



(11) **EP 2 192 210 B1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
10.11.2010 Patentblatt 2010/45

(51) Int Cl.:
C25D 5/10 (2006.01) **A44C 27/00** (2006.01)
C25D 3/56 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **08020286.4**

(22) Anmeldetag: **21.11.2008**

(54) **Edelmetallhaltige Schichtfolge für dekorative Artikel**

Multilayer of precious metals for decorative items

Suite de couches à métaux précieux pour articles décoratifs

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MT NL NO PL PT
RO SE SI SK TR**

- **Lauster, Michael**
73529 Schwäbisch Gmünd (DE)
- **Schramek, Philip**
73547 Lorch (DE)

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
02.06.2010 Patentblatt 2010/22

(74) Vertreter: **Retzow, Stefan**
Umicore AG & Co. KG
Patente
Rodenbacher Chaussee 4
63457 Hanau-Wolfgang (DE)

(73) Patentinhaber: **Umicore Galvanotechnik GmbH**
73525 Schwäbisch Gmünd (DE)

(72) Erfinder:

- **Grimm, Joachim**
73527 Schwäbisch Gmünd (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 512 724 DE-B- 1 280 014
US-A- 2 057 638

EP 2 192 210 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung ist auf einen dekorativen Artikel gerichtet, welcher eine bestimmte edelmetallhaltige äußere Schichtfolge aufweist. Weiterhin bezieht sich die Erfindung auf ein dafür geeignetes Beschichtungsverfahren. Die Schichtfolge zeichnet sich dadurch aus, dass eine palladiumhaltige Unterschicht gefolgt wird von einer galvanisch abgeschiedenen Legierung aus Ruthenium und einem Element der Gruppe bestehend aus Platin und Rhodium.

[0002] Bei der Modeschmuckherstellung wird ein Schmuckgrundkörper aus einem billigen Material wie z. B. Messing, einer Kupfer-Zink-Legierung, oder aus reinem Zink hergestellt. Da beide Materialien elektrochemisch sehr unedel sind, und beim Tragen auf der Haut, wie es bei Schmuck meist der Fall ist, schon nach kurzer Zeit sehr unansehnlich würden, müssen aus diesen Legierungen, bzw. Metallen gefertigte Schmuckstücke "veredelt" werden.

[0003] Hierfür eignen sich insbesondere die Metalle Platin und/oder Rhodium. Ein nicht unerheblicher Anteil des Platins bzw. Rhodiums wird daher im Bereich der Modeschmuckherstellung eingesetzt. Hierbei wird das Schmuckstück jedoch nicht aus dem massiven Metall hergestellt, da dies viel zu teuer wäre. Vielmehr werden die Schmuckgrundkörper mit verschiedenen Edelmetallen unter Zuhilfenahme verschiedener Beschichtungsverfahren wie z.B. die galvanische Oberflächenbeschichtung, überzogen. Sowohl für Gold, Palladium, Platin und Rhodium sind solche Beschichtungen und entsprechende Beschichtungsverfahren bereits im Stand der Technik beschrieben (Hasso Kaiser, Edelmetallschichten in Schriftreihe Galvanotechnik und Oberflächenbehandlung, 2002, 1. Auflage, Leuze Verlag; Arvid von Krustenstern, Edelmetallgalvanotechnik, dekorative und technische Anwendungen, 1970, Bd. 14, Leuze Verlag).

[0004] Die Abscheidung von edelmetallhaltigen Legierungen ist schon seit geraumer Zeit bekannt (DE-Offenlegungsschrift 2429275). In dieser Patentanmeldung wird ein Elektrolyt beschrieben, der für die Abscheidung von Rhodium-Ruthenium-Legierungen mit mindestens 90 Gew.-% Rhodium geeignet ist. Rhodium und Ruthenium sollen im Elektrolyten in einem bevorzugten Gewichtsverhältnis von zumindest 10:1 enthalten sein. Die Schichten sollen einen hohen Glanz besitzen und geringere Spannungen gegenüber den aus Rhodium-Platin-Elektrolyten erhaltenen Schichten aufweisen. Der Anteil des teuren Rhodiums in den hier beschriebenen Schichten ist außerordentlich hoch angesiedelt.

[0005] In der deutschen Offenlegungsschrift 2114119 wird ein Verfahren zur elektrolytischen Abscheidung von Rutheniumlegierungen mit einem zweiten Metall der Platingruppe, insbesondere Rhodium, Platin und Palladium beschrieben. Man hat festgestellt, dass das Aussehen und die physikalischen Eigenschaften sowie die Korrosionsbeständigkeit derartiger Schichten durch die be-

schriebene Mischabscheidung weitgehend verbessert werden kann. Die hier beschriebenen Schichten enthalten neben dem Edelmetall einen hohen Anteil an Ruthenium sowie gegebenenfalls weiteren Metallen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Osmium oder Iridium. Die Abscheidung der Schichten erfolgte auf einer mit Gold überzogenen Messingprobe.

[0006] Die deutsche Auslegungsschrift 1280014 beschreibt eine Erfindung, welche ein Verfahren zum galvanischen Überziehen von Metallen mit Platin, Palladium, Rhodium, Ruthenium oder deren Legierungen untereinander und/oder mit Iridium beinhaltet. Insbesondere wurden Bäder eingesetzt, die einen Anteil von 2,5 g pro Liter Rhodium und 2,5 g pro Liter Ruthenium im Elektrolyten enthielten. Die Elektrolyten wurden bei verschiedenen Temperaturen und Kathodenstromdichten eingesetzt. Auf den verwendeten Goldüberzügen wurden Legierungen aus ca. 40:60 Gew.-% bis 60:40 Gew.-% Ruthenium zu Rhodium erhalten.

[0007] Es wäre weiterhin wünschenswert edelmetallhaltige Schichtfolgen zu entwickeln, welche dekorativen Ansprüchen, insbesondere im Modeschmuckbereich, gerecht werden. Dabei sollen die anvisierten Schichten zum einen in ihrer Helligkeit, Farbe und Farbbeständigkeit denen des reinen Metalls sehr nahe kommen und eine möglichst hohe mechanische Abriebs- und Haftbeständigkeit aufweisen. Weiterhin ist gewünscht, den Preis für diese "Veredelung" möglichst gering halten zu können.

[0008] Diese und weitere nicht näher im Stand der Technik genannten, sich jedoch dem Fachmann in naheliegender Weise erschließende Aufgabe, werden durch einen Artikel mit einer bestimmten edelmetallhaltigen Schichtfolge mit den Merkmalen des gegenständlichen Anspruchs 1 gelöst. Bevorzugte Ausgestaltungen des erfindungsgemäßen Artikels befinden sich in den von Anspruch 1 abhängigen Unteransprüchen. Ansprüche 6 ff. richten sich auf ein entsprechend angepasstes Verfahren zur Abscheidung der Legierungen.

[0009] Dadurch, dass man einen Artikel für dekorative Zwecke angibt, bei dem eine edelmetallhaltige äußere Schichtenfolge aufweisend - von innen nach außen gesehen - eine auf einem metallischen Grundsubstrat elektrochemisch oder reduktiv abgeschiedene palladiumhaltige Unterschicht und eine galvanisch abgeschiedene Legierung aus Ruthenium und einem Element der Gruppe bestehend aus Platin und Rhodium, wobei die Platin-Ruthenium-Legierung einen Platingehalt von ca. 55 bis ca. 80 Gew.-% und die Rhodium-Ruthenium-Legierung einen Rhodiumgehalt von ca. 60 bis ca. 85 Gew.-% aufweist, vorhanden ist, gelangt man äußerst einfach und überraschend, dafür aber nicht minder vorteilhaft zur Lösung der gestellten Aufgaben. Die beschriebene edelmetallhaltige Schichtfolge auf den dekorativen Artikeln weist in einer Hinsicht eine überraschend hohe Helligkeit auf, die mit der Helligkeit der reinen Edelmetalle vergleichbar ist. Völlig überraschend ergibt sich jedoch im angegebenen Bereich eine sogar gegenüber den jewei-

ligen reinen Metallen wesentlich verbesserte Abriebsfähigkeit. Diese Vorteile werden komplettiert durch die Tatsache, dass die eingesetzten edelmetallhaltigen Schichtfolgen günstiger in der Herstellung sind, als diejenigen, welche im Stand der Technik mit reinen Platin- und/oder Rhodium-Schichten beschrieben sind.

