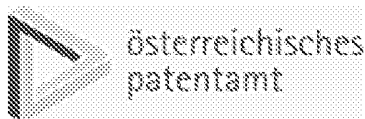


(19)



(10)

AT 514818 B1 2015-10-15

(12)

Patentschrift

(21) Anmeldenummer: A 50594/2013
(22) Anmeldetag: 18.09.2013
(45) Veröffentlicht am: 15.10.2015

(51) Int. Cl.: **C25D 3/56** (2006.01)
C25D 3/58 (2006.01)

(56) Entgegenhaltungen:
WO 2010057001 A2
DE 102011121798 A1
US 2079842 A
US 2739933 A
GB 1419613 A

(73) Patentinhaber:
Ing.W.Garhöfer Gesellschaft m.b.H.
1220 Wien (AT)

(74) Vertreter:
WILDHACK & JELLINEK PATENTANWÄLTE
OG
WIEN

(54) **Abscheidung von Cu, Sn, Zn-Beschichtungen auf metallischen Substraten**

(57) Die Erfindung betrifft ein neues Elektrolytbad mit einem Gehalt an Cu und Sn, sowie einem solchen an Zink, der dort maximal 5 g/l, bevorzugt maximal 3 g/l, beträgt, für die Abscheidung einer weißen Beschichtung auf metallischen Substraten, insbesondere auf Schmuckrohlingen und elektronischen Komponenten, deren Gehalt an Zink maximal 10 Gew.-% beträgt, die unter Einsatz dieses Bades erhältlichen beschichteten Objekte und Artikel, das Verfahren zur Herstellung der genannten Objekte und Artikel und die Verwendung des neuen Elektrolytbades.

AT 514818 B1 2015-10-15

Beschreibung

ABSCHIEDUNG VON Cu, Sn, Zn-BESCHICHTUNGEN AUF METALLISCHEN SUBSTRATEN

[0001] Die vorliegende Erfindung ist auf eine Elektrolytbadzusammensetzung zur Abscheidung weißer, hochglänzender abriebs- und korrosionsbeständiger ternärer Kupfer- bzw. Bronzelegierungen spezifischer Zusammensetzung, die frei von giftigen Schwermetallen sind, 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 Bronzen oder anderen Kupfer-Zinn-Legierungen aus cyanidischen Bädern sind bekannt. Solche konventionellen cyanidischen Bäder werden typischer Weise sowohl für technische als auch für dekorative Applikationen verwendet, wo Nickel wegen seines allergieauslösenden Charakters nicht erwünscht ist, oder als Ersatz für das wesentlich teurere Silber oder Palladium.

[0003] Einsatzgebiet ist insbesondere die Produktion von Modeschmuck, weiters die Bekleidungsindustrie, wie insbesondere für Knöpfe, Zippverschlüsse, BH-Verschlüsse, Gürtelschnallen, Lederapplikationen und die Produktion von Möbel-, Tür- und Fensterbeschlägen.

[0004] Zusätzlich zu Industrien, die mit dekorativen Applikationen arbeiten, gewinnt der Ersatz von Nickel auch in einigen technischen Bereichen an Wichtigkeit, wie bei der Beschichtung von elektronischen Komponenten, im Maschinenbau und in der Prozesstechnik sowie in einigen Stecker-Applikationen, wo die magnetischen Eigenschaften von Nickel unerwünscht sind.

[0005] Die Erfindung betrifft ein neues Elektrolytbad zum galvanischen Abscheiden von Überzügen auf Basis von Kupfer-Zinn-Zink-Legierungen, das im Wesentlichen aus Wasser, Kupfercyanid, zumindest einer Zinn(IV)-Verbindung, zumindest einer Zink-Verbindung, einem Alkalimetallcyanid, einem Alkalimetallhydroxid, sowie aus mindestens einem Komplexbildner, aus Netzmitteln und Glanzzusatzmitteln besteht.

[0006] Zum recht umfangreichen Stand der Technik auf dem gegenständlichen Gebiet ist Folgendes auszuführen:

[0007] US 1970549 A beschreibt die Abscheidung einer CuSn-Legierung, die als Unterschicht unter Chrom verwendet werden soll. Ziel der Erfindung war die Produktion einer Beschichtung, die leicht poliert werden konnte, insbesondere für Kühlerverkleidungen für Autos. Als Anoden wird eine CuSn-Legierung eingesetzt.

[0008] US 2079842 A beschreibt die Abscheidung brillianter weißer anlaufbeständiger CuSnZn-Schichten. Als Grundbeschichtung werden Ni, Neusilber, Messing, Cu, Au, Ag, Fe, Stahl, Hartlot und Weichlote angegeben.

[0009] US 2435967 A beschreibt eine Abscheidung von Überzügen mit hoher Korrosionsbeständigkeit mit hohem Glanz ohne Pittings. Die Anoden sind Legierungen ähnlich jener Zusammensetzung, die abgeschieden werden soll. Als Glanzzusatz wird insbesondere ein spezifisches Betain verwendet.

[0010] Die Zusammensetzung der Anoden-Legierung: 50 bis 75 % Cu, 15 bis 30 % Sn und 5 bis 20 % Zn. Der Sn-Gehalt der Anoden soll 2 bis 3% höher sein als jener in der Abscheidungsschicht.

[0011] Die Zusammensetzung des Bades war: CuCN, Zn(CN)₂, Natriumstannat, Na₂CO₃, NaOH und Zn(SO₄)₂. Die Stromdichte betrug ~1,6-2,2A/dm², die Bad-Temperatur: 60 bis 71 °C. Die Legierungszusammensetzung der Abscheidung war 55 bis 60 % Cu, 25 bis 28 % Sn und 14 bis 18 % Zn, und die Schichtdicken betrugen 2,5 µm bis 12,7 µm oder 25,4 µm bis 50,8 µm.

