

(19)



(11)

EP 3 067 444 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
14.09.2016 Patentblatt 2016/37

(51) Int Cl.:
C25D 7/00 (2006.01) C25D 3/56 (2006.01)
C25D 5/10 (2006.01) C25D 5/34 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **16156476.0**

(22) Anmeldetag: **19.02.2016**

(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
Benannte Validierungsstaaten:
MA MD

(72) Erfinder:
• **Garhöfer-Ondreicska, Claudia**
1220 Wien (AT)
• **Garhöfer, Christian**
1220 Wien (AT)

(74) Vertreter: **Wildhack & Jellinek**
Patentanwälte
Landstraßer Hauptstraße 50
1030 Wien (AT)

(30) Priorität: **09.03.2015 AT 501882015**

(71) Anmelder: **Ing. W. Garhöfer Gesellschaft mbH**
1220 Wien (AT)

(54) **ABSCHIEDUNG VON DEKORATIVEN PALLADIUM-EISEN-LEGIERUNGSBESCHICHTUNGEN AUF METALLISCHEN SUBSTANZEN**

(57) Die Erfindung betrifft ein Elektrolytbad für das kathodische Abscheiden von binären Legierungen und/oder Schichtfolgen unter Bildung von weißen, korrosionsbeständigen, rissfreien und (hoch)glänzenden Überzügen auf zumindest an ihrer Oberfläche metallischen bzw. elektrisch leitfähigen oder leitfähig beschichteten Objekten, welches Bad als Legierungsmetalle aus zumindest einer Palladiumverbindung, insbesondere einem Palladiumsalz, als Primärmetall und zumindest einer Eisenverbindung, insbesondere einem Eisensalz als Sekundärmetall besteht.

Die Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, dass es

- zur Abscheidung einer Pd/Fe-Legierung mit einem Gehalt von 5-15 Gew-% Fe - als wässrige, alkalisch reagierende Lösung, insbesondere mit einem pH-Wert von 7,5 bis 9, vorliegt und außer den Metall-Verbindungen, als wesentliche weitere Komponente zumindest ein Netzmittel, insbesondere aus der Gruppe der amphoteren Tenside, und zusätzlich mindestens einen der in galvanischen Palladiumbädern in üblicher Weise enthaltenen Glanzzusatz sowie Leitsalze, insbesondere pH-Stabilisatoren und insbesondere Spannungsverminderer enthält, wobei das Elektrolytbad frei von Ammoniak und Ammoniumverbindungen ist.

EP 3 067 444 A2

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung ist auf eine Elektrolytbadzusammensetzung zur Abscheidung weißer, hochglänzender, rissfreier, abriebs- und korrosionsbeständiger Palladium-Eisenlegierungen aus alkalischen wässrigen Bädern gerichtet, weiters auf Objekte und Artikel, welche mit diesen Legierungen beschichtet sind sowie auf ein Verfahren zur Herstellung der beschichteten Objekte und Artikel.

[0002] Methoden zur Abscheidung von Palladium-Eisenlegierungen aus wässrig alkalischen Elektrolyten sind aus dem AIF Forschungsvorhaben Nr. 10302 N des Forschungsinstitutes für Edelmetalle und Metallchemie Schwäbisch Gmünd, "Galvanische Abscheidung von Palladium-Eisen-Legierungsüberzügen für funktionelle Anwendungen und deren Charakterisierung" bekannt. Jedoch konnten mit einem dort beschriebenen Elektrolyten unter den dort beschriebenen Bedingungen keine hochglänzenden Legierungen abgeschieden werden. Außerdem basiert der beschriebene Elektrolyt auf Ammoniumsalzen, der pH-Wert wird mit Ammoniak eingestellt. Bei Elektrolyttemperaturen von 55 °C muss daher ständig Ammoniak nachgeliefert werden, um den pH-Wert konstant zu halten, außerdem entstehen dadurch enorme Geruchs- und Gesundheitsbelästigungen für die Betreiber solcher Bäder.

[0003] Die Elektrolyte die aus JP,2001-192885,A bekannt sind, basieren ebenfalls auf Ammoniumsalzen und enthalten zusätzliche Glanzbildner und eventuell verschiedene Legierungsmetalle wie z.B. Eisen oder Tellur.

[0004] JP,2001-181887,A beschreibt Palladium-Eisen-Legierungsbäder die ebenfalls auf Ammoniumsalzen beruhen, und zusätzlich EDTA enthalten. Starke Komplexbildner sind jedoch grundsätzlich in Elektrolyten unerwünscht, da sie Schwierigkeiten bei der Abwasserbehandlung herbeiführen.

