

表面带有镀层的贵金属制品及其制备方法

技术领域

5 本发明涉及贵金属表面镀层领域，具体涉及一种表面带有镀层的贵金属制品及其制备方法。

背景技术

10 黄金制品颜色鲜亮，稳定性好，通常作为首饰，广受消费者欢迎。目前制品的生产工艺主要包括铸蜡、倒模、表面修边整形处理。为了提高黄金制品表面的光泽度，通常采用电镀的方法对黄金制品的表面进行处理。

CN106521594A 公开了一种 K 金加工成黄金本色的制造方法及其设备，预先制备首饰半成品；对首饰半成品进行电镀加工，使其外部的颜色还原为黄金的本色；对电镀后的首饰半成品进行表面处理，形成首饰成品。

15 但采用电镀的方法在黄金制品表面镀膜时，黄金制品表面的膜层不稳定，容易剥离脱落。

CN107675136A 公开了一种工件表面物理气相沉积（PVD）镀膜的方法，待镀工件放入镀膜室抽真空、加热，之后通氩气、对待镀工件进行离子轰击处理，再通入工作气体，对待镀工件施加偏压，在待镀工件上沉积相应材料的镀层。

20 CN105803412A 公开了空速管表面的 PVD 镀层及其制备方法，其在抛光后的空速管基体表面上，使用物理气相沉积法镀单一金属镀层。

以上方法采用 PVD 方法在工件表面镀膜，提高镀膜与待镀工件的结合能力。但目前，PVD 仅适用于在硬度较高的材质表面镀膜，在硬度较低（比如摩氏硬度为 2-3）的材质表面镀膜时，膜层与基材之间的结合力仍较弱。

25 发明内容

本发明的目的是为了克服现有技术存在的在贵金属表面上镀层不稳定的问题，或者镀层光亮度低的问题，或者镀层太薄的问题，而提供一种表面带有镀层的贵金属制品及其制备方法，本发明的贵金属制品表面形成有不同种类的膜层，所形成的膜层结构稳定，或者亮度高，或者镀层厚度厚，且可呈现不同的颜色。

30 为了实现上述目的，本发明第一方面提供了一种贵金属制品，其中，该贵金属制

品包括：贵金属基体和依次附着在所述贵金属基体上的第一层和第二层；其中，所述第一层为物理气相沉积层、水镀层和电泳层中的任意一种，所述第二层为透明膜层，所述贵金属为黄金或银。

本发明第二方面提供了前述所述的贵金属制品的制备方法，其中，该方法包括以下步骤：

- (1) 在贵金属基体的表面上形成第一层；
- (2) 采用物理气相沉积在所述第一层上沉积第二层；

其中，采用物理气相沉积在贵金属基体的表面上沉积物理气相沉积层；采用水镀工艺在贵金属基体的表面上形成水镀层；采用电泳工艺在贵金属基体的表面上形成电泳层。

通过上述技术方案，采用 PVD 在贵金属基体表面镀膜形成物理气相沉积层，可形成色彩丰富的膜层，改善贵金属基体单一的金色/银色，该颜色的改变不会影响贵金属基体的成色；或者采用水镀工艺在所述贵金属基体上形成水镀层，可形成色彩丰富的膜层，改善贵金属基体单一的金色/银色，增加膜层的光亮度；或者采用电泳工艺在贵金属基体上形成电泳层，可形成色彩丰富的膜层，改善贵金属基体单一的金色/银色；以及再采用 PVD 在物理气相沉积层上，或者在水镀层上，或者在电泳层上沉积透明膜层，能够使所形成的膜层更加稳定，进一步增强耐磨性，且能够使形成的色彩更持久不褪色。根据本发明的优选实施方式，预先对贵金属基体做表面处理，改善贵金属基体表面的粗糙度，然后在贵金属基体的表面上形成第一层能够使形成的膜层更稳定耐磨。

附图说明

图 1 是根据本发明一种实施方式的贵金属制品的结构示意图。

附图标记说明

- 1、贵金属基体
- 2、第一层（物理气相沉积层或者水镀层或者电泳层）
- 3、第二层（透明膜层）

具体实施方式

在本文中所披露的范围的端点和任何值都不限于该精确的范围或值，这些范围或

值应当理解为包含接近这些范围或值的值。对于数值范围来说，各个范围的端点值之间、各个范围的端点值和单独的点值之间，以及单独的点值之间可以彼此组合而得到一个或多个新的数值范围，这些数值范围应被视为在本文中具体公开。