[0012] Die Korrosionsbeständigkeit ist besser als jene von Ni, Sn, Cr, Ag wenn diese über Cu plattiert werden.

[0013] Das Grundsubstrat war Stahl bzw. Eisen, die direkt beschichtet werden konnten. Günstig

war Cu oder Messing als Basis, und darauf CuSnZn.

[0014] US 2436316 A beschreibt die Abscheidung von CuSn oder CuSnZn-Legierungen aus Bädern unter Zusatz von besonderen, quaternären Ammoniumverbindungen, wobei entweder Legierungsanoden oder unlösliche Anoden aus Stahl oder Kohle Einsatz finden.

[0015] Die abgeschiedene Legierung enthielt 50 bis 75% Cu, 15 bis 30% Sn und 5 bis 20% Zn.

[0016] CA 446846 A beschreibt praktisch gleiche, ebenfalls galvanisch abgeschiedene Legierungen von CuSn oder CuSnZn.

[0017] CA 450865 A beschreibt die Abscheidung einer ganz ähnlichen bzw. gleichen Legierung unter Chrom, die ohne Polieren hochglänzend ist. Beste Resultate sollen dort mit löslichen Legierungsanoden erreicht worden sein. Der Sn-Gehalt ist etwas höher, da ein Teil ausfällt.

[0018] Die Abscheidung lässt sich dort durch Kalium- oder Natriumthiocyanat oder Betaine deutlich verbessern.

[0019] US 2468825 A beschreibt eine gleichartige, silberweiße Beschichtung von metallischen Teilen, einerseits mit CuSnZn und mit einer Überbeschichtung aus Chrom, andererseits mit galvanisch abgeschiedenem Messing, CuSnZn und einer Überbeschichtung aus Chrom.

[0020] DE 815882 A beschreibt ähnlich zusammengesetzte Niederschläge auf Metalloberflächen durch Elektrolyse unter Einsatz von 3-Komponenten Legierungsanoden.

[0021] US 2530967 A beschreibt eine weitere, ähnliche CuSnZn-Abscheidung eines brillanten, silberweißen, abriebbeständigen Niederschlages auf Metalloberflächen mittels Elektrolyse.

[0022] US 2600699 A beschreibt die Abscheidung einer ZnCuSn-Legierung mit der Zusammensetzung Zn etwa 90 %, Cu etwa 8,5 % und Sn etwa 1,5 %, unter Einsatz löslicher Legierungsanoden.

[0023] US 2886500 A beschreibt Legierungen von Cu mit Sn, Zn, Cd, wobei der Sn-Gehalt der Legierung 5 bis 15 % beträgt und der Glanzzusatz u.a. Pb, ein Pyrophosphatsalz und das Salz einer aliphatischen Carbonsäure ist.

[0024] US 2916423 A und GB 836978 A und auch GB 836979 A beschreiben Kupfer- und Kupferlegierungsbäder für die Abscheidung von Messing und Bronze, wobei durch den Zusatz von Saccharat-Ionen eine verbesserte anodische Stromausbeute erreicht werden kann.

[0025] CN 101109085 A beschreibt ein Verfahren für die Abscheidung einer starken, ternären Legierungsschicht aus CuSnZn auf den äußeren Cu-Leiter eines halbstarren Koaxialkabels, eine Legierung kein magnetisches Material enthält, deren Einfluss auf die Kreuzmodulation neutral ist und deren Aussehen jenem von Edelstahl gleicht.

[0026] JP 2002161393 A beschreibt eine Methode zur Abscheidung einer CuSnZn-Legierung als erste Schichte mit mindestens 0,1 µm Dicke, Abscheidung einer AuAg-Legierung als Zwischenschichte mit mindestens 0,1 µm Dicke, und Abscheidung einer Pd- oder Palladium-Legierungsschichte ohne Nickel darauf. Die Edelmetallschichte ist äußerst dünn und daher billig.

[0027] Diese Legierung eignet sich insbesondere auch für Brillengestelle oder Teile von Brillengestellen und anderen Teilen, die auch eine auf eine Metallallergie sensible Person sicher tragen kann, weil der edelmetallbeschichtete Teil keine allergieauslösenden Metalle enthält.

[0028] Der JP 10219467 A ist ein CuPd-basierter Legierungselektrolyt mit geringem bis maximal 1 g/l Zn-gehalt als Grundmaterial zum Beschichten von Metallen zu entnehmen.

[0029] Der JP 09-078286 A ist eine Elektrolytlösung zur Abscheidung weißer Kupfer-Legierungen zu entnehmen, wobei Cu-Cyanid und eine lösliche Pd-Verbindung einer Elektrolytlösung mit einer löslichen Zn- und einer löslichen Sn-Verbindung zugesetzt wird.

[0030] US 5614327 A beschreibt einen Prozess zum Schutz eines Silber- oder silberbeschichteten Teiles speziell gegen Korrosion, wobei eine CuSn-Legierung mit 53-75% Cu, 35-47% Sn

und optional bis zu 10% Zn mit einer Schichtdicke von maximal 0,01 µm abgeschieden wird.

[0031] DE 4324995 A, EP 0 636 713 A1 und US 5534129 A beschreiben verschiedene Bäder zur Herstellung von glänzenden, einebnenden Kupfer-Zinn-Legierungen, die mindestens einen Komplexbildner, wie Alkalimetallcyanid, Alkalimetallhydroxid und Alkalimetallcarbonate sowie Blei enthalten.

[0032] US 4814049 A und US 4496438 A beschreiben alkalisch-cyanidische Bäder zur Herstellung von CuSnZn-Legierungs-Beschichtungen, die allerdings kleine Mengen an Nickel enthalten.