[0010] Wie eingangs schon angesprochen, bestehen die für die vorliegende Erfindung eingesetzten metallischen Grundsubstrate aus relativ billigen und unedlen Materialien. Zur Abscheidung der erfindungsgemäßen edelmetallhaltigen Schichtfolge kann es je nach Abscheidungsverfahren (siehe unten) von Vorteil sein, diese mit einer äußeren Kupferschicht zu überziehen, bevor die palladiumhaltige Unterschicht auf ihnen abgeschieden wird. So wird durch eine Kupferschicht mit einer Stärke von 5 - 30 µm, vorzugsweise 10 - 25 µm und ganz besonders bevorzugt von 15 - 20 µm, der für Schmuck sehr wichtige Glanz verbessert. Schmuckrohlinge, die aus der Gießerei kommen, sind oftmals zerkratzt und haben, durch die Fertigung bedingt, eine eher raue Oberfläche. Diese kann zwar durch Schleifen und Polieren verbessert werden, aber erst eine entsprechende Schicht Kupfer aus einem Glanz erzeugenden Kupferelektrolyten (LPW-Taschenbuch für Galvanotechnik, 1965, 11. Ausgabe, Langbein-Pfannhauser Verlag, Handbuch für Galvanotechnik, 1966, Bd. 2, Carl Hanser Verlag), führt wirklich zur erwünschten glatten, und damit glänzenden Oberfläche. Das eingesetzte metallische Grundsubstrat hat daher vorteilhafter Weise eine äußere Kupferschicht, auf die die palladiumhaltige Unterschicht abgeschieden ist.

[0011] Die palladiumhaltige Unterschicht bildet einen Korrosion- und Farbschutz für die darauf abzuschneidende Endschicht aus der Rutheniumlegierung. Wie weiter unten noch angesprochen, kann letztere in extrem dünnen Schichten ausgeführt werden. Hierdurch ist natürlich bedingt, dass eine verstärkte Angreifbarkeit der darunter liegenden unedleren Metalle gegeben ist. Um daher zum einen das Durchscheinen der metallischen Grundsubstrate durch die dünne Rutheniumlegierungsschicht zu verhindern, und zum anderen das Eindringen korrosiver Elemente in das metallische Grundsubstrate ausreichen zu verhindern, ist eine Abscheidung einer Palladiumschicht mit einer Dicke von vorzugsweise 0,1 - 10 µm, vorzugsweise 0,5 - 5 µm und ganz besonders bevorzugt von 1 - 3 µm als ausreichend zu betrachten.

[0012] Bei der palladiumhaltigen Unterschicht handelt es sich um eine solche, in der das Metall Palladium in einer Konzentration von mindestens 50 Gew.-%, bevorzugt > 60 Gew.-%, mehr bevorzugt > 70 Gew.-% vorhanden ist. Ganz besonders bevorzugt handelt es sich um reines Palladium. Solche palladiumhaltigen Schichten sind dem Fachmann wohl bekannt. Bei den gegebenenfalls zulegierten Komponenten handelt es sich im Wesentlichen um Metalle aus der Gruppe bestehend aus Nickel, Kobalt, Zink, oder Silber, oder Elemente aus der Gruppe bestehend aus Bor oder Phosphor. Derartige Legierungen wie auch deren Herstellung sind -

wie gesagt - dem Fachmann bekannt (Galvanische Abscheidung von Palladium und Palladium-Legierungen, 1993, DGO-Sonderdruck, Bd. 84).

[0013] Auf das Palladium kann dann eine Endschicht aus der Rutheniumlegierung abgeschieden werden. Es kann jedoch von Vorteil sein, zwischen der Palladium- und Platin/Rhodium-Ruthenium-Schicht eine sehr dünne Goldschicht aufzubringen, um die Haftfestigkeit der Legierung auf dem Palladium zu verbessern. Die Abscheidung der Goldschicht kann nach dem Fachmann bekannten Verfahren erfolgen (Reid & Goldie, Gold Plating Technology, 1974 Electrochemical Publications LTD.). Vorzugsweise wird die Abscheidung der Goldschicht in einem galvanischen Bad vollzogen (Galvanische Abscheidung von Gold, 1998/1999, DGO-Sonderdruck, Bd. 89/90).

[0014] Erfindungsgemäß ist also bevorzugt, wenn sich zwischen der palladiumhaltigen Unterschicht und der galvanisch abgeschiedenen Legierung eine Schicht aus Haftgold befindet. Wie angegeben kann die Goldschicht sehr dünn ausgestaltet sein. Sie hat vorzugsweise eine Dicke von 0,01 - 0,5 µm, vorzugsweise 0,05 - 0,3 µm und ganz besonders bevorzugt von 0,1 - 0,2 µm, um den Haftungseffekt ausbilden zu können.

[0015] Wie oben schon angesprochen, kann die finale Schicht aus der Rutheniumlegierung in einer extrem dünnen Ausführung vorliegen. So wird durch eine Schicht der Rutheniumlegierung mit einer Dicke von 0,01 - 10 µm, vorzugsweise 0,05 - 2 µm und ganz besonders bevorzugt von 0,1 - 0,5 µm, als ausreichend angesehen.

[0016] Im erfindungsgemäßen Bereich weist die ins Auge gefasste edelmetallhaltige Schichtfolge zum einen eine erhöhte Helligkeit auf, die der des reinen Edelmetalls außerordentlich nahe kommt. Überraschend ist jedoch auch, dass ein solcher dekorativer Artikel besser gegen Abrieb geschützt ist. Die Abriebsbeständigkeit ist dabei nicht lediglich ein Durchschnittswert der Abriebsbeständigkeiten beider reinen Metalle, sondern ist wider Erwarten synergistisch verbessert. Im Hinblick auf die Platin-Ruthenium-Legierung tritt der erfindungsgemäße Effekt besonders vorteilhaft bei einem Platingehalt von ca. 60 bis ca. 80 Gew.-%, besonders vorteilhaft von ca. 60 bis ca. 75 Gew.-% auf. Für die Rhodium-Ruthenium-Legierung sollte der Rhodiumgehalt in einem Bereich von ca. 65 bis ca. 80 Gew.-%, besonders vorteilhaft von ca. 70 bis ca. 80 Gew.-% liegen, um den erfinderischen Effekt in außerordentlich vorteilhafter Weise bewerkstelligen zu können.

[0017] In einem weiteren Teil bezieht sich die vorliegende Erfindung auf ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen dekorativen Artikel, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man

- a) ein metallisches Grundsubstrat reduktiv oder elektrochemisch mit einer palladiumhaltigen Schicht überzieht;
- b) ggf. hierauf eine Schicht aus Haftgold abscheidet; und

c) hierauf eine Legierung aus Ruthenium und einem Element der Gruppe bestehend aus Platin und Rhodium, wobei die Platin-Ruthenium-Legierung einen Platingehalt von ca. 55 bis ca. 80 Gew.-% und die Rhodium-Ruthenium-Legierung einen Rhodiumgehalt von ca. 60 bis ca. 85 Gew.-% aufweist, galvanisch abscheidet.

[0018] Wie weiter oben schon angedeutet, kann es von Vorteil sein, wenn man vor dem Schritt a) das metallische Grundsubstrat mit einer Kupferschicht überzieht. So wird ein Schmuckstück, das aus Zinkdruckguss hergestellt wird, vorteilhafter Weise zuerst mit einem cyanidischen Kupferelektrolyten vorverkupfert (R. Pinner, Copper and Copper Alloy Plating, 1962, CDA Publication No. 62), und die dabei entstandene, meist dünne Kupferschicht anschließend mit einem sauren Kupferelektrolyten verstärkt, bevor mit einem Palladiumelektrolyten weiterbeschichtet wird. Die Vorverkupferung ist notwendig, da es auf Grund des niedrigen pH-Wertes eines saueren Kupfer- oder Palladiumelektrolyten nicht möglich ist, Zinkdruckguss direkt zu beschichten. Das Zink würde sich einfach auflösen. Schmuckstücke die aus Messing gefertigt wurden, können dagegen direkt mit einem sauren Kupfer- oder Palladiumelektrolyten beschichtet werden (R. Pinner, Copper and Copper Alloy Plating, 1962, CDA Publication No. 62, Galvanische Abscheidung von Palladium und Palladium-Legierungen, 1993, DGO-Sonderdruck, Bd. 84). Die Verkupferung mit einem sauren Kupferelektrolyten dient unter anderem dazu, die Oberfläche der Schmuckstücke auf die nachfolgenden Beschichtungsschritte mit Edelmetallen vorzubereiten. Sofern daher möglich, ist eine besonders vorteilhafte Ausführungsform die, bei der man das metallische Grundsubstrat mit einem sauren Kupferelektrolyt (vor)behandelt. Ist das zu behandelnde metallische Grundsubstrats jedoch zu unedel, so wird vorteilhafter Weise dieses zuerst mit einem cyanidischen Kupferelektrolyt vorverkupfert, bevor gegebenenfalls eine anschließende saure Kupferabscheidung erfolgt.