[0005] JP,10-046384,A beschreibt Palladium-Legierungsbäder für die Elektronikindustrie. Eisen als Legierungsmetall wird erwähnt, die Elektrolyte basieren auf Ammoniumsalzen. Die Beispiele beziehen sich jedoch nur auf Palladium-Cobalt-Legierungen. Legierungen von Palladium-Eisen, Palladium-Nickel, Palladium-Rhodium und Palladium-Ruthenium sollen in gleicher Weise herstellbar sein.

[0006] DE2657925 beschreibt ammoniakfreie, halbglänzende bis glänzende Palladium- und Palladiumlegierungsbäder für die Elektrotechnik, jedoch wird Eisen als Legierungsmetall nicht erwähnt.

[0007] Es ist Ziel der gegenwärtigen Erfindung, Bäder zu entwickeln, aus denen hochglänzende, binäre Palladium-Eisen-Legierungen ohne jeglichen Zusatz von weiteren Metallen und abgeschieden werden können. Insbesondere sollen die Legierungsbäder beim Betrieb keine Geruchsbelästigung oder Gesundheitsgefahr durch die Freisetzung von reizenden Gasen oder Dämpfen darstellen und darüber hinaus keine starken Komplexbildner wie EDTA oder NTA enthalten, die Probleme bei der Ab-

wasserbehandlung hervorrufen würden.

Zusätzlich soll die Produktion durch den Einsatz derartiger Legierungsbäder verbilligt werden, und Ressourcen des teuren Palladiums geschont werden.

5 Eine Kostenersparnis von etwa 15% beim Einsatz derartiger Legierungsbäder im Vergleich zu Reinpalladiumbädern ergibt sich zum einen aus der geringeren Dichte der abgeschiedenen Palladium-Eisen-Legierung, zum anderen aus geringeren Ausschleppungsverlusten von Edelmetall, da Reinpalladiumbäder meist etwa mit einer
10 Palladiumkonzentration von 10 g/l Palladium arbeiten, das Palladium-Eisen-Legierungsbad vorliegender Erfindung jedoch mit etwa der halben Konzentration auskommen kann.

15 **[0008]** Derartige Legierungen eignen sich daher besonders gut für jegliche metallisch weiße, dekorative Beschichtung, z.B. von Modeschmuck, aber durchaus auch für industrielle Anwendungen, wie insbesondere in der Elektronikindustrie.

20 **[0009]** Gemäß vorliegender Erfindung enthalten die Bäder 0,5-15 g/l Palladium, 0,2-2 g/l Eisen, Leitsalze, Glanzzusätze und Netzmittel. Es können Schichtdicken >5 µm hochglänzend, rissfrei abgeschieden werden. Die Korrosionsbeständigkeit ist vergleichbar mit Reinpalladium, die Abriebbeständigkeit ist besser als Reinpalladium.

25 **[0010]** Die Erfindung betrifft ein neues Elektrolytbad für das kathodische Abscheiden von binären Legierungen und/oder Schichtfolgen unter Bildung von weißen, korrosionsbeständigen, rissfreien und hochglänzenden Überzügen auf zumindest an ihrer Oberfläche metallischen bzw. elektrisch leitfähigen oder leitfähig beschichteten Objekten, welches Bad als Elektrolyt zumindest eine komplexe Palladiumverbindung und zumindest ein Eisensalz enthält, und **dadurch gekennzeichnet** ist, dass es - zur Abscheidung einer PdFe-Legierung mit einem
30 Gehalt von 5-15 Gew.-% Fe - als wässrige, alkalisch reagierende Lösung vorliegt und außer den als Metallverbindungen, als wesentliche weitere Komponente zumindest ein Netzmittel aus der Gruppe der amphoteren Tenside und zusätzlich mindestens einen der in galvanischen Palladiumbädern in üblicher Weise enthaltenen Glanzzusatz sowie Leitsalze, pH-Stabilisatoren und Spannungsverminderer enthält.

35 **[0011]** Der pH-Wert des neuen Legierungsbades soll im Bereich 7,5 - 9 gehalten werden, da bei niedrigeren pH-Werten (etwa zwischen 7 und 7,5) die Einbauraten an Eisen sinken. Bei höheren pH-Werten (etwa zwischen 9 und 10) kommt es zu Anbrennungen im hohen Stromdichtebereich. Der pH-Wert wird vorteilhafterweise mittels Natrium- oder Kaliumhydroxid eingestellt.

40 **[0012]** Gemäß vorliegender Erfindung liegt der Eisengehalt der abgeschiedenen Legierung bei 5-15 Gew.-% Fe, da bei Einbauraten >15 Gew.-% Fe die Schichten rissig werden, und bei Einbauraten <5 Gew.-% die Abscheidung ein milchiges Aussehen erhält.

45 **[0013]** Im Rahmen der vorliegenden Erfindung hat es sich als vorteilhaft erwiesen, wenn Palladium in zweier-

tiger Form, z.B. als Palladiumchlorid, -Sulfat, -Nitrat, und Eisen als Eisen-III-Salz, z.B. als Sulfat, Chlorid, Nitrat oder Citrat im Elektrolytbad vorliegen.