[0033] Aus EP 1930478 A1 ist ein Bad zur Abscheidung von quaternären Kupferlegierungen bekannt, welches neben Cu, Sn, Zn ein Metall aus der Gruppe Ga, In oder Tl enthält.

[0034] Ergänzend sind zum Stand der Technik noch folgende Druckschriften anzuführen:

[0035] Die WO 2010/057001 A bezieht sich auf eine Nachbehandlung für metallische Oberflächen zur Verbesserung von deren Korrosionsbeständigkeit. Dabei wird der zu behandelnde Metallteil als Anode geschaltet, welche an der Oberfläche anodisch oxidiert und mit dem Anion des sauren Elektrolytbades unter Bildung einer korrosionsbeständigen Nanoschichte mit einer Schichtdicke < 100nm reagiert.

[0036] Die DE 102011121798 A1 beschreibt einen cyanid-, pyrophosphat- und phosphonsäurefreien, alkalischen Elektrolyten, aus welchem eine ternäre CuSnZn-Legierung abgeschieden wird. Der Zinkanteil der Legierung liegt weit über einem Höchstgehalt der Legierung an Zink von maximal 10 Gew.-%.

[0037] Die in der GB 1419613 beschriebene Erfindung betrifft ein cyanidfreies, alkalisches Elektrolytbad, welches Phosphonate enthält. Die Abscheidung einer ternären Legierung von Cu, Sn oder Zn ist dort nicht beschrieben.

[0038] Die in der US 2079842 A geoffenbarte Erfindung bezieht sich auf die Abscheidung einer brillanten weißen ternären CuSnZn-Legierung aus einem alkalisch-cyanidischen Bad. Die Badkomponenten werden gemäß dieser Schrift trocken zusammengemischt, wobei eine Reaktion einsetzt, welche Wasserdampf und Cyanid-Dämpfe freisetzt, was allein produktionstechnisch höchst unerwünscht ist. Dort löst sich das Zinn oft in 2-wertiger und nicht in 4-wertiger Form, was Rauheiten und schlechthafte Überzüge zur Folge hat.

[0039] Die in der US 2739933 beschriebene Erfindung bezieht sich auf die Abscheidung einer korrosionsbeständigen, ternären Legierung mit 50 bis 75 % Cu, 15 bis 35 % Sn und 5 bis 20 % Zn aus einem cyanidisch-alkalischen Bad, wobei dort 2-Thiohydantoin oder dessen Derivate als Glanzbildner dienen. Das dort beschriebene Elektrolytbad enthält keine Phosphonsäure und kein freies Alkalihydroxid, jedoch eventuell Molybdänsäure.

[0040] An dieser Stelle sei ergänzend auf die einschlägige Nichtpatentliteratur eingegangen:

[0041] In „Galvanische Überzüge aus Kupfer und Kupferlegierungen“, von R. Pinner, Eugen-Leuze-Verlag, 1965, werden verschiedene CuSnZn-Legierungen erwähnt:

[0042] 1. Nach Diggin, M.B. und Jernsted g. J., eine Legierung von 55% Cu, 30% Sn und 15% Zn, weiß, aus einer Cyanid-Stannatlösung

[0043] 2. Alballoy-Verfahren, der Elektrolyt wird nicht bekanntgegeben, Anoden: Kugeln aus Kupfer und Zinn-Zink-Legierungen in Stahlkäfigen.

[0044] 3. Weiße Legierung mit Cu, Sn, Zn unter Verweis auf US 2079842 und US 2198365, wobei US 2198365 die goldfarbene Abscheidungen beschreibt.

[0045] A. Brenner „Electrodeposition of Alloys“, Volume 1, Academic Press Inc., 1963: Informationen über die elektrolytische Abscheidung von CuSnZn unter Verweis auf: BP 1777, JP 88454, JP 91139, US 2079842, US 2198365, US 2435967, US 2436316, US 2468825, CA 450865, US 2530967, US 2600699, US 2739933, US 2886500

[0046] G. F. Jacky, "Electroplating a Copper-Tin-Zinc Alloy", Plating 58 (1971), 883-887 G. F. Jacky untersuchte die Abscheidung von CuSnZn-Legierungen aus alkalisch cyanidischen Bädern. Die Legierungszusammensetzung war: 55-60% Cu, Rest Sn und Zn, wie sie aus verschiedenen, wie oben beschriebenen US- und CA-Schutzrechten bekannt sind.

[0047] "<http://www.pfonline.com/articles/white-bronze-copper-tin-zinc-tri-metal-expanding-applications-and-new-developments-in-a-changing-landscape>" vom 20.05.2013, De Poto and Al Gruenwald sowie Weber und Leyendecker, beschreibt Legierungszusammensetzungen von Tri-Metal-Alloys mit Cu 55%, Sn 30% und Zn 15% als Ersatz für Nickel und auch als Unterschichte eines Überzugs mit Pd, PdNi, Ag oder Au.

[0048] Viele der dort erwähnten Überzüge sind Alternativen zu galvanisch abgeschiedenem Nickel.

[0049] Die aus großen Teilen der Patentliteratur bekannt gewordene Verwendung von Legierungsanoden ist gegenwärtig nicht mehr zu empfehlen, da die Herstellung dieser Anoden aufwändig und teuer ist, da ja auch der Einsatz von unlöslichen Anoden bekannt ist.

[0050] Ein gewichtiges Problem bei der Abscheidung von CuSn-Legierungen aus alkalisch cyanidischen Bädern ist die Tendenz des Sn, während der Elektrolyse auszufallen. Dadurch ist auf der einen Seite die Abscheidung einer konstanten Legierungszusammensetzung erschwert, auf der anderen Seite ist eine hochglänzende Abscheidung aus trüben Bädern nahezu unmöglich.