[0019] Für die Abscheidung der palladiumhaltigen Schicht auf dem metallischen Grundsubstrate sind dem Fachmann verschiedene Verfahren bekannt (Handbuch für Galvanotechnik, 1966, Bd. 2, Carl Hanser Verlag). Die Abscheidung dieser Schicht kann vorteilhafter Weise reduktiv (Rhoda, R. N.: Trans. Inst. Metal Finishing 36, 82/85, 1959) oder elektrochemisch (Galvanische Abscheidung von Palladium und Palladium-Legierungen, 1993, DGO-Sonderdruck, Bd. 84) erfolgen. Unter der elektrochemischen Abscheidung wird erfindungsgemäß eine solche verstanden, die durch Ladungsaustausch (Rhoda R. N.: Barrel Plating by Means of Electroless Palladium, J. Electrochemical Soc. 108, 1961) oder galvanisch (Abys J. A.: Plating & Surface Finishing, August 2000) erfolgt. Die galvanischen Verfahren unterscheiden sich unter anderem hinsichtlich der anwendbaren Stromdichten. Im Wesentlichen sind 3 unterschiedliche Beschichtungsverfahren zu nennen.

1. Trommelbeschichtung für Schüttgut und Massenteile:

Bei diesem Beschichtungsverfahren werden eher niedrige Arbeitsstromdichten angewendet (Größenordnung 0,05 - 0,5 A/dm²)

2. Gestellbeschichtung für Einzelteile:

Bei diesem Beschichtungsverfahren werden mittlere Arbeitsstromdichten angewendet (Größenordnung: 0,2 - 5 A/dm²)

3. High-Speed Beschichtung für Bänder und Drähte in Durchlaufanlagen:

In diesem Beschichtungsbereich werden sehr hohe Arbeitsstromdichten angewendet. (Größenordnung 5 - 100 A/dm²).

[0020] Für die vorliegende Erfindung besonders vorteilhaft ist die Gestellbeschichtung zur Aufbringung der palladiumhaltigen Unterschicht und/oder der Rutheniumlegierung.

[0021] In einer beispielhaften Ausführungsform geht der Fachmann für die Aufbringung der edelmetallhaltigen Schichtfolge wie folgt vor:

Ausgehend von einem durch Zinkdruckguss hergestellten Schmuckrohling aus Zink oder einer Zinklegierung, wird dieser nach mechanischem Entgraten, Schleifen und Polieren von anhaftenden Verunreinigungen befreit. Zink ist relativ empfindlich gegen Alkalien; daher wird man beim Entfetten im Allgemeinen keine starken Alkalien verwenden und längere Einwirkung vermeiden. Die elektrolytische Entfettung der Zinnlegierungen wurde früher ausschließlich kathodisch durchgeführt. Heutzutage gibt es im Handel Mittel für die kathodische und auch die anodische Entfettung; man kann nach beiden Verfahren erfolgreich arbeiten. Als Elektrolyte verwendet man entweder phosphat- und/oder silikathaltige Lösungen bei höherer Temperatur, oder stärker alkalische Lösungen bei Raumtemperatur (Handbuch für Galvanotechnik, 1966, Bd. I/2, Carl Hanser Verlag). Vorteilhaft wird mit einem alkalisch-cyanidischen, kathodisch arbeitenden Reiniger für Buntmetalle (Arbeitsanleitung Entfettung 6030, Fa. Umicore Galvanotechnik 2002) mit 10 g/l KCN 20 - 40 Sekunden bei 10 - 15 A/dm² entfettet. Längere Entfettungszeiten sind wegen der Wasserstoffaufnahme und der dadurch bedingten Gefahr der Blasenbildung nachteilig.

[0022] Nach dem Entfetten taucht man die Gegenstände zur Neutralisation von Alkaliresten in verdünnte Säure, wenn man anschließend in einem sauren Elektrolyten galvanisieren will. Als Säure benutzt man gewöhn-

lich 2 - 10 %ige Schwefelsäure oder 10 - 20 %ige Salzsäure. Soll nach dem Entfetten ein Metallniederschlag aus einem alkalischen Elektrolyten abgeschieden werden, so taucht man den Gegenstand vorher in eine Lösung von etwa 10% Natrium- oder Kaliumcyanid (Handbuch für Galvanotechnik, 1966, Bd. I/2, Carl Hanser Verlag). Da im vorliegenden Fall Schmuckstücke aus Zinkdruckguss in einem alkalisch-cyanidischen Kupferelektrolyten beschichtet werden, kann hierfür eine 10%igen KCN-Lösung vorteilhaft eingesetzt werden.

[0023] Da ein nicht unbeträchtlicher Teil der Beiz-, Entfettungs-, Galvanisier- und Nachbehandlungslösungen beim Herausnehmen aus den Bädern an den Werkstücken, in unserem Fall den Schmuckrohlingen, haften bleibt, ist ein weiterer vorteilhafter Schritt das Spülen in Wasser. Unzureichendes Spülen kann sowohl die Metallniederschläge, als auch nachfolgende Elektrolyte schädigen. Eine weitere Aufgabe des Spülens ist es, die an der Ware anhaftenden Elektrolytreste zurück zu gewinnen. Dies ist vor allem bei Edelmetallelektrolyten wichtig, da sonst große Mengen an Edelmetall durch das Ausschleppen verloren gehen können (A. v. Krustenstjern, Metalloberfläche 15, 1961). Gespült wird meist in vollentsalztem (deionisiertem) Wasser.

[0024] Da das verwendete Grundmetall Zink viel unedler ist als Kupfer, kann vorteilhaft mit einem cyanidischen Kupferelektrolyten ein zusammenhängender und hafter Überzug erhalten werden. In einem sauren Elektrolyten besteht die Gefahr, dass sich das Kupfer schon durch Ionenaustausch ohne äußeren Stromeinfluss in lockerer Schicht abscheiden und die Haftfestigkeit des elektrochemisch aufgetragenen Kupfers stark herabsetzen würde (Handbuch für Galvanotechnik, 1966, Bd. 2, Carl Hanser Verlag). Die Basis aller cyanidischen Elektrolyte sind die komplexen Verbindungen, die sich aus Kupfer(I)-cyanid und Natrium- oder Kaliumcyanid beim Lösen in Wasser bilden. Z. B. verwendet man bevorzugt zur Vorverkupferung der Schmuckrohlinge das cyanidisch-alkalische Kupferbad 830 (Arbeitsanleitung Kupfer 830, Fa. Umicore Galvanotechnik GmbH, 2002), welches eine gute Glanztiefenstreuung, eine hervorragende Metallverteilung und eine äußerst rasche Bedeckung aufweist. Dieses erlaubt die Abscheidung von 5 - 10 µm dünnen Schichten von gutem Glanz und ausreichendem Korrosionsschutz, welcher bei der anschließenden Verkupferung in einem schwefelsauren Elektrolyten von ganz besonderem Vorteil ist.

[0025] Niederschläge aus sauren Kupferelektrolyten werden in Schichten bis maximal etwa 60 µm in der Automobilindustrie, bei Haushaltsgeräten und Büromaschinen abgeschieden. In der feinmechanischen und elektrotechnischen Industrie genügen im Allgemeinen Niederschläge von 3 - 12 µm den gestellten Ansprüchen. Um diesen vielseitigen Ansprüchen gerecht zu werden, sind eine Vielzahl von Kupferelektrolyten entwickelt worden. Auf Grund seiner einfachen Zusammensetzung und seines günstigen Preises wird zur elektrolytischen Abscheidung von Kupfer aus saurer Lösung meist der

schwefelsaure Elektrolyt verwendet. Zur Erzeugung der geforderten Gesamtkupferschichtstärke von 15 - 20 µm, verwendeten man vorteilhaft das Kupferbad 837, mit dem es uns möglich ist, hochglänzende, einebnende, porenarme und duktile Kupferschichten zu erzeugen (Arbeitsanleitung Kupfer 837, Umicore Galvanotechnik GmbH, 2002). Vor dem Verkupfern in Kupfer 837 ist vorteilhafter Weise nach ausreichenden Spülvorgängen in 2 - 5%iger Schwefelsäure zu dekapieren und anschließend ausreichend zu spülen.

