931 D1	07-08-2003
		EP 1080254 A1	07-03-2001
		JP 4434489 B2	17-03-2010
		JP 2002512309 A	23-04-2002
		WO 9954528 A1	28-10-1999
US 2011256807 A1	20-10-2011	EP 2558621 A2	20-02-2013
		JP 2013527317 A	27-06-2013
		KR 20130051445 A	20-05-2013
		TW 201207163 A	16-02-2012
		US 2011256807 A1	20-10-2011
		WO 2011130135 A2	20-10-2011
DE 102010010771 A1	15-09-2011	DE 102010010771 A1	15-09-2011
		WO 2011110323 A1	15-09-2011
WO 2009132758 A1	05-11-2009	CA 2723136 A1	05-11-2009
		CN 102016122 A	13-04-2011
		EP 2276875 A1	26-01-2011
		JP 2011520033 A	14-07-2011
		KR 20110003507 A	12-01-2011
		RU 2010149274 A	10-06-2012
		SG 188875 A1	30-04-2013
		US 2011056914 A1	10-03-2011
		WO 2009132758 A1	05-11-2009
US 6432219 B1	13-08-2002	DE 59811875 D1	30-09-2004
		EP 1029117 A1	23-08-2000
		ES 2226178 T3	16-03-2005
		JP 4326144 B2	02-09-2009
		JP 5295853 B2	18-09-2013
		JP 2001522943 A	20-11-2001
		JP 2009167534 A	30-07-2009
		US 6432219 B1	13-08-2002
		WO 9924642 A1	20-05-1999
EP 0399049 A1	28-11-1990	DE 68920994 D1	16-03-1995
		DE 68920994 T2	06-07-1995
		EP 0399049 A1	28-11-1990
		US 5234562 A	10-08-1993
		WO 9005389 A1	17-05-1990
US 2005241679 A1	03-11-2005	NONE	

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
 INV. C25F5/00 C25F7/00  
 ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
 C25F C25D

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 10 2004 009757 A1 (MTU AERO ENGINES GMBH [DE]) 8. September 2005 (2005-09-08)	1,3
Y	Zusammenfassung; Ansprüche 1, 9-13, 16-17; Abbildung 1	6
	Seite 2, Absatz 0006 - Seite 3, Absatz 0023	
	-----	
X	WO 99/54528 A1 (BALZERS HOCHVAKUUM [LI]; HANS MICHAEL [AT]) 28. Oktober 1999 (1999-10-28)	8-10
	Zusammenfassung; Ansprüche 4, 6, 11-17; Abbildung 1	
	Seite 5, Zeile 7 - Seite 13, Zeile 7 Seite 16, Zeile 16 - Seite 19, Zeile 19	
	-----	
	-/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

18. Dezember 2014

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

08/01/2015

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Cojuhovschi, Oana



C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	US 2011/256807 A1 (FENG JIANGWEI [US] ET AL) 20. Oktober 2011 (2011-10-20) Zusammenfassung Seite 3, Absatz 0034 - Absatz 0036 Seite 3, Absatz 0039 -----	6
Y	DE 10 2010 010771 A1 (LUFTHANSA TECHNIK AG [DE]) 15. September 2011 (2011-09-15) Seite 3, Absatz 0010 Seite 4, Absatz 0014 -----	6
Y	WO 2009/132758 A1 (OERLIKON TRADING AG [CH]; ANDREOLI TAMARA [LI]; RAUCH UDO [AT]) 5. November 2009 (2009-11-05) Zusammenfassung; Ansprüche 1-6 Seite 3, Zeile 29 - Seite 4, Zeile 4 Seite 4, Zeile 26 - Seite 9, Zeile 30 -----	6
A	US 6 432 219 B1 (WIJNGAARD JAN HENDRIK [CH] ET AL) 13. August 2002 (2002-08-13) das ganze Dokument -----	1-12
A	EP 0 399 049 A1 (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD [JP]) 28. November 1990 (1990-11-28) das ganze Dokument -----	1-12
A	US 2005/241679 A1 (RAUCH UDO M [AT] ET AL RAUCH UDO MICHAEL [AT] ET AL) 3. November 2005 (2005-11-03) das ganze Dokument -----	1-12

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2014/055376

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 102004009757 A1	08-09-2005	DE 102004009757 A1	08-09-2005
		EP 1730330 A1	13-12-2006
		US 2008029407 A1	07-02-2008
		WO 2005083158 A1	09-09-2005
WO 9954528 A1	28-10-1999	AU 6818898 A	08-11-1999
		DE 59808931 D1	07-08-2003
		EP 1080254 A1	07-03-2001
		JP 4434489 B2	17-03-2010
		JP 2002512309 A	23-04-2002
		WO 9954528 A1	28-10-1999
US 2011256807 A1	20-10-2011	EP 2558621 A2	20-02-2013
		JP 2013527317 A	27-06-2013
		KR 20130051445 A	20-05-2013
		TW 201207163 A	16-02-2012
		US 2011256807 A1	20-10-2011
		WO 2011130135 A2	20-10-2011
DE 102010010771 A1	15-09-2011	DE 102010010771 A1	15-09-2011
		WO 2011110323 A1	15-09-2011
WO 2009132758 A1	05-11-2009	CA 2723136 A1	05-11-2009
		CN 102016122 A	13-04-2011
		EP 2276875 A1	26-01-2011
		JP 2011520033 A	14-07-2011
		KR 20110003507 A	12-01-2011
		RU 2010149274 A	10-06-2012
		SG 188875 A1	30-04-2013
		US 2011056914 A1	10-03-2011
		WO 2009132758 A1	05-11-2009
US 6432219 B1	13-08-2002	DE 59811875 D1	30-09-2004
		EP 1029117 A1	23-08-2000
		ES 2226178 T3	16-03-2005
		JP 4326144 B2	02-09-2009
		JP 5295853 B2	18-09-2013
		JP 2001522943 A	20-11-2001
		JP 2009167534 A	30-07-2009
		US 6432219 B1	13-08-2002
		WO 9924642 A1	20-05-1999
EP 0399049 A1	28-11-1990	DE 68920994 D1	16-03-1995
		DE 68920994 T2	06-07-1995
		EP 0399049 A1	28-11-1990
		US 5234562 A	10-08-1993
		WO 9005389 A1	17-05-1990
US 2005241679 A1	03-11-2005	KEINE	