[0051] Gemäß der vorliegenden Erfindung wird dieses Problem dadurch gelöst, dass dem Elektrolyten zumindest ein ganz spezifischer Komplexbildner zugesetzt wird.

[0052] Pb darf nach der europäischen Gesetzgebung nur noch in äußerst begrenztem Maße eingesetzt werden. Mit steigender Laufzeit und höherem Alter der Bäder steigt die Konzentration von Pb an und übersteigt dann die erlaubten Grenzwerte.

[0053] CuSn-Legierungen werden oft als Ersatz für Nickelbeschichtungen, vor allem bei Modeschmuck, aber auch bei Produkten, die in ständigem oder längerem Kontakt mit der Haut kommen, verwendet, um Kontaktallergien zu vermeiden. Eine Co-Legierung von Nickel, auch in geringen Mengen würde den Ersatz von Ni unmöglich machen.

[0054] Weiters ist ein Elektrolyt mit vier Metallsalzen in der Lösung sehr schwer in der Produktion zu kontrollieren, und insbesondere der Einsatz von Thallium ist wegen dessen Giftigkeit grundsätzlich abzulehnen.

[0055] Es ist Ziel der gegenwärtigen Erfindung, Bäder zu entwickeln, aus denen glänzende, ternäre Kupfer-Zinn-Zink-Legierungen ohne jeglichen Zusatz von giftigen Metallen, wie z.B. Blei, Thallium oder Nickel, abgeschieden werden können, die gleichzeitig, aufgrund der ganz speziellen Legierungszusammensetzung, von wesentlich verbesserter Korrosionsbeständigkeit als vergleichbare, bekannte Kupfer-Zinn-Zink-Legierungen sind und darüber hinaus, was immer wichtiger wird, leicht und einfach zu überwachen und zu warten sind.

[0056] Überraschend wurde gefunden, dass wenn der Zink-Gehalt der abgeschiedenen Legierung zwischen 2 und 10 % bevorzugt zwischen 4 und 8 % beträgt und der Zinn- Gehalt auf über 30 Gew.-% gesteigert wird, sowohl das optische Aussehen, also Glanz, Weißheit u. dgl., als auch die Abriebsbeständigkeit, Korrosionsbeständigkeit und Beständigkeit gegen künstlichen Schweiß wesentlich verbessert wird.

[0057] 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.

[0058] Die Erfindung betrifft ein neues Elektrolytbad für das kathodische Abscheiden von ternären Kupfer-Zinn-Zink-Legierungen und/oder -Schichtfolgen mit einem Zink-Anteil von maximal 10 Gew.-% unter Bildung von weißen, korrosionsbeständigen und (hoch)glänzenden Überzügen auf zumindest an ihrer Oberfläche metallischen bzw. elektrisch leitfähigen oder leitfähig be-

schichteten Objekten, welches alkalisch-cyanidische Bad als Elektrolyt zumindest eine komplex gelöste Kupfer- und zumindest eine derartige Zinn- und eine Zink-Verbindung enthält, sowie zusätzlich mindestens eine der in galvanischen Abscheidungsbadern üblicher Weise enthaltenen Komponenten aus der Gruppe oberflächenaktive Substanzen, Netzmittel, Komplexbildner und Glanzzusatzmittel und ist dadurch gekennzeichnet, dass es außer den in Form von Anionenkomplexen vorliegenden Kupfer- und Zinn-Verbindungen eine Zink-Verbindung in einer Menge enthält, die in der Lösung mit einem Gehalt von maximal 5 g/l, bevorzugt von maximal 3 g/l, Zink vorliegt, und als wesentliche weitere Komponente zumindest einen Komplexbildner aus der Gruppe Phosphonsäuren und/oder Alkaliphosphonate enthält.

[0059] Es handelt sich also insbesondere um ein cyanidisch-alkalisches Bad zum galvanischen Abscheiden von neuen ternären Kupfer-Zinn-Zink-Legierungen mit einer neuen Zusammensetzung, die unerwartet höchststabile und -haftende, sowie hochbeanspruchbare und hochglänzende "Bronze"-Überzüge auf leitfähigen Untergründen ermöglicht.

[0060] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung hat es sich als vorteilhaft erwiesen, wenn Kupfer und Zink ursprünglich als Cyanide, Sulfate oder Sulfamate, insbesondere in Form alkalisch- und/oder cyanidisch-löslicher Verbindungen, vorzugsweise Kupfer als Kupfercyanid, Zink als Zinkcyanid und Zinn als Stannat oder Hydroxystannat, in dem Elektrolytbad vorliegen.

[0061] Demgemäß ist für die Abscheidung eines Überzugs ein Elektrolytbad vorgesehen, das sich dadurch auszeichnet, dass es einen Gehalt an freiem Alkalicyanid von 15 bis 70 g/l, bevorzugt von 20 bis 60 g/l, und besonders bevorzugt von 25 bis 45 g/l, und an Alkalihydroxid von 5 bis 40 g/l, bevorzugt von 10 bis 30 g/l, aufweist, und der Gehalt an Kupfer im Bereich von 5 bis 25 g/l, bevorzugt von 8 bis 15 g/l, der Gehalt an Zinn bei 15 bis 50 g/l, bevorzugt bei 20 bis 30 g/l, liegt und der Gehalt an Zink im Bereich von 0,5 bis 5 g/l, bevorzugt von 1 bis 3 g/l variiert.