[0014] Demgemäß ist für die Abscheidung eines Überzugs ein Elektrolytbad vorteilhafterweise vorgesehen, das sich dadurch auszeichnet, dass es einen Gehalt Palladium von 0,5 bis 15 g/l, bevorzugt von 2 bis 8 g/l, und besonders bevorzugt von 4 bis 6 g/l, und an Eisen von 0,2 bis 2 g/l, bevorzugt von 0,5 bis 1,5 g/l enthält.

[0015] Die für die außerordentlichen Eigenschaften der neuen Legierungs-Überzüge wesentlichen Netzmittel insbesondere aus der Gruppe der amphoteren Tenside z.B. Betaine und Sulfobetaine werden vorteilhafterweise in Mengen von 0,5-2 g/l dem Elektrolyten zugesetzt.

[0016] Was andere Komponenten des neuen Elektrolytbad als die wesentlichen Metallverbindungen und Netzmittel betrifft, so hat es sich als vorteilhaft erwiesen, wenn es Glanzmittel enthält. Derartige Glanzmittel für Palladiumbäder sind bekannt und kommen zum Beispiel aus der Gruppe der substituierten aromatischen N-Heterocyclen. Es hat sich außerdem als vorteilhaft erwiesen, wenn der Elektrolyt Spannungsverminderer enthält wie Saccharin oder organische Sulfonate.

[0017] Weiters enthalten sind Leitsalze sowie pH-Stabilisatoren wie Natrium- oder Kaliumsulfat, -Nitrat, -Chlorid, -Citrat, -Tartrat, oder -Malonat, und eventuell weitere oberflächenaktive bzw. Netzmittel, beispielsweise Alkylethersulfonate, Alkyletherphosphate oder Fettalkohalkoxyolate.

[0018] Alle in der Erfindung verwendeten Leitsalze bzw. pH-Stabilisatoren sind Natrium- oder Kaliumsalze. Beim Einsatz von Ammoniak bzw. Ammoniumsalzen bei erhöhten Temperaturen von etwa 50°C wird ständig Ammoniak ausgetrieben. Dadurch verstellt sich der pH-Wert des Bades ständig und ein kontinuierliches Arbeit ist deutlich erschwert. Außerdem kommt es zu einer ständigen Geruchsbelästigung und Gesundheitsgefahr für die Bediener des Elektrolyten.

[0019] Weiters werden im Elektrolyten der vorliegenden Erfindung keine organischen Säuren oder Salze verwendet, die beim Betrieb des Bades mit erhöhter Temperatur Dämpfe freisetzen, die zu einer Geruchsbelästigung und/oder Gesundheitsgefahr für die Bediener des Elektrolyten führen können, z.B. Propionsäure/Propionate, Essigsäure/Acetate.

[0020] Die verschiedenen vorteilhaften erfindungsgemäßen bzw. erfindungsgemäß eingesetzten Elektrolytbäder sind im Einzelnen in den Ansprüchen 2 bis 5 beschrieben.

[0021] Ein weiterer, ganz wesentlicher Gegenstand der Erfindung sind Objekte bzw. Artikel, insbesondere Schmuck- bzw. Dekorartikel, sowie weiters elektrotechnische bzw. elektronische Komponenten und Bauteile aus einem bevorzugterweise physiologisch verträglichen Metall, insbesondere aus Messing, Zink, Zinn, Eisen oder Stahl, oder aus Legierungen derselben oder aber aus einem leitfähig ausgerüsteten Kunststoff mit ei-

nem aus einem wie oben genannten Elektrolytbad abgeschiedenen Überzug aus einer binären Legierung aus Palladium und Eisen, in welcher das Eisen Gehalt von 5 bis 12 Gew-% vorliegt, wozu insbesondere auf den Anspruch 7 verwiesen wird.

[0022] Was die im Rahmen der Erfindung üblicherweise zu erreichende Gesamtdicke der binären Palladium-Eisen-Beschichtung betrifft, so beträgt dieselbe -jeweils abhängig vom Einsatzgebiet - 0,1 bis 5 µm, insbesondere etwa 0,5 bis 3 µm.

[0023] Es kann - siehe insbesondere Ansprüche 6 bis 14 - weiters vorgesehen sein, dass auf der Palladium-Eisen-Beschichtung außen eine auf derselben festhaftende weitere, elektrolytisch abgeschiedene Finalschiicht aus Gold und/oder aus einem anderem Edelmetall, wie insbesondere aus Rhodium, Platin, Ruthenium oder aus einer Legierung aus denselben, angeordnet ist, durch welche die an sich schon hohe Gebrauchsfähigkeit und der Glanz des Überzugs noch gesteigert wird.