本发明第一方面提供了一种贵金属制品，其中，如图 1 所示，该贵金属制品包括：
5 贵金属基体 1 和依次附着在所述贵金属基体 1 上的第一层 2 和第二层 3；其中，所述第一层 2 为物理气相沉积层、水镀层和电泳层中的任意一种，所述第二层 3 为透明膜层，所述贵金属为黄金或银。

根据本发明，所述贵金属基体 1 中贵金属的含量可以为 33-99.99 重量%，优选为 75-99.99 重量%（或 99-99.99 重量%）；例如，在本发明中，所述贵金属基体 1 可以是
10 K 金，也可以是足金。其中，所述 K 金是指金与银、锌、铜、钯或镍混合熔炼形成的贵金属基体 1；所述足金是指贵金属基体 1 中，金的含量不少于 99 重量%；在本发明中，所述足金包括 3D 硬金。

根据本发明，所述银中银的含量优选为 92.5-99 重量%。

根据本发明，所述贵金属基体 1 的表面粗糙度优选为 0.001-50 μm ，更优选为
15 0.005-0.1 μm ；在本发明中，所述表面粗糙度为 Ra，即加工表面具有的较小间距和微小峰谷的不平度。可采用表面粗糙度测量仪直接测试。

在本发明中，若贵金属基体 1 原料本身满足上述表面粗糙度的限定，直接进行后续步骤即可。若贵金属基体 1 原料不满足上述表面粗糙度的限定，可以采用化学或者机械的方法对贵金属基体 1 进行处理，该方法没有特别的限制，只要能够满足以上粗糙度
20 即可。

在本发明中，贵金属基体 1 的表面粗糙度满足以上条件，更容易在贵金属基体的表面镀膜。若表面粗糙度太低，膜层与贵金属基体的结合牢固性下降；若表面粗糙度太大，影响最终贵金属制品的色泽度。

根据本发明，所述物理气相沉积层的含金量可以在 0.1 重量%以下或者在 33 重量%
25 以上，优选地，所述物理气相沉积层的含金量 0.01 重量%以下或者在 70-90 重量%之间，更优选地，所述物理气相沉积层的含金量 0.001-0.008 重量%或者在 75-85 重量%之间。

根据本发明，所述物理气相沉积层的厚度可以为 10nm-50 μm （如 10nm、20nm、30nm、50nm、80nm、100nm、250nm、500nm、800nm、1 μm 、10 μm 、30 μm 、50 μm 或前述数值之间的任意值），优选为 0.04-0.3 μm ；在本发明中，在该厚度范围内，物理气
30 相沉积层与贵金属基体 1 之间的结合更加牢固，且对贵金属制品进行检测时，该物理气

相沉积层不会影响贵金属基体 1 本身的成色。

根据本发明，所述物理气相沉积层的颜色可以为单一纯色或杂色；例如，可以采用 PVD 在贵金属基体 1 的表面整体沉积上同一种单一的纯色，具体地，所述物理气相沉积层的材质可以是常见的具有颜色的金属氧化物、金属氮化物、金属碳化物、金属氟化物、金属硫化物、金属硼化物、类金刚石镀膜，例如：Ni、Ti、Zn、Cr、Mg、Nb、Sn、Al、In、Fe、Zr、Si、Cu、Ta、Ge、Ag、Co、Au、Gd、La、Y、Ce、W、Hf、Mo、CrN、TiN、TiAlCN、TiCN、TiAlN、AlTiN、TiB₂、ZrN、FeCo、AlSi、TiSi、CrSi、ZnAl、TiZn、TiAl、TiZr、TiSi、TiNi、NiAl、NiV、NiFe、金铜合金和 DLC 中的一种或多种，优选为金铜合金；其中，DLC 是具有非晶质结构的碳素膜。

另外，在本发明中，也可以采用 PVD 在贵金属基体 1 的表面上沉积杂色，具体地，例如，可以通过遮蔽的方法，将贵金属基体 1 的表面部分做成另一种颜色，也可以通过 CNC（Computer numerical control，数控机床）或者人工打磨抛光的方法，将所述贵金属基体 1 的表面上沉积的部分颜色去掉，以使所述贵金属基体 1 的表面呈现各种不同的颜色。

根据本发明，所述物理气相沉积层的表面可以为平面或凹凸面，以呈现出各种不同的图案。

根据本发明，所述水镀层的厚度可以为 0.05-50 μm ，优选地 0.1-1.5 μm ，更优选为 0.5-1.5 μm ；在本发明中，将所述水镀层的厚度限定在上述范围，能够增加膜层的光泽度。所述水镀层的材质可以为金铜合金，其中，在金铜合金中，金和铜的含量的重量比可以为 (75-85)：(15-25)，优选为 85：15 或者 75：25。