[0062] Der für die außerordentlichen Eigenschaften der neuen Legierungs-Überzüge wesentliche Komplexbildner aus der Gruppe der Phosphonsäuren insbesondere Aminotris(methylen)phosphonsäure (ATMP), Ethylendiamin-tetramethylenphosphonsäure (EDTMP), Diethylen-triamin-pentamethylenphosphonsäure (DTPMP) und 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (HEDP) oder deren Alkalisalze wird in Mengen von 5-50 g/l dem Elektrolyten zugesetzt.

[0063] Was andere Komponenten des neuen Elektrolytbads als die wesentlichen Phosphonsäuren und deren Salze betrifft, so hat es sich als vorteilhaft erwiesen, wenn es als zusätzliche Komplexbildner zumindest einen solchen aus der Gruppe Ethylentriamin-tetraessigsäure (EDTA), Diethylenetriamin-pentaessigsäure (DTPA), Nitrilotriessigsäure (NTA), Pyrophosphate, Gluconate, Citrate, Salze der Weinsäure, und vorzugsweise weiters oberflächenaktive bzw. Netzmittel, beispielsweise Alkylethersulfonate, Alkyletherphosphate, Betaine oder Sulfobetaine, und/oder Pyridinderivate, Epichlorhydrinpolymere und aminische Polymere als Glanzzusatzmittel enthält.

[0064] Die verschiedenen erfindungsgemäßen bzw. erfindungsgemäß eingesetzten Elektrolytbäder sind im Einzelnen in den Ansprüchen 3 bis 6 näher beschrieben.

[0065] 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 einem aus einem wie oben genannten Elektrolytbad abgeschiedenen Überzug aus einer ternären Legierung aus Kupfer, Zinn und Zink, in welcher das Zink mit einem vergleichsweise besonders niedrigen Gehalt von maximal 10 Gew.-% vorliegt und somit die Summe der Gehalte an Cu und Sn im Überzug entsprechend höher liegt als bisher bekannt war.

[0066] Im Einzelnen zeichnen sich diese Objekte mit einem Überzug dadurch aus, dass, vorzugsweise auf einer auf der Oberfläche des Objektes bzw. Artikels befindlichen metallischen Untergrundschicht, insbesondere aus Kupfer, eine Legierung mit 45 bis 58 Gew.-%, bevorzugt 48 bis 56 Gew.-%, Kupfer, 32 bis 48 Gew.-%, bevorzugt 35 bis 45 Gew.-%, Zinn und 2 bis

10 Gew.-%, bevorzugt 4 bis 8 Gew.-%, Zink angeordnet ist, wozu insbesondere auf die Ansprüche 8 und 9 verwiesen wird.

[0067] Was die im Rahmen der Erfindung üblicherweise zu erreichende Gesamtdicke der ternären Kupfer-Zinn-Zink-Beschichtung betrifft, so beträgt dieselbe - jeweils abhängig vom Einsatzgebiet - 0,5 bis 15 μm , insbesondere etwa 1 bis 3 μm .

[0068] Es kann - siehe hierzu Ansprüche 7 bis 14 und insbesondere 11 bis 14 - weiters vorgesehen sein, dass auf der Cu,Sn,Zn-Bronze-Beschichtung außen eine auf derselben festhaftende weitere, elektrolytisch abgeschiedene Finalschiicht aus Palladium, 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 das optische Aussehen der Gegenstände noch gesteigert wird.

[0069] Für weitere Verbesserungen der neuen Überzüge der neuen Objekte bzw. Artikel kann des Weiteren vorgesehen sein, dass auf dem Cu,Sn,Zn-Bronze-Überzug eine auf demselben festhaftende, elektrolytisch abgeschiedene, dünne Zwischenschicht aus Palladium oder aus einer Palladiumlegierung und darauf bzw. darüber abgeschiedenes Haftgold oder eine derartige Zwischenschicht aus Haftgold allein angeordnet ist und (erst) auf dieser - auf dem Cu,Sn,Zn-Bronze-Überzug abgeschiedenen - Zwischenschicht eine elektrolytisch abgeschiedene, haftfeste Finalschiicht aus Palladium, Gold und/oder aus einem anderem Edelmetall, wie insbesondere Rhodium, Platin, Ruthenium oder aus einer Legierung aus denselben, angeordnet ist.

[0070] Üblicherweise wird dafür Sorge getragen, dass die Zwischenschicht aus Palladium oder einer Palladiumlegierung eine Dicke von 0,1 bis 1 μm , und jene aus Haftgold eine Dicke von 0,05 bis 0,3 μm aufweist.

[0071] 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.

[0072] Es ist das Ziel der vorliegenden Erfindung die Konzentration der Metallsalze, Komplexbildner 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, abriebs- und korrosionsbeständigen Schichten bzw. Überzüge abgeschieden werden.

[0073] Im Zuge des Verfahrens zur elektrolytischen Aufbringung der neuen ternären Bronzelegierungen auf die jeweiligen Grundmaterialien werden die zu beschichtenden Gegenstände, Objekte oder Artikel in das jeweilige, erfindungsgemäße Elektrolytbad getaucht und dort als Kathode geschaltet.

[0074] Die Arbeitstemperatur der erfindungsgemäßen Elektrolytbäder liegt zwischen 40 und 70 °C. Die Stromdichte kann auf zwischen 0,01 und 10 Ampere/dm² eingestellt werden, jeweils abhängig von der Art der Beschichtungsanlage.

[0075] 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.

[0076] Beim Einsatz der erfindungsgemäßen Elektrolytbäder können verschiedene unlösliche Anoden eingesetzt werden.