[0026] Auch vor dem Weiterbeschichten mit einem Palladiumelektrolyten ist ein hinreichendes Spülen zu empfehlen. Die Korrosionsbeständigkeit von Palladium ist relativ gut. Bereits seit 1966 ist Palladium als Ersatz für Gold in sehr großem Umfang eingeführt worden. Der Einsatz und die Verbreitung für diese Zwecke sind stets eng mit der Goldpreisentwicklung verbunden. Bei hohen Goldpreisen ist daher der Pd-Einsatz eine wertvolle Alternative zum Gold. Dies gilt für die Elektrotechnik und ebenso für die Schmuck- und Brillenindustrie. In jüngster Zeit gewinnt Palladium als Diffusionssperre und als Austauschmetall für Nickel wegen der Gefahr der Nickelallergie bei hautnah getragenen Gegenständen, wie z. B. Schmuck, zunehmend an Bedeutung. Die Schichtstärken betragen bis zu 4 µm Palladium. Palladiumelektrolyte erfordern eine hohe Reinheit der Badbestandteile, da sie gegen Verunreinigungen sehr empfindlich sind. Da an Palladiumelektrolyte ebenfalls hinsichtlich ihrer Anforderungen (Gestell-, Trommel- oder Bandbetrieb) hohe Anforderungen gestellt werden, erfordert dies verschiedene Elektrolyttypen. Nach dem pH-Wert werden ammoniakalische (pH > 7) und saure Elektrolyte unterschieden. Die ammoniakalischen Elektrolyte geben während des Betriebes Ammoniak ab, der deshalb laufend ergänzt werden muss. Dies ist umso öfter notwendig, je höher der pH-Wert ist. Neuere Elektrolyte arbeiten daher im pH-Bereich (20°C) von pH 7 - 8 (Galvanische Abscheidung von Palladium und Palladium-Legierungen, 1993, DGO-Sonderdruck, Bd. 84). Zu diesem Typ gehört der vorteilhaft verwendbare Elektrolyt Palladium 457 (Arbeitsanleitung Palladium 457, Umicore Galvanotechnik GmbH, 2006). Palladium 457 ist ein schwach alkalischer Palladiumelektrolyt für dekorative und technische Anwendungen. Aus dem Elektrolyten sind hochglänzende und helle Reinpalladiumüberzüge innerhalb eines breiten Stromdichtearbeitsbereichs abscheidbar. Die weißen, porenarmen Überzüge sind bei Schichtdicken bis 5 µm glänzend. Die duktilen, spannungsarmen Schichten besitzen neben hoher Härte und sehr guter Verschleißbeständigkeit auch gute Korrosions- und Anlaufbeständigkeit. Bevorzugt werden ca. 2 µm dicke Reinpalladiumschichten auf den verkupferten Schmuckstücken abgeschieden. Nachfolgend wird der nun mit Palladium beschichtete Schmuck in deionisiertem Wasser gespült.

[0027] Palladiumschichten werden überwiegend mit einem Goldflash als Endüberzug versehen, um die Kontakteigenschaften bei Elektronikbauteilen zu verbes-

sern, oder die Modifarbe Gold zu erhalten. Auch wenn weitere Schichten aus Platingruppenmetallen, wie z. B. Rhodium oder Platin, bzw. deren Legierungen, auf das Palladium abgeschieden werden sollen, ist eine Goldzwischen-schicht (Sandwichaufbau) aus Gründen der Haftfestigkeit der Schichten untereinander von Vorteil. Eine solche Haftgoldschicht kann z. B. mit einem nickel- und kobaltfreien Hartgoldelektrolyten erfolgen. Der Goldelektrolyt Auruna 215 (Arbeitsanleitung Auruna 215, Umicore Galvanotechnik, 2002) ist ein Hartgoldelektrolyt für dekorative Anwendungen, vorzugsweise für Teile, die mit der Haut in Berührung kommen, wie z. B. Schmuck oder Uhren. Der wesentliche Vorteil der Überzüge besteht in ihrer Freiheit an Nickel und Kobalt, so dass die Entstehung von Hautallergien durch diese Metalle ausgeschlossen werden kann.

[0028] Nach intensivem Spülen in deionisiertem Wasser und nachfolgender Säuretauchung, um eventuell anhaftende Reste von Cyanid aus dem Goldelektrolyten zu entfernen, kann nun die Legierung aus Ruthenium und einem Element der Gruppe bestehend aus Platin und Rhodium als Endschrift auf die Haftgoldschicht aufgebracht werden. Dazu wird das vergoldete Substrat in einen die Legierungsmetalle in geeigneter Form beinhaltenden Elektrolyten getaucht, und unter Einwirkung von elektrischem Strom in definierter Stärke die gewünschte Ruthenium-Platin-, oder Ruthenium-Rhodiumlegierung auf dem Substrat abgeschieden. Nach anschließendem, intensivem Spülen (Sparspüle zur Rückführung ausgeschleppten Edelmetalls, Fließspüle mit entionisiertem Wasser) und nachfolgender Trocknung des beschichteten Substrates, ist der Beschichtungsvorgang eines durch Zinkdruckguss hergestellten Rohlings beendet.

[0029] Bei Verwendung von Kupfer und Kupferlegierungen als Substrate, hat man lange Zeit die kathodische Entfettung bevorzugt, da sich diese Metalle beim anodischen Entfetten leicht verfärben (durch Bildung eines Anlauf-films) oder sogar etwas angeätzt werden. Vielfach werden Elektrolyte benutzt, die Alkalicyanide oder andere Komplexbildner enthalten und eine Bildung von oxidischen oder ähnlichen Oberflächenfilmen verhindern (Handbuch für Galvanotechnik, 1966, Bd. I/2, Carl Hanser Verlag). Im vorliegenden Fall wird bevorzugt mit einem alkalisch-cyanidischen, kathodisch arbeitenden Reiniger für Buntmetalle (Arbeitsanleitung Entfettung 6030, Fa. Umicore Galvanotechnik 2002) mit 10 g/l KCN 20 - 40 Sekunden bei 10 - 15 A/dm² entfettet.

[0030] Nach dem Entfetten taucht man die Gegenstände zur Neutralisation von Alkaliresten in verdünnte Säure, wenn man sie anschließend in einem sauren Elektrolyten galvanisieren will. Als Säure benutzt man gewöhnlich 2 - 10 %ige Schwefelsäure oder 10 - 20 %ige Salzsäure. Soll nach dem Entfetten ein Metallniederschlag aus einem alkalischen Elektrolyten abgeschieden werden, so taucht man vorher in eine Lösung von etwa 10% Natrium- oder Kaliumcyanid. (Handbuch für Galvanotechnik, 1966, Bd. I/2, Carl Hanser Verlag). Da im vorliegenden Fall Schmuckstücke aus Messing in einem

sauren Kupferelektrolyten beschichtet werden sollten, wurde in einer 10%igen Schwefelsäurelösung getaucht.

[0031] Der weitere Ablauf ab der Verkupferung in einem schwefelsauren Elektrolyten verläuft wie oben beschrieben.

[0032] Wie schon erwähnt erhält man bei Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens veredelte Artikel für dekorative Zwecke, die vom Aussehen her auch dem geschulten Auge als besonders edel erscheinen und die durch die verbesserte Abriebsbeständigkeit im täglichen Einsatz eine außerordentlich gute Verwendbarkeit aufweisen. Gleichfalls ist zu vermerken, dass sich durch den Einsatz des wesentlich günstigeren Rutheniums in den Legierungen ein essenzieller Kostenvorteil ergibt, der noch dadurch gesteigert wird, das aufgrund der verbesserten Abriebsbeständigkeit eine verglichen mit dem reinen Edelmetall dünnere Schicht aufgetragen werden kann. Diese dünnere Legierungsschicht wird durch den Einsatz der darunter liegenden palladiumhaltigen Unterschicht dahingehend unterstützt, dass eine gleichmäßige Helligkeit und Farbe des dekorativen Artikels und eine ausreichende Beständigkeit im Hinblick auf dessen Korrosion erfindungsgemäß erhalten wird. Diese Vorteile waren vor dem Hintergrund des Standes der Technik mitnichten zu erwarten.