根据本发明，所述透明膜层的厚度可以为 0.0001-10 μm ，优选为 0.0005-0.1 μm 。在本发明中，优选情况下，所述透明膜层的材质可以为氟化物；例如，例如，所述氟化物可以为 AF 药丸；在本发明中，AF 药丸可以通过商购获得，例如，AF 药丸可以购自厂家惠州膜美特电子技术有限公司，型号为 TS-2AB。

在本发明中，将所述透明膜层的材质的厚度和材质上述所限定的范围中，一是能够使所形成的膜层防止氧化，使其更加稳定，另一是增加耐磨性，且能够使形成的色彩更持久不褪色。在本发明中，尤其是当所形成的膜层为玫瑰金色时，由于所采用的靶材含有铜，易于氧化，所以，在其上涂敷 AF 膜能够防止氧化，起到保护作用。

根据本发明，所述电泳层的厚度可以为 0.1-20 μm ，优选为 1-15 μm ，更优选为 5-10 μm 。在本发明中，采用 60 度的角度测光泽度，所述贵金属制品 1 的光泽度可以为

880-950Gu, 优选为 880-900Gu。在本发明中, Gu 是英文光泽单位的意思, 1 光泽单位 =1Gu。

本发明第二方面提供了前述所述的贵金属制品的制备方法，其中，该方法包括以下步骤：

- (1) 在贵金属基体 1 的表面上形成第一层 2;
- (2) 采用物理气相沉积在所述第一层 2 上沉积第二层 3;

其中,采用物理气相沉积在贵金属基体 1 的表面上沉积物理气相沉积层;采用水镀工艺在贵金属基体 1 的表面上形成水镀层;采用电泳工艺在贵金属基体 1 的表面上形成电泳层。

- 10 根据本发明, 在步骤(1)中, 采用物理气相沉积在贵金属基体(1)的表面上沉积物理气相沉积层, 其中, 所述物理气相沉积的方式为真空蒸发镀膜、真空溅射镀膜或真空离子镀膜。

优选地，所述物理气相沉积的方式为真空离子镀膜。

更优选地，所述真空离子镀膜的步骤包括：将所述贵金属基体 1 在真空条件下进
15 行加热，启动金属靶，并注入气体，加载偏压，在所述贵金属基体 1 的表面进行镀膜。

其中,在真空度为 $1 \times 10^{-2} \text{Pa}$ 至 $9.5 \times 10^{-3} \text{Pa}$ 的真空条件下,加热温度为 $50\text{-}260^\circ\text{C}$,温度会有影响镀层与贵金属基体 1 的结合力和颜色,特别是在生产玫瑰金色的时候,一般炉内加热温度为 $100\text{-}250^\circ\text{C}$,优选为 200°C 。

其中，镀膜时间为 2-2000min，在本发明中，沉积时间为根据靶材和所镀颜色不一样，镀膜时间会不一样，靶材分弧靶、柱靶、平靶三种，弧靶离子颗粒最粗，其次平靶，柱靶离子颗粒最细，所以弧靶着色快，其次平靶，柱靶着色慢，以玫瑰金色为例，弧靶的镀膜时间在 10min 左右，柱靶的镀膜时间在 20-30min，另外，幻彩镀膜时间 10min 左右，紫色镀膜时间最短，为 2-3min，所以电镀紫色色差大，颜色不稳定。

其中，所述金属靶所采用的金属选自镍、锌、镁、锡、铁、铬、硅、铜、钛、锆、钼、钨、铝、铌、镧、铈、银、金、钴、钒、钽、铪、铯、铅、钨、不锈钢及其合金或者氧化物、氮化物、碳化物、氟化物、硫化物、金铜合金和硼化物中的至少一种；优选为金铜合金。

其中，所述气体包括保护气体和调色气体，所述保护气体为惰性气体，所述调色气体选自氮气、乙炔、甲烷和氧气中的一种或多种；在本发明中，优选情况下，氩气作为保护气体，氩气用来调节真空度，所述保护气体的气体流量为 20-200sccm，优选为

20-150sccm；在本发明中，优选情况下，氮气、乙炔、甲烷或氧气用来调节颜色，所述用来调节颜色的气体流量为 50-500sccm。

其中，所述加载偏压为 10-150V，占空比为 10-80%。本发明中，“占空比”是指在一段连续工作时间内脉冲占用的时间与总时间的比值。在本发明中，一般情况下，偏压越高，亮度越大，但是超过一定值，贵金属制品边缘会发黄；因此，将加载偏压限定为上述范围，效果最好。