[0077] Als derartig unlösliche Anoden werden bevorzugt solche aus einem Material, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus platinierter Titan, Graphit, Iridium-Übergangsmetall- Mischoxid und speziellem Kohlenstoffmaterial ("Diamond Like Carbon" DLC) oder Kombinationen dieser Materialien eingesetzt. Besonders bevorzugt finden Mischoxid- Anoden aus Iridium- Ruthenium- Mischoxid, Iridium-Ruthenium-Titan-Mischoxid oder Iridium-Tantal-Mischoxid Einsatz. Eisen oder Stahl darf nicht eingesetzt werden, da sich derartige Anoden teilweise lösen und den

Elektrolyten verschmutzen.

[0078] Die Herstellung der erfindungsgemäß beschichteten Objekte bzw. Artikel erfolgt üblicherweise folgendermaßen:

[0079] 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 aufgebrachte Kupfer-Unterschicht, abgeschieden aus cyanidischen oder nicht cyanidischen alkalischen und/oder aus sauren Kupferbädern, die neue ternäre Kupfer-Zinn-Zink-Legierung abgeschieden.

[0080] Diese Kupfer-Zinn-Zink-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, palladiumhaltige, goldhaltige oder andere edelmetallhaltige Schichten, wie solche aus Rhodium, Platin, Ruthenium oder deren Legierungen sein.

[0081] Aus dem Stand der Technik ist - ergänzend zu den schon eingangs genannten Dokumenten - an sich bekannt, dass Palladium als Nickeltersatz, als Diffusionssperre 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.

[0082] 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.

[0083] Gemäß vorliegender Erfindung wurde gefunden, dass das Aufbringen einer z.B. 2 bis 5 µm dicken ternären Kupfer-Zinn-Zink-Legierung allein, z.B. auf eine Kupfer- Grundbeschichtung, zu zumindest gleich guten Korrosionsergebnissen führt, wie sie bei palladiumbeschichteten Grundmaterialien erzielt werden.

[0084] Werden an Stelle von 1µm Reinpalladium nur 0,5 µm Reinpalladium und darunter 2 µm der neuen Bronze auf der Cu-Grundbeschichtung abgeschieden, so beträgt die Ersparnis alleine bei den Zwischenschichten fast 50 %; werden nur 4 µm Cu,Sn,Zn-Bronze ohne Palladium-Zwischenschicht abgeschieden, beträgt die Ersparnis fast 99%.

[0085] 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.

[0086] Im einzelnen ist hierzu insbesondere auf die Ansprüche 7 bis 14 zu verweisen.

[0087] Die Erfindung betrifft weiters ein an sich übliches Verfahren zum kathodischen Abscheiden der erfindungsgemäßen ternären Legierungen mit einem Zn-Gehalt von maximal 10 Gew-% auf zumindest an ihrer Oberfläche metallischen bzw. elektrisch leitfähigen oder leitfähig beschichteten Objekten bzw. Artikeln unter Einsatz des erfindungsgemäßen Elektrolytbads gemäß Anspruch 15.

[0088] Die Erfindung betrifft des Weiteren die Verwendung des erfindungsgemäßen Elektrolytbads zum kathodischen Abscheiden von ternären Legierungen auf zumindest an ihrer Oberfläche metallischen bzw. elektrisch leitfähigen oder leitfähig beschichteten Objekten bzw. Artikeln gemäß Anspruch 16.

[0089] Anhand der folgenden, nicht einschränkend zu verstehenden Beispiele wird die Erfindung näher erläutert:

[0090] Beispiel 1:

[0091] Elektrolytbad:

[0092] 9 g/l Cu aus CuCN

[0093] 22 g/l Sn aus Alkalistannat

[0094] 1 g/l Zn aus Zinkcyanid

[0095] 40 ml/l 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (als wesentlicher Komplexbildner)

[0096] 60 g/l Seignettesalz

[0097] 45 g/l KCN

[0098] 25 g/l KOH

[0099] 2 ml/l Glanzmittel: "Brightener CT 16/1" (Produkt der Fa. Ing. W. Garhöfer GesmbH)

[00100] 4 ml/l Glanzmittel: "Brightener CT 16/2" (Produkt der Fa. Ing. W. Garhöfer GesmbH)

[00101] Schichtfolge und deren Herstellung:

[00102] 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.

[00103] 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 und in einer 10% KCN-Lösung vorgetaucht.

[00104] Hierauf werden aus einem Bronze-Elektrolytbad gemäß vorliegender Erfindung 2 µm Bronzelegierung der Zusammensetzung Kupfer: 55 %, Zinn: 39 %, Zink: 6 %, bei 60 °C, und 1 A/dm² innerhalb von 10 min aus dem Elektrolytbad abgeschieden.

[00105] Abschließend wurde der galvanisierte Schmuckteil in deionisiertem Wasser gespült und getrocknet.

[00106] Optische Beurteilung:

[00107] Der auf diese Weise erhaltene, galvanisierte Schmuckteil bzw. dessen Oberfläche war weiß und hochglänzend.

[00108] Korrosionsbeständigkeit nach DIN 50018:

[00109] Die Korrosionsbeständigkeit des galvanisierten Schmuckteiles wurde nach DIN 50018, Prüfung im Kondenswasser-Wechselklima mit schwefeldioxidhaltiger Atmosphäre, Juni 1997, geprüft.

[00110] Die Korrosionsbeständigkeit des weißen Überzugs im Vergleich mit einem Überzug aus einem ähnlich arbeitenden Elektrolyten, der Kupfer-Zinn-Zink-Schichten mit einem Zink-Gehalt mehr als 10 % in der Legierung, produziert auf jeweils gleichem Grundmaterial im SO₂-Test ist etwa doppelt so gut.