[0033] Es sei klargestellt, dass sich die anspruchsgemäße äußere Schichtenfolge auf der Oberfläche des metallischen Grundsubstrats befindet. Die finale Legierungsschicht bildet mithin die äußerste Oberfläche des dekorativen Artikels.

Figuren:

[0034]

Figur 1 beschreibt den Farbverlauf einer Schicht aus Platin-Ruthenium. Zu erkennen ist, dass die Helligkeit (gemessen nach CieLab; <http://www.cielab.de/>) im erfindungsgemäßen Bereich unerwartet hoch liegt.

Figur 2 beschreibt den Abriebsverlauf einer Platin-Ruthenium-Legierung. Hier zeigt sich im erfindungsgemäßen Bereich eine deutlich gesteigerte Abriebsbeständigkeit (gemessen nach Bosch-Weinmann, A. M. Erichsen GmbH, Druckschrift 317 / D - V / 63, bzw. Weinmann K., Farbe und Lack 65 (1959), S 647-651). Da die Platin-Ruthenium-Legierung demnach sehr abriebsbeständig ist, könnten die bisher benötigten Schichtstärken bei einem Ersatz von Platin deutlich reduziert werden, und damit auch die Kosten für die Beschichtung.

Figur 3 beschreibt den Farbverlauf einer Schicht aus Rhodium-Ruthenium. Zu erkennen ist, dass die Helligkeit (gemessen nach CieLab; <http://www.cielab.de/>) im erfindungsgemäßen Bereich unerwartet hoch liegt. Die erhaltene Schicht ist zwar

leicht dunkler als reines Rhodium, die Farbunterschiede sind aber nur vom geschulten Auge, und auch nur durch direkten Vergleich wahrnehmbar.

Figur 4 beschreibt die Abriebsbeständigkeit einer Rhodium-Ruthenium-Legierung (gemessen nach Bosch-Weinmann, A. M. Erichsen GmbH, Druckschrift 317 / D - V / 63, bzw. Weinmann K., Farbe und Lack 65 (1959), S 647-651). Auch die Rhodium-Ruthenium-Legierung ist durch die Zulegierung des Rutheniums im erfindungsgemäßen um den Faktor vier abriebsbeständiger geworden, so dass eine Rhodiumschicht von 0,4 µm Schichtdicke theoretisch durch eine 0,1 µm starke Rhodium-Ruthenium-Schicht ersetzt werden könnte.

Beispiele:

Beispiel 1: Beschichtung eines Schmuckrohrlings aus Zink mit einer Platin-Ruthenium-Legierung im Legierungsverhältnis von 75:25

[0035] Ausgehend von einem durch Zinkdruckguss hergestellten Schmuckrohling aus Zink oder einer Zinklegierung, wurde dieser durch kathodische Entfettung mit einem alkalisch-cyanidischen Reiniger für Buntmetalle (Arbeitsanleitung Entfettung 6030, Fa. Umicore Galvanotechnik 2002) mit 10 g/l KCN 20 - 40 Sekunden bei 10 - 15 A/dm² entfettet und von anhaftenden Verunreinigungen befreit. Danach wurde er in eine 10%igen KCN-Lösung getaucht. Um die an der Ware anhaftenden Elektrolytreste zu entfernen, wurde in vollentsalztem (deionisiertem) Wasser (Sparspüle, Fließspüle) gespült. Zur Vorverkupferung der Schmuckrohlinge wurde das cyanisch-alkalische Kupferbad 830 (Arbeitsanleitung Kupfer 830, Fa. Umicore Galvanotechnik GmbH, 2002) verwendet. Mit diesem wurde eine 5 - 10 µm dünne Schicht von gutem Glanz erzielt. Zur Erzeugung der geforderten Gesamtkupferschichtstärke von 15-20 µm, verwendetet man das Kupferbad 837, mit dem es möglich ist, hochglänzende, einbrennende, porenarme und duktile Kupferschichten zu erzeugen (Arbeitsanleitung Kupfer 837, Umicore Galvanotechnik GmbH, 2002). Vor dem Verkupfern in Kupfer 837 ist nach ausreichenden Spülvorgängen in 2 - 5%iger Schwefelsäure zu dekapieren und anschließend ausreichend zu spülen. Auch vor dem Weiterbeschichten mit dem Palladiumelektrolyten wurde auf ein hinreichendes Spülen geachtet. Nach der Arbeitsanleitung Palladium 457 (Umicore Galvanotechnik GmbH, 2006) wurde der Schmuckrohling mit einem schwach alkalischen Palladiumelektrolyt für dekorative und technische Anwendungen behandelt. Aus dem Elektrolyten wurden ca. 2 µm dicke Reinpalladiumschichten auf den verkupferten Schmuckstücken abgeschieden. Nachfolgend wurde der nun mit Palladium beschichtete Schmuck in deionisiertem Wasser gespült.

[0036] Bevor die Endschrift aus den Rutheniumlegierungen abgeschieden wurde, wurde aus Gründen der

Haftfestigkeit der Schichten untereinander eine Goldzwischen-schicht von ca. 0,1 - 0,2 µm galvanisch aufgebracht. Nach der Arbeitsanleitung Auruna 215 (Umicore Galvanotechnik, 2002) ist der Hartgoldelektrolyt für dekorative Anwendungen auf dem Schmuckrohling abgeschieden worden. Nach intensivem Spülen in deionisiertem Wasser und nachfolgender Säuretauchung, um eventuell anhaftende Reste von Cyanid aus dem Goldelektrolyten zu entfernen, konnte nun die Legierung aus Ruthenium und Platin als Endschrift auf die Haftgoldschicht aufgebracht werden. Dazu wurde das vergoldete Substrat in einen Elektrolyten getaucht, der 1,0 g/l Ruthenium und 1,0 g/l Platin enthielt. Unter Einwirkung von elektrischem Strom in definierter Stärke (1,0 A/dm²) wurde die gewünschte Platin-Rutheniumlegierung auf dem Substrat abgeschieden. Die Temperatur des Elektrolyten betrug 50°C, der pH-Wert um 1,0. Als Anoden wurden platinisierte Titananoden verwendet. Nach anschließendem, intensivem Spülen (Sparspüle zur Rückführung ausgeschleppten Edelmetalls, Fließspüle mit entionisiertem Wasser) und nachfolgender Trocknung des beschichteten Substrates, wurde die Legierung mittels Röntgenfluoreszenz auf ein Legierungsverhältnis von ca. 75:25 (Platin:Ruthenium) bestimmt. Die Farbe der abgeschiedenen Legierung wurde mittels eines Farbmessgerätes der Fa. Xrite gemessen, mit dem unter anderem die Helligkeit einer Schicht (nach CieLab; <http://www.cielab.de/>) bestimmt werden kann. Die Abriebsbeständigkeit (gemessen nach Bosch-Weinmann, A. M. Erichsen GmbH, Druckschrift 317 / D - V / 63, bzw. Weinmann K., Farbe und Lack 65 (1959), S 647-651) der Legierung wurde ebenfalls bestimmt.

Beispiel 2: Beschichtung eines Schmuckrohrlings aus Messing mit einer Platin-Ruthenium-Legierung im Legierungsverhältnis von 60:40

[0037] Bei Verwendung von Kupfer und Kupferlegierungen als Ausgangsmaterial der Schmuckrohlinge, wurde bevorzugt mit einem alkalisch-cyanidischen, kathodisch arbeitenden Reiniger für Buntmetalle (Arbeitsanleitung Entfettung 6030, Fa. Umicore Galvanotechnik 2002) mit 10 g/l KCN 20 - 40 Sekunden bei 10 - 15 A/dm² entfettet.

[0038] Nach dem Entfetten taucht man die Gegenstände zur Neutralisation von Alkaliresten in verdünnte Säure, wenn man sie anschließend in einem sauren Elektrolyten galvanisieren will. Da im vorliegenden Fall Schmuckstücke aus Messing in einem sauren Kupfer-elektrolyten beschichtet werden sollten, wurde in einer 10%igen Schwefelsäurelösung getaucht.