[0024] Für weitere Verbesserungen der neuen Überzüge der neuen Objekte bzw. Artikel kann des Weiteren vorgesehen sein, dass auf dem Palladium-Eisen-Überzug eine auf demselben festhaftende, elektrolytisch abgeschiedenen Zwischenschicht aus Haftgold angeordnet ist, und auf dieser eine elektrolytisch abgeschiedene, haffteste Finalschiicht aus Gold und/oder aus einem anderem Edelmetall, wie insbesondere Rhodium, Platin, Ruthenium oder aus einer Legierung aus denselben, angeordnet ist.

[0025] Üblicherweise wird dafür Sorge getragen, dass die Zwischenschicht aus Haftgold eine Dicke von 0,05 bis 0,3 µm aufweist.

[0026] Schließlich besteht letztlich die Möglichkeit darin, dass die neuen Objekte bzw. Artikel eine Finalschiicht aus einer mit Rhodium und Ruthenium, vorzugsweise im Gew.-%-Verhältnis von (70 bis 90) zu (30 bis 10), insbesondere von etwa 80 zu 20, gebildeten Legierung aufweisen.

[0027] Es ist das Ziel der vorliegenden Erfindung die Konzentration der Metallsalze, Netzmittel, Glanzzusätze und der zusätzlichen Inhaltsstoffe in der Form einzustellen und im Rahmen der erfindungsgemäßen Gewichts-Verhältnisse so zu variieren, dass die Elektrolytlösung klar ist und bleibt, dass also keine Metallsalze ausfallen, und dass eben die erfindungsgemäß angestrebten, glänzenden, festhaftenden, rissfreien, abriebs- und korrosionsbeständigen Schichten bzw. Überzüge abgeschieden werden.

[0028] Im Zuge des Verfahrens zur elektrolytischen Aufbringung der neuen binären Palladium-Eisen-Legierungen auf die jeweiligen Grundmaterialien werden die zu beschichtenden Gegenstände, Objekte oder Artikel in das jeweilige, erfindungsgemäße Elektrolytbad getaucht und dort als Kathode geschaltet.

[0029] Die Arbeitstemperatur der erfindungsgemäßen Elektrolytbäder liegt zwischen 35 und 75 °C. Die Stromdichte kann auf zwischen 0,01 und 10 Ampere/dm² eingestellt werden, jeweils abhängig von der Art der Be-

schichtungsanlage.

[0030] So werden in Trommelbeschichtungsverfahren Stromdichten zwischen 0,05 und 0,50 A/dm² besonders bevorzugt. In Gestellbeschichtungsverfahren wählt man bevorzugt Stromdichten zwischen 0,2 und 10 A/dm², besonders bevorzugt 0,2 bis 5 A/dm².

[0031] Beim Einsatz der erfindungsgemäßen Elektrolytbäder können verschiedene unlösliche Anoden eingesetzt werden.

[0032] Als derartig unlösliche Anoden werden bevorzugt solche aus einem Material, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus platinisiertem Titan und Iridium-Übergangsmetall-Mischoxid oder Kombinationen dieser Materialien eingesetzt. Besonders bevorzugt finden platinisierte Titananoden Einsatz.

[0033] Die Herstellung der erfindungsgemäß beschichteten Objekte bzw. Artikel erfolgt üblicherweise folgendermaßen:

Auf einem jeweiligen Grundmaterial, beispielsweise bestehend aus Messing, Zink, Eisen, Stahl bzw. deren Legierungen oder auch anderen zumindest auf ihrer Oberfläche leitfähig gemachten Materialien wird entweder direkt oder auf eine dort vorher aufgebraute Kupfer-Unterschicht, abgeschieden aus cyanidischen oder nicht cyanidischen alkalischen und/oder aus sauren Kupferbädern, wird entweder direkt oder auf dort aufgebraute Cu/Sn/Zn-Legierung aus cyanidischen Brozebädern die neue binäre Palladium-Eisen-Legierung abgeschieden.

[0034] Diese Palladium-Eisen-Legierung kann entweder End- bzw. Finalschiicht sein, oder aber nach an sich bekannten Verfahren weiter beschichtet werden. Weitere z. B. Zwischen- oder Final-Beschichtungen können, wie schon oben erwähnt, goldhaltige oder andere edelmetallhaltige Schichten, wie solche aus Rhodium, Platin, Ruthenium oder deren Legierungen sein.

[0035] Aus dem Stand der Technik ist - ergänzend zu den schon eingangs genannten Dokumenten - an sich bekannt, dass Palladium als Nickelerersatz, als Diffusionsperre und als Korrosionsschutz eingesetzt wird. Bei diesen Produkten wird das Grundmaterial zuerst verkupfert, anschließend mit Palladium beschichtet und erhält zuletzt das gewünschte Finish durch Beschichtung mit Gold, Rhodium oder anderen Edelmetallen oder deren Legierungen.