[00111] Beispiel 2:

[00112] Elektrolyt:

[00113] 9 g/l Cu aus CuCN

[00114] 22 g/l Sn aus Alkalistannat

[00115] 1 g/l Zn aus Zinkcanid

[00116] 40 ml/l 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (als wesentlicher Komplexbildner)

[00117] 60 g/l Seignettesalz

[00118] 45 g/l KCN

[00119] 25 g/l KOH

[00120] 2 ml/l Glanzmittel: "Brightener CT 16/1" (Produkt der Fa. Ing. W. Garhöfer GesmbH)

[00121] 4 ml/l Glanzmittel: "Brightener CT 16/2" (Produkt der Fa. Ing. W. Garhöfer GesmbH)

[00122] 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.

[00123] 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 5µm Kupfer bei 1 A/dm² und 50 °C abgeschieden.

[00124] 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 15µm Kupfer einebnend und hochglänzend bei 4 A/dm² und 25 °C abgeschieden. Der so verkupferte Teil wird gespült und in einer 10% KCN-Lösung vorgetaucht.

[00125] Hierauf werden aus einem Bronzeelektrolytbad gemäß vorliegender Erfindung 2 µm Bronzelegierung der Zusammensetzung Kupfer: 55 %, Zinn: 39 %, Zink: 6 %, bei 60 °C und 1 A/dm² innerhalb von 10 min aus dem Elektrolyten abgeschieden. Danach wird in deionisiertem Wasser gespült, in 5%iger Schwefelsäurelösung dekapiert und in einem schwach alkalischen, ammoniakhaltigen Reinpalladiumelektrolyten mit 2 g/l Pd ("Gapal FS", Produkt der Fa. Ing. W. Garhöfer GesmbH) mit 0,5µm Palladium bei 1A/dm² und 25 °C beschichtet.

[00126] 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.

[00127] Abschließend wurde der galvanisierte Teil in deionisiertem Wasser gespült und getrocknet.

[00128] Optische Beurteilung:

[00129] Der auf diese Weise erhaltene, galvanisierte Schmuckteil bzw. dessen Oberfläche war hellweiß und hochglänzend.

[00130] Korrosionsbeständigkeit nach DIN 50018:

[00131] Der galvanisierte Schmuckteil schnitt in den Korrosionstests wesentlich besser ab als Schmuckteile, die nach dem gleichen Verfahren, aber mit einer hinsichtlich des Gehalts an Cu und Sn vergleichbaren Kupfer-Zinn-Zink-Legierung, jedoch mit einem Zink-Gehalt von mehr als 10 % Zink in der Legierung beschichtet worden waren.

Patentansprüche

1. Elektrolytbad für das kathodische Abscheiden von ternären Kupfer-Zinn-Zink- Legierungen und/oder -Schichtfolgen mit einem Zink-Anteil von maximal 10 Gew.-% unter Bildung von weißen, korrosionsbeständigen und (hoch)glänzenden Überzügen auf zumindest an ihrer Oberfläche metallischen bzw. elektrisch leitfähigen oder leitfähig beschichteten Objekten, welches alkalisch-cyanidische Bad als Elektrolyt zumindest eine komplex gelöste Kupfer- und zumindest eine derartige Zinn- und eine Zink-Verbindung enthält, sowie
 - zusätzlich mindestens eine der in galvanischen Abscheidungsbadern üblicher Weise enthaltenen Komponenten aus der Gruppe oberflächenaktive Substanzen, Netzmittel, Komplexbildner und Glanzzusatzmittel enthält **dadurch gekennzeichnet**, dass es außer den in Form von Anionenkomplexen vorliegenden Kupfer- und Zinn- Verbindungen eine Zink-Verbindung in einer Menge enthält, die in der Lösung mit einem Gehalt von maximal 5 g/l, bevorzugt von maximal 3 g/l, Zink vorliegt, und
 - als wesentliche weitere Komponente zumindest einen Komplexbildner aus der Gruppe Phosphonsäuren und/oder Alkaliphosphonate enthält.
2. Elektrolytbad nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass es einen Gehalt an freiem Alkalicyanid von 15 bis 70 g/l, bevorzugt von 20 bis 60 g/l, und besonders bevorzugt von 25 bis 45 g/l, und an Alkalihydroxid von 5 bis 40 g/l, bevorzugt von 10 bis 30 g/l, aufweist, und dass der Gehalt an Kupfer von 5 bis 25 g/l der Gehalt an Zinn von 15 bis 50 g/l und jener von Zink von 0,5 bis 5 g/l, bevorzugt von 1 bis 3 g/l, beträgt.
3. Elektrolytbad nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass es einen Gehalt an freiem Alkalicyanid und an Alkalihydroxid, wie im Anspruch 2 angegeben, aufweist und dass der Gehalt an Cu von 8 bis 15 g/l, der Gehalt an Sn von 20 bis 30 g/l und jener an Zn von 1 bis 3 g/l beträgt.
4. Elektrolytbad nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, dass die in demselben enthaltenen Legierungsmetalle ursprünglich in Form von Cyaniden, Sulfaten, Sulfamaten, insbesondere als alkalisch- und/oder cyanidisch lösliche Verbindungen, vorzugsweise Cu als Kupfercyanid, Zinn als Stannat oder Hydroxystannat (Hydroxostannat) und Zink als Cyanid vorliegen.
5. Elektrolytbad nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, dass es als wesentlichen Komplexbildner mindestens eine Phosphonsäure und/oder mindestens ein Alkalisalz einer Phosphonsäure aus der Gruppe Aminotrismethylenphosphonsäure (ATMP), Ethylendiamin-tetramethylenphosphonsäure (EDTMP), Diethylentriaminpentamethylenphosphonsäure (DTPMP) und 1-Hydroxyethan-diphosphonsäure (HEDP) oder deren Alkalisalze in Mengen von 5 bis 50 g/l enthält.
6. Elektrolytbad nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, dass es als Komplexbildner neben der Phosphonsäure und/oder den Alkaliphosphonaten zumindest einen solchen aus der Gruppe Ethylentriamin-tetraessigsäure (EDTA), Diethylenetriamin-pentaessigsäure (DTPA), Nitrilotriessigsäure (NTA), Pyrophosphate, Gluconate, Citrate, Salze der Weinsäure, und vorzugsweise weiters oberflächenaktive bzw. Netzmittel, beispielsweise Alkylethersulfonate, Alkyletherphosphate, Betaine oder Sulfobetaine, und/oder Pyridinderivate, Epichlorhydrinpolymere und aminische Polymere, als Glanzzusatzmittel, enthält.
7. 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 Kupfer, Zinn und Zink, **dadurch gekennzeichnet**, dass sie mit einem Überzug aus einer ternären Legierung aus Kupfer, Zinn und Zink mit einem Gehalt von unter 10 Gew.-% Zn versehen sind.