[0039] Der weitere Ablauf ab der Verkupferung in einem schwefelsauren Elektrolyten (Arbeitsanleitung Kupfer 837, Umicore Galvanotechnik GmbH, 2002), der Palladiumbeschichtung (Arbeitsanleitung Palladium 457, Umicore Galvanotechnik GmbH, 2006), bis zum Aufbringen der Haftgoldschicht (Arbeitsanleitung Auruna 215, Umicore Galvanotechnik, 2002), verläuft wie in Beispiel

1 beschrieben.

[0040] Nach intensivem Spülen in deionisiertem Wasser und nachfolgender Säuretauchung, um eventuell anhaftende Reste von Cyanid aus dem Goldelektrolyten zu entfernen, konnte nun die Legierung aus Ruthenium und Platin als Endsicht auf die Haftgoldschicht aufgebracht werden. Dazu wurde das vergoldete Substrat in einen Elektrolyten getaucht, der 1,0 g/l Ruthenium und 0,7 g/l Platin enthielt. Unter Einwirkung von elektrischem Strom in definierter Stärke (1,0 A/dm²) wurde die gewünschte Platin-Rutheniumlegierung auf dem Substrat abgeschieden. Die Temperatur des Elektrolyten betrug 50 °C, der pH-Wert um 1,0. Als Anoden wurden platinisierte Titananoden verwendet. Nach anschließendem, intensivem Spülen (Sparspüle zur Rückführung ausgeschlepten Edelmetalls, Fließspüle mit entionisiertem Wasser) und nachfolgender Trocknung des beschichteten Substrates, wurde die Legierung mittels Röntgenfluoreszenz auf ein Legierungsverhältnis von ca. 60:40 (Platin:Ruthenium) bestimmt. Die Farbe der abgeschiedenen Legierung wurde mittels eines Farbmessgerätes der Fa. Xrite gemessen, mit dem unter anderem die Helligkeit einer Schicht (nach CieLab; <http://www.cielab.de/>) bestimmt werden kann. Die Abriebsbeständigkeit (gemessen nach Bosch-Weinmann, A. M. Erichsen GmbH, Druckschrift 317 / D - V / 63, bzw. Weinmann K., Farbe und Lack 65 (1959), S 647-651) der Legierung wurde ebenfalls bestimmt.

Beispiel 3: Beschichtung eines Schmuckrohrlings aus Zink mit einer Rhodium-Ruthenium-Legierung im Legierungsverhältnis von 70:30

[0041] Ausgehend von einem durch Zinkdruckguss hergestellten Schmuckrohrling aus Zink oder einer Zinklegierung, wurde dieser wie in Beispiel 1 beschrieben, durch kathodische Entfettung mit einem alkalisch-cyanidischen Reiniger für Buntmetalle (Arbeitsanleitung Entfettung 6030, Fa. Umicore Galvanotechnik 2002) entfettet und von anhaftenden Verunreinigungen befreit. Danach wurde er in eine 10%igen KCN-Lösung getaucht. Um die an der Ware anhaftenden Elektrolytreste zu entfernen, wurde in vollentsalztem (deionisiertem) Wasser (Sparspüle, Fließspüle) gespült. Zur Vorverkupferung der Schmuckrohrlinge wurde wiederum das cyanisch-alkalische Kupferbad 830 (Arbeitsanleitung Kupfer 830, Fa. Umicore Galvanotechnik GmbH, 2002) verwendet. Mit diesem wurde eine 5 - 10 µm dünne Schicht von gutem Glanz erzielt. Der weitere Ablauf ab der Verkupferung in einem schwefelsauren Elektrolyten (Arbeitsanleitung Kupfer 837, Umicore Galvanotechnik GmbH, 2002), der Palladiumbeschichtung (Arbeitsanleitung Palladium 457, Umicore Galvanotechnik GmbH, 2006), bis zum Aufbringen der Haftgoldschicht (Arbeitsanleitung Auruna 215, Umicore Galvanotechnik, 2002), verläuft wie bereits in den Beispielen 1 und 2 beschrieben.

[0042] Nach intensivem Spülen in deionisiertem Wasser und nachfolgender Säuretauchung, um even-

tuell anhaftende Reste von Cyanid aus dem Goldelektrolyten zu entfernen, konnte nun die Legierung aus Ruthenium und Rhodium als Endsicht auf die Haftgoldschicht aufgebracht werden. Dazu wurde das vergoldete Substrat in einen Elektrolyten getaucht, der 0,6 g/l Ruthenium und 1,4 g/l Rhodium enthielt. Unter Einwirkung von elektrischem Strom in definierter Stärke (2,0 A/dm²) wurde die gewünschte Rhodium-Rutheniumlegierung auf dem Substrat abgeschieden. Die Temperatur des Elektrolyten betrug 60 °C, der pH-Wert um 1,0. Als Anoden wurden platinisierte Titananoden verwendet. Nach anschließendem, intensivem Spülen (Sparspüle zur Rückführung ausgeschlepten Edelmetalls, Fließspüle mit entionisiertem Wasser) und nachfolgender Trocknung des beschichteten Substrates, wurde die Legierung mittels Röntgenfluoreszenz auf ein Legierungsverhältnis von ca. 70:30 (Rhodium:Ruthenium) bestimmt. Die Farbe der abgeschiedenen Legierung wurde mittels eines Farbmessgerätes der Fa. Xrite gemessen, mit dem unter anderem die Helligkeit einer Schicht (nach CieLab; <http://www.cielab.de/>) bestimmt werden kann. Die Abriebsbeständigkeit (gemessen nach Bosch-Weinmann, A. M. Erichsen GmbH, Druckschrift 317 / D - V / 63, bzw. Weinmann K., Farbe und Lack 65 (1959), S 647-651) der Legierung wurde ebenfalls bestimmt.

Beispiel 4: Beschichtung eines Schmuckrohrlings aus Messing mit einer Rhodium-Ruthenium-Legierung im Legierungsverhältnis von 80:20

[0043] Bei Verwendung von Kupfer und Kupferlegierungen als Ausgangsmaterial der Schmuckrohrlinge, wurde bevorzugt mit einem alkalisch-cyanidischen, kathodisch arbeitenden Reiniger für Buntmetalle (Arbeitsanleitung Entfettung 6030, Fa. Umicore Galvanotechnik 2002) mit 10 g/l KCN 20 - 40 Sekunden bei 10 - 15 A/dm² entfettet.

[0044] Nach dem Entfetten taucht man die Gegenstände zur Neutralisation von Alkaliresten in verdünnte Säure, wenn man sie anschließend in einem sauren Elektrolyten galvanisieren will. Da im vorliegenden Fall Schmuckstücke aus Messing in einem sauren Kupferelektrolyten beschichtet werden sollten, wurde in einer 10%igen Schwefelsäurelösung getaucht.

[0045] Der weitere Ablauf ab der Verkupferung in einem schwefelsauren Elektrolyten (Arbeitsanleitung Kupfer 837, Umicore Galvanotechnik GmbH, 2002), der Palladiumbeschichtung (Arbeitsanleitung Palladium 457, Umicore Galvanotechnik GmbH, 2006), bis zum Aufbringen der Haftgoldschicht (Arbeitsanleitung Auruna 215, Umicore Galvanotechnik, 2002), verläuft wie in Beispiel 1 beschrieben.

[0046] Nach intensivem Spülen in deionisiertem Wasser und nachfolgender Säuretauchung, um eventuell anhaftende Reste von Cyanid aus dem Goldelektrolyten zu entfernen, konnte nun die Legierung aus Ruthenium und Rhodium als Endsicht auf die Haftgoldschicht aufgebracht werden. Dazu wurde das vergoldete

Substrat in einen Elektrolyten getaucht, der 0,4 g/l Ruthenium und 1,6 g/l Rhodium enthielt. Unter Einwirkung von elektrischem Strom in definierter Stärke (1,5 A/dm²) wurde die gewünschte Rhodium-Rutheniumlegierung auf dem Substrat abgeschieden. Die Temperatur des Elektrolyten betrug 60 °C, der pH-Wert um 1,0. Als Anoden wurden platinisierte Titananoden verwendet. Nach anschließendem, intensivem Spülen (Sparspüle zur Rückführung ausgeschleppten Edelmetalls, Fließspüle mit entionisiertem Wasser) und nachfolgender Trocknung des beschichteten Substrates, wurde die Legierung mittels Röntgenfluoreszenz auf ein Legierungsverhältnis von ca. 80:20 (Rhodium:Ruthenium) bestimmt. Die Farbe der abgeschiedenen Legierung wurde mittels eines Farbmessgerätes der Fa. Xrite gemessen, mit dem unter anderem die Helligkeit einer Schicht (nach Cielab; <http://www.cielab.de/>) bestimmt werden kann. Die Abriebsbeständigkeit (gemessen nach Bosch-Weinmann, A. M. Erichsen GmbH, Druckschrift 317 / D - V / 63, bzw. Weinmann K., Farbe und Lack 65 (1959), S 647-651) der Legierung wurde ebenfalls bestimmt.