Um einen ausreichenden Korrosionsschutz zu schaffen, wird eine Dicke der Palladiumschicht von etwa 0,5-5 µm empfohlen. Meist wird eine Schichtdicke von etwa 1 µm als ausreichend betrachtet.

[0036] Gemäß vorliegender Erfindung wurde gefunden, dass das Aufbringen einer gleich dicken Palladium-Legierungsschicht zu gleich guten Korrosionsergebnissen führt, wie sie bei rein-palladiumbeschichteten Grundmaterialien erzielt werden, die Abriebsbeständigkeit jedoch besser ist. Die Kostenersparnis beträgt allein aufgrund der geringeren Dichte ca. 15%.

[0037] Will man die Produkte besonders effizient herstellen, kann man statt einer Rhodium-Finalschiicht eine Rhodium-Ruthenium-Legierung abscheiden. Scheidet man als Finalschiicht beispielsweise eine Legierung im Gew.-Verhältnis Rhodium zu Ruthenium von 80:20 ab, würde man zusätzlich zu der Ersparnis bei den wie oben genannten Zwischenschichten noch 20 % des an sich sehr teuren Rhodiums einsparen.

[0038] Im einzelnen ist hierzu insbesondere auf die Ansprüche 6 bis 14 zu verweisen.

[0039] Die Erfindung betrifft weiters ein an sich übliches Verfahren zum kathodischen Abscheiden der erfindungsgemäßen binären Legierungen mit einem Fe-Gehalt von 5-15 Gew-% auf zumindest an ihrer Oberfläche metallischen bzw. elektrisch leitfähigen oder leitfähig beschichteten Objekten bzw. Artikeln unter Einsatz des erfindungsgemäßen Elektrolytbads gemäß Anspruch 15.

[0040] Die Erfindung betrifft des Weiteren die Verwendung des erfindungsgemäßen Elektrolytbads zum kathodischen Abscheiden von binären Legierungen auf zumindest an ihrer Oberfläche metallischen bzw. elektrisch leitfähigen oder leitfähig beschichteten Objekten bzw. Artikeln gemäß Anspruch 16.

[0041] Anhand der folgenden, nicht einschränkend zu verstehenden Beispiele wird die Erfindung näher erläutert:

Beispiel 1:

[0042] Elektrolytbad:

4 g/l Pd aus Pd-II-chlorid

0,6 g/l Fe aus Fe-III-sulfat

80 g/l Kaliumsulfat

40 g/l Zitronensäure

1 g/l Netzmittel PF (Betain, Produkt der Fa. Ing. W. Garhöfer GesmbH) 0,1 g/l Fettalkoholethoxylat

2 g/l Saccharin

2 ml/l Glanzmittel: "Brightener PF" (Gemisch substituierter aromatischer N-Heterocyclen, Produkt der Fa. Ing. W. Garhöfer GesmbH)

pH-Wert: 8,0 eingestellt mittels KOH

[0043] Schichtfolge und deren Herstellung:

Ein Schmuckrohling aus Messing wird in einem schwach alkalischen cyanidfreien Reiniger, "Entfettung 1018", Produkt der Fa. Ing. W. Garhöfer GesmbH) bei 25 °C 30 s lang bei 10 A/dm² elektrolytisch entfettet.

[0044] Anschließend wird der Schmuckrohling in deionisiertem Wasser gespült, in 5%iger Schwefelsäurelösung 30 s lang dekapiert und in einem sauren Kupferbad mit 50 g/l Cu und 60 g/l Schwefelsäure ("IWG Cu 550", Produkt der Fa. Ing. W. Garhöfer GesmbH) werden 20 µm Kupfer einblendend und hochglänzend bei 4 A/dm² und 25 °C abgeschieden. Der Rohling wird wiederum

gespült.

[0045] Hierauf werden aus einem Palladium-Eisen-Elektrolytbad gemäß vorliegender Erfindung 2 µm Palladium-Eisen der Zusammensetzung Palladium: 90,3 %, Eisen: 9,7 %, bei 50 °C, und 1 A/dm² innerhalb von 10 min aus dem Elektrolytbad abgeschieden.

[0046] Abschließend wurde der galvanisierte Schmuckteil in deionisiertem Wasser gespült und getrocknet.

[0047] Optische Beurteilung:

Der auf diese Weise erhaltene, galvanisierte Schmuckteil bzw. dessen Oberfläche war weiß und hochglänzend.

Die Weissheit gemessen nach CIELAB betrug L* = 85. (Reinpalladiumschichten haben eine Weissheit von L* = 87)

[0048] Korrosionsbeständigkeit nach DIN 50018:

Die Korrosionsbeständigkeit des galvanisierten Schmuckteiles wurde nach DIN 50018, Prüfung im Kondenswasser-Wechselklima mit schwefeldioxidhaltiger Atmosphäre, Juni 1997, geprüft.