8. Objekte bzw. Artikel nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet**, dass sie mit einer aus dem Elektrolytbad nach einem der Ansprüche 1 bis 6 abgeschiedenen weißen Beschichtung bzw. mit einem derartigen korrosionsbeständigen, hochabrieb- und haftfesten, glänzenden Überzug versehen sind, wobei, vorzugsweise auf einer direkt auf der Oberfläche des Objektes bzw. Artikels befindlichen und dort abgeschiedenen metallischen Untergrundschrift, vorzugsweise aus Kupfer, eine Legierung mit 45 bis 58 Gew.-% Kupfer, 32 bis 48 Gew.-% Zinn und 2 bis 10 Gew.-% Zink angeordnet ist.
9. Objekte bzw. Artikel nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet**, dass sie mit einer aus dem Elektrolytbad nach einem der Ansprüche 1 bis 6 abgeschiedenen weißen Beschichtung bzw. mit einem derartigen korrosionsbeständigen, hochabrieb- und haftfesten, glänzenden Überzug versehen sind, wobei, vorzugsweise auf einer direkt auf der Oberfläche des Objektes bzw. Artikels befindlichen metallischen Untergrundschrift, vorzugsweise aus Kupfer, eine Legierung mit 48 bis 56 Gew.-% Kupfer, 35 bis 45 Gew.-% Zinn und 4 bis 8 Gew.-% Zink angeordnet ist.
10. Objekte bzw. Artikel nach einem der Ansprüche 7 bis 9, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Gesamtdicke der ternären Cu,Sn,Zn-Bronze- Beschichtung - jeweils abhängig vom Einsatzgebiet - 0,5 bis 15 μm , insbesondere etwa 1 bis 3 μm , beträgt.
11. Objekte bzw. Artikel nach einem der Ansprüche 7 bis 10, **dadurch gekennzeichnet**, dass auf deren weißem Cu, Sn, Zn-Bronze-Überzug eine auf demselben festhaftende weitere, elektrolytisch abgeschiedene Finalschrift aus Palladium, Gold und/oder aus einem anderem Edelmetall, wie insbesondere aus Rhodium, Platin, Ruthenium oder einer Legierung aus diesen Edelmetallen, angeordnet ist.
12. Objekte bzw. Artikel nach einem der Ansprüche 7 bis 11, **dadurch gekennzeichnet**, dass auf dem weißen Cu,Sn,Zn-Bronze-Überzug eine auf demselben festhaftende, elektrolytisch abgeschiedene dünne Zwischenschicht aus Palladium oder aus einer Palladiumlegierung und darauf bzw. darüber abgeschiedenem Haftgold oder eine derartige Zwischenschicht aus Haftgold allein angeordnet ist und auf dieser - auf dem Cu,Sn,Zn-Bronze-Überzug abgeschiedenen - Zwischenschicht eine elektrolytisch abgeschiedene, haftfeste Finalschrift aus Palladium, Gold und/oder aus einem anderem Edelmetall, wie insbesondere Rhodium, Platin, Ruthenium oder einer Legierung aus diesen Edelmetallen, angeordnet ist.
13. Objekte bzw. Artikel nach einem der Ansprüche 7 bis 12, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Zwischenschicht aus Palladium oder einer Palladiumlegierung eine Dicke von 0,1 bis 1 μm , und jene aus Haftgold eine Dicke von 0,05 bis 0,3 μm aufweist.
14. Objekte bzw. Artikel nach einem der Ansprüche 7 bis 13, **dadurch gekennzeichnet**, dass sie - an Stelle einer 100%-Rhodium-Finalschrift - eine Finalschrift 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.
15. Verfahren zur Herstellung von mit einer weißen Beschichtung bzw. mit einem derartigen korrosionsbeständigen, hochabrieb- und haftfesten, glänzenden Überzug versehenen Objekten bzw. Artikeln, insbesondere Schmuck- bzw. Dekorartikeln sowie weiters elektrotechnischen bzw. elektronischen Komponenten und Bauteilen aus einem physiologisch verträglichen Metall, insbesondere aus Messing, Zink, Zinn, Eisen oder Stahl, oder aus Legierungen derselben oder aber aus einem leitfähig ausgerüsteten Kunststoff, wobei, vorzugsweise auf einer auf der Oberfläche des Objektes bzw. Artikels befindlichen metallischen Untergrundschrift, insbesondere aus Kupfer, eine Cu,Sn,Zn- Legierungen abgeschieden wird, **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 6 bei Temperaturen von 40 bis 70 °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.

16. Verwendung eines Elektrolytbades gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6 für den Erhalt eines mit einer weißen Cu,Sn,Zn-Bronze mit einem Zinkgehalt von maximal 10 Gew.-% beschichteten Objektes oder Artikels gemäß einem der Ansprüche 7 bis 14.

Hierzu keine Zeichnungen