Patentansprüche

1. Artikel für dekorative Zwecke mit einer edelmetallhaltigen äußeren Schichtenfolge aufweisend - von innen nach außen gesehen - eine auf einem metallischen Grundsubstrat elektrochemisch oder reduktiv abgeschiedene palladiumhaltige Unterschicht und eine galvanisch abgeschiedene Legierung aus Ruthenium und einem Element der Gruppe bestehend aus Platin und Rhodium, wobei die Platin-Ruthenium-Legierung einen Platingehalt von ca. 55 bis ca. 80 Gew.-% und die Rhodium-Ruthenium-Legierung einen Rhodiumgehalt von ca. 60 bis ca. 85 Gew.-% aufweist.
2. Artikel nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet, dass
das metallische Grundsubstrat eine äußere Kupferschicht aufweist auf die die palladiumhaltige Unterschicht abgeschieden ist.
3. Artikel nach Anspruch 1 und/oder 2,
dadurch gekennzeichnet, dass
sich zwischen der palladiumhaltigen Unterschicht und der galvanisch abgeschiedenen Legierung eine Schicht aus Haftgold befindet.
4. Artikel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3,
dadurch gekennzeichnet, dass
die Platin-Ruthenium-Legierung einen Platingehalt von ca. 60 bis ca. 75 Gew.-% aufweist.
5. Artikel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3,

dadurch gekennzeichnet, dass

die Rhodium-Ruthenium-Legierung einen Rhodiumgehalt von ca. 70 bis ca. 80 Gew.-% aufweist.

6. Verfahren zur Herstellung dekorativer Artikel nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet, dass man
 - a) ein metallisches Grundsubstrat reduktiv oder elektrochemisch mit einer palladiumhaltigen Schicht überzieht;
 - b) ggf. hierauf eine Schicht aus Haftgold abscheidet; und
 - c) hierauf eine Legierung aus Ruthenium und mindestens einem Element der Gruppe bestehend aus Platin und Rhodium, wobei die Platin-Ruthenium-Legierung einen Platingehalt von ca. 55 bis ca. 80 Gew.-% und die Rhodium-Ruthenium-Legierung einen Rhodiumgehalt von ca. 60 bis ca. 85 Gew.-% aufweist, galvanisch abscheidet.
7. Verfahren nach Anspruch 6,
dadurch gekennzeichnet, dass
man vor dem Schritt a) das metallische Grundsubstrat mit einer Kupferschicht überzieht.
8. Verfahren nach Anspruch 7,
dadurch gekennzeichnet, dass
man das metallische Grundsubstrat hierzu mit einem sauren Kupferelektrolyt behandelt.
9. Verfahren nach Anspruch 7 und/oder 8,
dadurch gekennzeichnet, dass
man das metallische Grundsubstrat hierzu zuerst mit einem cyanidischen Kupferelektrolyt vorverkupfert.

Claims

1. Article for decorative purposes having a noble metal-containing outer layer sequence comprising, from the inside outwards, a palladium-containing bottom layer deposited electrochemically or reductively on a metallic substrate and an electrolytically deposited alloy of ruthenium and an element from the group consisting of platinum and rhodium, where the platinum-ruthenium alloy has a platinum content of from about 55 to about 80% by weight and the rhodium-ruthenium alloy has a rhodium content of from about 60 to about 85% by weight.
2. Article according to Claim 1,
characterized in that
the metallic substrate has an outer copper layer on which the palladium-containing bottom layer is deposited.

3. Article according to Claim 1 and/or 2, **characterized in that** a layer of bonding gold is present between the palladium-containing bottom layer and the electrolytically deposited alloy. 5
4. Article according to one or more of Claims 1 to 3, **characterized in that** the platinum-ruthenium alloy has a platinum content of from about 60 to about 75% by weight. 10
5. Article according to one or more of Claims 1 to 3, **characterized in that** the rhodium-ruthenium alloy has a rhodium content of from about 70 to about 80% by weight. 15
6. Process for producing a decorative article according to Claim 1, **characterized in that**
- a) a metallic substrate is reductively or electrochemically coated with a palladium-containing layer;
 - b) if appropriate, a layer of bonding gold is deposited thereon; and
 - c) an alloy of ruthenium and at least one element from the group consisting of platinum and rhodium, with the platinum-ruthenium alloy having a platinum content of from about 55 to about 80% by weight and the rhodium-ruthenium alloy having a rhodium content of from about 60 to about 85% by weight, is electrolytically deposited thereon. 20
7. Process according to Claim 6, **characterized in that** the metallic substrate is coated with a copper layer before step a). 35
8. Process according to Claim 7, **characterized in that** the metallic substrate is for this purpose treated with an acidic copper electrolyte. 40
9. Process according to Claim 7 and/or 8, **characterized in that** the metallic substrate is for this purpose firstly subjected to preliminary copper plating using a cyanide-containing copper electrolyte. 45

Revendications

1. Article pour applications décoratives, qui présente une succession de couches extérieures contenant des métaux précieux, à savoir de l'intérieur vers l'extérieur une couche inférieure contenant du palladium, déposée sur un substrat métallique de base 55

par voie électrochimique ou par réduction, et un alliage de ruthénium et d'un élément de l'ensemble constitué du platine et du rhodium, déposé par galvanisation, l'alliage de platine et de ruthénium présentant une teneur en platine d'environ 55 à environ 80 % en poids et l'alliage de rhodium et de ruthénium une teneur en rhodium d'environ 60 à environ 85 % en poids.

2. Article selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** le substrat métallique de base présente une couche extérieure de cuivre sur laquelle la couche inférieure contenant du palladium est déposée. 10
3. Article selon les revendications 1 et/ou 2, **caractérisé en ce qu'**une couche adhésive d'or est située entre la couche inférieure contenant du palladium et l'alliage déposé par galvanisation. 15
4. Article selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** l'alliage de platine et de ruthénium présente une teneur en platine d'environ 60 à environ 75 % en poids. 20
5. Article selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** l'alliage de rhodium et de ruthénium présente une teneur en rhodium d'environ 70 à environ 80 % en poids. 25
6. Procédé de fabrication d'un article décoratif selon la revendication 1, **caractérisé en ce que**
- a) par réduction ou par voie électrochimique, on recouvre un substrat métallique de base d'une couche contenant du palladium,
 - b) on y dépose éventuellement une couche adhésive d'or et
 - c) sur cette dernière, on dépose par galvanisation un alliage de ruthénium et d'au moins un élément de l'ensemble constitué du platine et du rhodium, l'alliage de platine et de ruthénium présentant une teneur en platine d'environ 55 à environ 80 % en poids et l'alliage de rhodium et de ruthénium une teneur en rhodium d'environ 60 à environ 85 % en poids. 30

7. Procédé selon la revendication 6, **caractérisé en ce qu'**avant l'étape a), on recouvre le substrat métallique de base d'une couche de cuivre. 35
8. Procédé selon la revendication 7, **caractérisé en ce que** dans ce but, on traite le substrat métallique de base à l'aide d'un électrolyte acide contenant du cuivre. 40
9. Procédé selon les revendications 7 et/ou 8, **caractérisé en ce que** dans ce but, on dépose préalablement du cuivre sur le substrat métallique de base à 45

l'aide d'un électrolyte cyanuré contenant du cuivre.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Fig. 1:

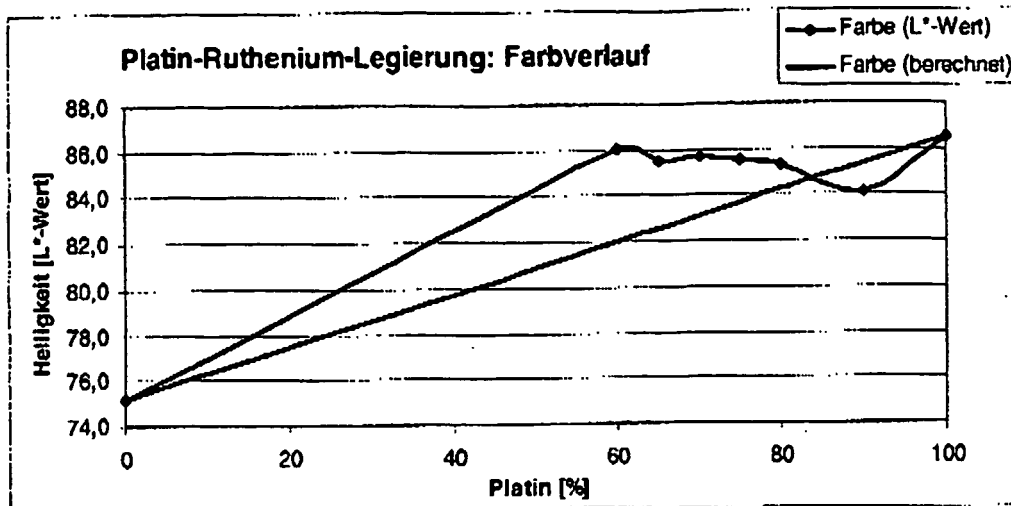


Fig. 2:

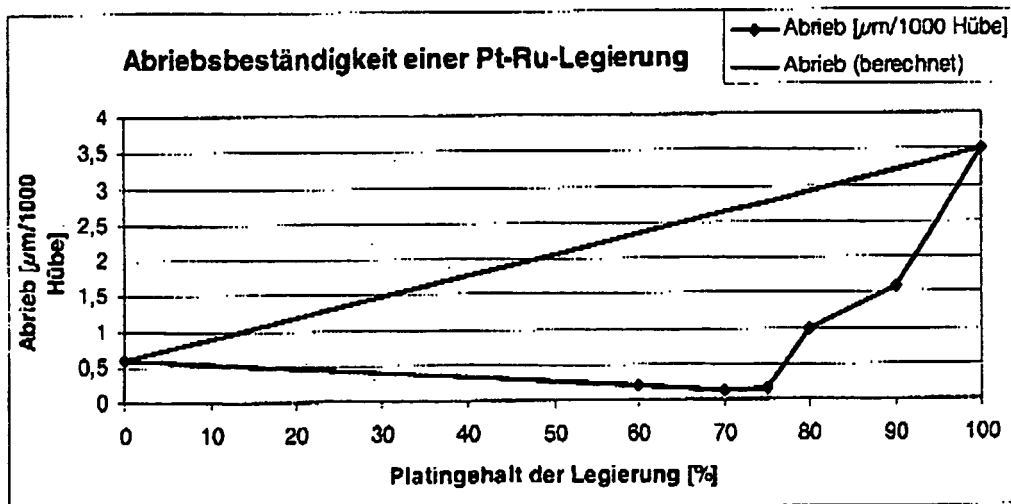


Fig. 3:

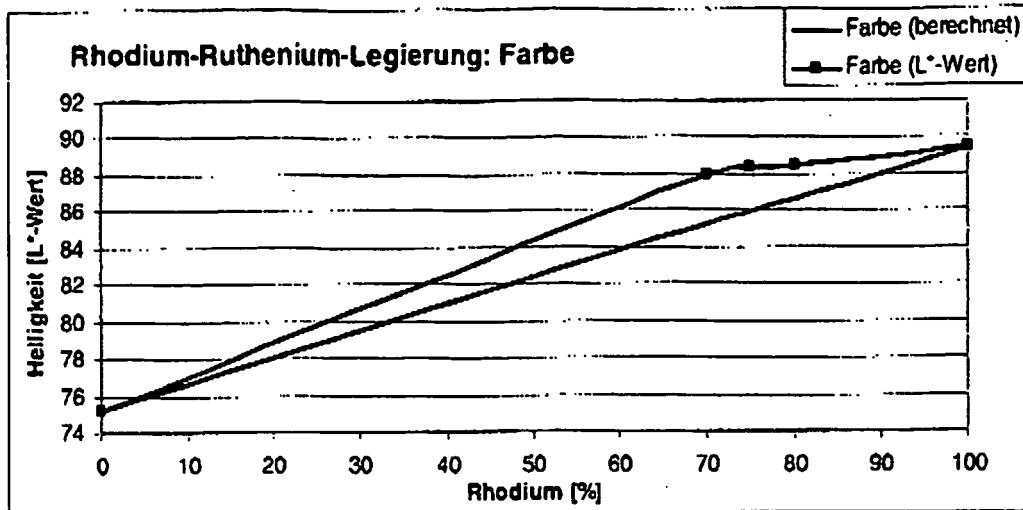
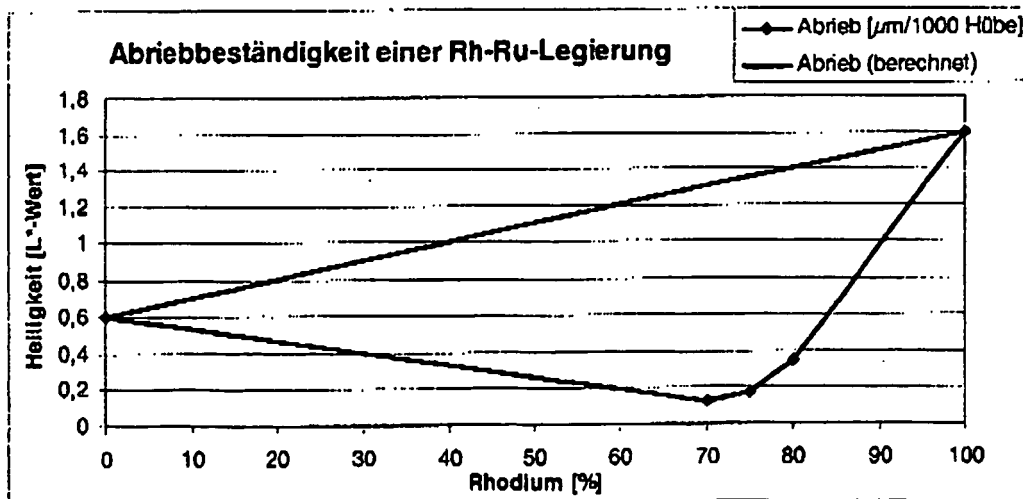


Fig. 4:



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

- DE 2429275 [0004]
- DE 2114119 [0005]
- DE 1280014 [0006]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- **Hasso Kaiser.** Edelmetallschichten in Schriftreihe Galvanotechnik und Oberflächenbehandlung. Leuze Verlag, 2002 [0003]
- **Arvid ; Krustenstjern.** Edelmetallgalvanotechnik, dekorative und technische Anwendungen. Leuze Verlag, vol. 14 [0003]
- LPW-Taschenbuch für Galvanotechnik. Langbein-Pfannhauser Verlag, 1965 [0010]
- Handbuch für Galvanotechnik. Carl Hanser Verlag, 1966, vol. 2 [0010] [0019] [0024]
- *Galvanische Abscheidung von Palladium und Palladium-Legierungen*, 1993, vol. 84 [0012] [0018] [0019] [0026]
- **Reid ; Goldie.** Gold Plating Technology. Electrochemical Publications LTD, 1974 [0013]
- *Galvanische Abscheidung von Gold*, 1998, vol. 89/90 [0013]
- **R. Pinner.** *Copper and Copper Alloy Plating*, 1962 [0018]
- **Rhoda, R. N.** *Trans. Inst. Metal Finishing*, 1959, vol. 36, 82, 85 [0019]
- **Rhoda R. N.** Barrel Plating by Means of Electroless Palladium. *J. Electrochemical Soc.*, 1961, vol. 108 [0019]
- **Abys J. A.** *Plating & Surface Finishing*, August 2000 [0019]
- Handbuch für Galvanotechnik. Carl Hanser Verlag, 1966, vol. I/2 [0021] [0022] [0029] [0030]
- **A. v. Krustenstjern.** *Metalloberfläche*, 1961, vol. 15 [0023]
- Arbeitsanleitung Palladium. Umicore Galvanotechnik GmbH, 2006, vol. 457 [0026]
- **Weinmann K.** *Farbe und Lack*, 1959, vol. 65, 647-651 [0034] [0036] [0040] [0042] [0046]