[0049] Die Korrosionsbeständigkeit der Palladium-Eisen-Legierung im Vergleich mit einem Überzug aus einem Reinpalladium-Elektrolyten (Gapal TS, Produkt der Fa. Garhöfer GesmbH), produziert auf jeweils gleichem Grundmaterial im SO₂-Test ist gleich gut.

Abriebsbeständigkeit mittels Taser Abraser

[0050] Es wurden jeweils eine Messingscheibe in dem Palladium-Eisen-Elektrolyt aus Beispiel 1 und eine Messingscheibe in einem Reinpalladium-Elektrolyten (Gapal TS, Produkt der Fa. Garhöfer GesmbH) mit 2 µm beschichtet. Anschließend wurden beide Scheiben abgerieben. Das Reinpalladium war deutlich früher durchgerieben als die Palladium-Eisen-Legierung.

Beispiele 2:

[0051] Elektrolyt:

4 g/l Pd aus Pd-II-chlorid
 0,6 g/l Fe aus Fe-III-sulfat
 80 g/l Kaliumsulfat
 40 g/l Zitronensäure
 1 g/l Netzmittel PF (Betain, Produkt der Fa. Ing. W. Garhöfer GesmbH)
 0,1 g/l Fettalkoholethoxylat
 2 g/l Saccharin
 2 ml/l Glanzmittel: "Brightener PF" (Gemisch substituierter aromatischer N-Heterocyclen, , Produkt der Fa. Ing. W. Garhöfer GesmbH)
 pH-Wert: 8,0 eingestellt mittels KOH

[0052] Ein Schmuckrohling aus Zinkdruckguß wird in einem schwach alkalischen cyanidfreien Reiniger, (Entfettung 1018, Produkt der Fa. Ing. W. Garhöfer GesmbH) bei 25 °C 30s lang bei 10 A/dm² elektrolytisch entfettet.

[0053] Anschließend wird der Schmuckrohling in deionisiertem Wasser gespült und in einem alkalisch cyanidischen Vorkupferbad mit 22 g/l Cu und 34 g/l KCN ("Cuproga", Produkt der Fa. Ing. W. Garhöfer GesmbH) wurden 5 µm Kupfer bei 1 A/dm² und 50 °C abgeschieden.

[0054] Der vorverkupferte Schmuckrohling wird dann in 5%iger Schwefelsäurelösung 30 s lang dekapiert und in einem sauren Kupferbad mit 50 g/l Cu und 60 g/l Schwefelsäure ("IWG Cu 550", Produkt der Fa. Ing. W. Garhöfer GesmbH) werden 15 µm Kupfer einbendend und hochglänzend bei 4 A/dm² und 25 °C abgeschieden. Der so verkupferte Teil wird gespült und in einer 10% KCN-Lösung vorgetaucht.

[0055] Hierauf werden aus einem Bronzeelektrolytbad ("Weissbronze CT 15 LF, Produkt der Fa. Ing. W. Garhöfer GesmbH) 2 µm Bronzelegierung bei 60 °C und 1 A/dm² innerhalb von 10 min aus dem Elektrolyten abgeschieden. Danach wird in deionisiertem Wasser gespült und in 5%iger Schwefelsäurelösung dekapiert.

[0056] Hierauf werden aus einem Palladium-Eisen-Elektrolytbad gemäß vorliegender Erfindung 2 µm Palladium-Eisen der Zusammensetzung Palladium: 90,3 %, Eisen: 9,7 %, bei 50 °C, und 1 A/dm² innerhalb von 10 min aus dem Elektrolytbad abgeschieden.

[0057] Der so erhaltene Schmuckteil wird nach erneutem Spülen und Säuretauchen mit 0,1 µm Haftgold aus einem schwach sauren Elektrolyten mit 2,5 g/l Au ("MC 218", Produkt der Fa. Ing. W. Garhöfer GesmbH) bei 1,5 A/dm² und 35 °C versehen. Dann wird sorgfältig in demineralisiertem Wasser gespült, in 5%iger Schwefelsäurelösung dekapiert und mit 0,2 µm Rhodium aus einem Elektrolyten mit 2 g/l Rh und 50 g/l Schwefelsäure ("Rhodium C2", Produkt der Fa. Ing. W. Garhöfer GesmbH) bei 3V und 35 °C rhodiniert.

[0058] Abschließend wurde der galvanisierte Teil in deionisiertem Wasser gespült und getrocknet.

[0059] Optische Beurteilung:

Der auf diese Weise erhaltene, galvanisierte Schmuckteil bzw. dessen Oberfläche war rein weiß und hochglänzend.

[0060] Korrosionsbeständigkeit nach DIN 50018:

Der galvanisierte Schmuckteil schnitt in den Korrosionstests gleich gut ab wie ein nach dem gleichen Verfahren, aber mit Reinpalladium beschichteter Schmuckteil.

Patentansprüche

1. Elektrolytbad für das kathodische Abscheiden von

- binären Legierungen und/oder Schichtfolgen unter Bildung von weißen, korrosionsbeständigen, rissfreien und (hoch)glänzenden Überzügen auf zumindest an ihrer Oberfläche metallischen bzw. elektrisch leitfähigen oder leitfähig beschichteten Objekten, welches Bad als Legierungsmetalle aus zumindest einer Palladiumverbindung, insbesondere einem Palladiumsalz, als Primärmetall und zumindest einer Eisenverbindung, insbesondere einem Eisensalz als Sekundärmetall besteht, und **dadurch gekennzeichnet ist, dass** es - zur Abscheidung einer Pd/Fe-Legierung mit einem Gehalt von 5-15 Gew.-% Fe - als wässrige, alkalisch reagierende Lösung, insbesondere mit einem pH-Wert von 7,5 bis 9, vorliegt und außer den Metall-Verbindungen, als wesentliche weitere Komponente zumindest ein Netzmittel, insbesondere aus der Gruppe der amphoteren Tenside, und zusätzlich mindestens einen der in galvanischen Palladiumbädern in üblicher Weise enthaltenen Glanzzusatz sowie Leitsalze, insbesondere pH-Stabilisatoren und insbesondere Spannungsverminderer enthält, wobei das Elektrolytbad frei von Ammoniak und Ammoniumverbindungen ist.
2. Elektrolytbad nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** es einen Gehalt an Palladium von 0,5 bis 15 g/l, bevorzugt von 2 bis 8 g/l, und besonders bevorzugt von 4 bis 6 g/l, und an Eisen von 0,2 bis 2 g/l, bevorzugt von 0,5 bis 1,5 g/l.
 3. Elektrolytbad nach einem der Ansprüche 1 bis 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die in demselben enthaltenen Legierungsmetalle Palladium in zweiwertiger Form, z.B. als Palladiumchlorid, -sulfat oder -nitrat, und Eisen als Eisen-III-Salz, z.B. als Sulfat, Chlorid, Nitrat oder Citrat vorliegen.
 4. Elektrolytbad nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** es als Netzmittel aus der Gruppe der amphoteren Tenside insbesondere Betaine und Sulfobetaine in Mengen von 0,5-2 g/l enthält.
 5. Elektrolytbad nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** es Glanzmittel aus der Gruppe der substituierten aromatischen N-Heterocyclen, und/oder Spannungsverminderer enthält wie Saccharin oder organische Sulfonate, und/oder weiters Leitsalze und/oder pH-Stabilisatoren wie Natrium- oder Kaliumsulfat, -Chlorid, -Nitrat, -Citrat, -Tartrat, oder -Malonat, und/oder eventuell weitere oberflächenaktive bzw. Netzmittel, beispielsweise Alkylethersulfonate, Alkyletherphosphate oder Fettalkoholalkoxylate.
 6. Objekte bzw. Artikel, insbesondere Schmuck- bzw. Dekorartikel, sowie weiters elektrotechnische bzw. elektronische Komponenten und Bauteile aus einem, bevorzugterweise physiologisch verträglichen, Metall, insbesondere aus Messing, Zink, Zinn, Eisen oder Stahl, oder aus Legierungen derselben oder aber aus einem leitfähig ausgerüsteten Kunststoff, mit einer aus einem Elektrolytbad gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6 abgeschiedenen weißen Beschichtung auf Basis von Palladium und Eisen, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie mit einem Überzug aus einer binären Legierung aus Palladium und Eisen mit einem Gehalt von 5-15 Gew.-% Fe, insbesondere 7-12 Gew.-%, versehen sind.
 7. Objekte bzw. Artikel nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie mit einer aus dem Elektrolytbad nach einem der Ansprüche 1 bis 5 abgeschiedenen weißen Beschichtung bzw. mit einem derartigen korrosionsbeständigen, rissfreien, hochabrieb- und hafftesten, glänzenden Überzug versehen sind, wobei, vorzugsweise auf einer direkt auf der Oberfläche des Objektes bzw. Artikels befindlichen und dort abgeschiedenen metallischen Untergrundschicht, vorzugsweise aus Kupfer, eine Legierung mit 85 bis 95 Gew.-% Palladium und 5 bis 15 Gew.-% Eisen angeordnet ist.
 8. Objekte bzw. Artikel nach einem der Ansprüche 6 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie mit einer aus dem Elektrolytbad nach einem der Ansprüche 1 bis 5 abgeschiedenen weißen Beschichtung bzw. mit einem derartigen korrosionsbeständigen, rissfreien, hochabrieb- und hafftesten, glänzenden Überzug versehen sind, wobei, vorzugsweise auf einer direkt auf der Oberfläche des Objektes bzw. Artikels befindlichen metallischen Untergrundschicht, vorzugsweise aus Kupfer, eine Legierung mit 88 bis 93 Gew.-% Palladium und 7 bis 12 Gew.-% Eisen angeordnet ist.
 9. Objekte bzw. Artikel nach einem der Ansprüche 6 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie mit einer aus dem Elektrolytbad nach einem der Ansprüche 1 bis 5 abgeschiedenen weißen Beschichtung bzw. mit einem derartigen korrosionsbeständigen, rissfreien, hochabrieb- und hafftesten, glänzenden Überzug versehen sind, wobei, vorzugsweise auf einer direkt auf der Oberfläche des Objektes bzw. Artikels befindlichen metallischen Untergrundschicht, vorzugsweise aus einer Cu/Sn/Zn-Legierung, eine Legierung mit 88 bis 93 Gew.-% Palladium und 7 bis 12 Gew.-% Eisen angeordnet ist.
 10. Objekte bzw. Artikel nach einem der Ansprüche 6 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Gesamtdicke der binären Palladium-Eisen-Beschichtung -jeweils abhängig vom Einsatzgebiet - 0,1 bis 5 μm , insbesondere etwa 0,5 bis 3 μm , beträgt.
 11. Objekte bzw. Artikel nach einem der Ansprüche 6

- bis 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** auf deren weißem Palladium-Eisen-Überzug eine auf demselben festhaftende weitere, elektrolytisch abgeschiedene Finalschiicht aus Gold und/oder aus einem anderem Edelmetall, wie insbesondere aus Rhodium, Platin, Ruthenium oder einer Legierung aus diesen Edelmetallen, angeordnet ist. 5
12. Objekte bzw. Artikel nach einem der Ansprüche 6 bis 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** auf dem weißen Palladium-Eisen-Überzug eine auf demselben festhaftende, elektrolytisch abgeschiedene dünne Zwischenschicht Haftgold und auf dieser eine elektrolytisch abgeschiedene, haftfeste Finalschiicht aus Gold und/oder aus einem anderem Edelmetall, wie insbesondere Rhodium, Platin, Ruthenium oder einer Legierung aus diesen Edelmetallen, angeordnet ist. 10
15
13. Objekte bzw. Artikel nach einem der Ansprüche 6 bis 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Zwischenschicht aus Haftgold eine Dicke von 0,05 bis 0,3 μm aufweist. 20
14. Objekte bzw. Artikel nach einem der Ansprüche 6 bis 13, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie - an Stelle einer 100%-Rhodium-Finalschiicht - eine Finalschiicht aus einer mit Rhodium und Ruthenium, vorzugsweise im Gew.-%-Verhältnis von (70 bis 90):(30 bis 10), insbesondere von etwa 80:20, gebildeten Legierung aufweisen. 25
30
15. Verfahren zur Herstellung von mit einer weißen Beschichtung bzw. mit einem derartigen korrosionsbeständigen, rissfreien, hochabrieb- und haftfesten, glänzenden Überzug versehen sind, wobei, vorzugsweise auf einer auf der Oberfläche des Objektes bzw. Artikels befindlichen metallischen Untergrundschicht, insbesondere aus Kupfer, Legierungen, Objekte bzw. Artikel, insbesondere Schmuck- bzw. Dekorartikel, sowie weiters elektrotechnische bzw. elektronische Komponenten und Bauteile aus einem physiologisch verträglichen Metall, insbesondere aus Messing, Zink, Zinn, Eisen oder Stahl, oder aus Legierungen derselben oder aber aus einem leitfähig ausgerüsteten Kunststoff, **dadurch gekennzeichnet, dass** die zu beschichtenden Objekte bzw. Artikel, gegebenenfalls nach einer Grundbeschichtung mit Kupfer, mittels Elektrolyse in einem Elektrolytbad gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5 bei Temperaturen von 35 bis 75°C und Stromdichten von 0,1 bis 10 A/dm², im Falle eines Trommelbeschichtungsverfahrens bei Stromdichten von 0,2 bis 10 A/dm², insbesondere von 0,2 bis 5 A/dm², unter Einsatz von zumindest einer unlöslichen Kathode der Elektrolyse unterworfen werden. 35
40
45
50
55
16. Verwendung eines Elektrolytbades gemäß einem
- der Ansprüche 1 bis 5 für den Erhalt eines mit einer weißen Palladium-Eisen-Legierung mit einem Eisengehalt von 5-15 Gew.-% beschichteten Objektes oder Artikels gemäß einem der Ansprüche 6 bis 14.

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 Patentdokumente

- JP 2001192885 A [0003]
- JP 2001181887 A [0004]
- JP 10046384 A [0005]
- DE 2657925 [0006]