其中，所述金属靶的靶材电流为：柱靶 3-120A，优选为 10-120A，更优选为 20-120A，弧靶 50-200A；在本发明中，电流越大，离子颗粒会越粗，导致贵金属制品的表面电镀层越朦胧，即，光泽度不好，尤其是弧靶的电流对光泽度的影响最大，柱靶的电流对光泽度的影响力度略差些，合适的电流对于镀层光泽度很重要，因此，将靶材电流限定为上述范围，效果最好。

根据本发明，若采用真空溅射镀膜，贵金属基体 1 在真空度为 1×10^{-2} Pa 至 7×10^{-3} Pa 的条件下加热 100-250℃，待镀金属靶材去除表面氧化膜。在等离子体的条件下，氩气电离后形成的正离子轰击靶材表面，采用磁控溅射在贵金属基体表面镀膜，溅射电压选择 300-700V，待镀金属在贵金属基体表面形成薄膜。

根据本发明，可以根据最终贵金属制品所显示的颜色进行来选择金属靶和保护气体；例如，以贵金属制品显示玫瑰金色为例，金属靶可以为金铜靶或 TiAl 柱靶，气体可以为氮气。具体地，可以在实施例中具体阐述。

根据本发明，在步骤（1）中，该方法还包括在贵金属基体 1 的表面上沉积物理气相沉积层之前进行抽真空过程，其中，根据镀膜颜色和靶材的要求，在抽真空过程中的真空度为 1×10^{-2} Pa 至 7×10^{-3} Pa，此过程为保证炉内真空环境干净，使炉内环境适合真空溅射镀膜；根据所制备的贵金属产品的不同，炉内真空度要求不一样，抽真空时间一般在 0.5-2 小时。

根据本发明，在步骤（1）中，采用水镀工艺在贵金属基体（1）的表面上形成水镀层，其中，所述水镀工艺中的水镀液没有具体限定，可以为本领域常规选择，例如，可以选择金铜合金，其中，金和铜的含量的重量比可以为（75-85）：（15-25），优选为 85：15 或者 75：25；水镀电流为 0.5-0.9A，优选为 0.7-0.8A；温度为 50-80℃，优选为 65-75℃；水镀时间为 1-5min，优选为 2-3min。在本发明中，将所述水镀的条件限定为上述范围，能够形成本发明所限定的水镀层的厚度。

具体地，水镀的工艺包括：先上挂，然后产品表面清洁，水镀。

根据本发明，在步骤（1）中，采用电泳工艺在贵金属基体（1）的表面上形成电泳层，其中，所述电泳的条件包括：直流电压为 100-200V，电泳涂布 3-10min，在温度为 120-250℃下烘烤 10-30min。在本发明中，电泳的材料没有具体限定，例如，可以为油漆，具体地，该油漆的组分可以含有水溶性树脂、颜料、填料、助剂、溶剂和中和剂
5 中的一种或多种。

具体地，电泳工艺包括：先上挂，表面处理（表面清洁除油），然后电泳漆（1-2 分钟），清洗（冲洗掉表面多余的残留电泳漆），烘烤。

根据本发明，在步骤（2）中，所述物理气相沉积的方式为真空蒸发镀膜、真空溅射镀膜或真空离子镀膜；

10 优选地，所述物理气相沉积的方式为真空蒸发镀膜；

优选地，所述真空蒸发镀膜的方式包括：开启蒸发源电流，蒸发氟化物，形成透明膜层；

优选地，所述真空蒸发镀膜的方式包括：在蒸发源电流为 700-750A 的条件下蒸发 170-190s；再在蒸发源电流为 750-800A 的条件下蒸发 170-190s；然后在蒸发源电流为 800-900A 的条件下蒸发 410-430s。更具体地，所述真空蒸发镀膜的方式包括：调整真空度为 1.8×10^{-2} - 2.2×10^{-2} Pa，使炉内环境适合电镀，注入氩气，氩气流量为 55-65sccm，调整真空度为 1.3×10^{-1} - 1.7×10^{-1} Pa，辉光清洗 170-190s，注入氧气，氧气流量为 75-85sccm，调整真空度为 3.8×10^{-1} - 4.2×10^{-1} Pa，分别启动铝靶 80-100s，硅靶 170-190s，然后关闭铝靶、硅靶电源，启动蒸发源电源，硅靶电流为 2.8-3.2A；在蒸发源电流为 700-740A 的条件下蒸发 170-190s；再在蒸发源电流为 750-800A 的条件下蒸发 170-190s；然后在蒸发源电流为 800-900A 的条件下蒸发 410-430s；形成厚度为 0.0001-10μm，特别是 0.1-10nm 的透明膜层。
15 20

另外，在常温下进行该真空蒸发镀膜，真空度为 3×10^{-1} Pa 至 6×10^{-1} Pa，氩气流量为 50-60sccm，氧气流量为 70-80sccm，加载偏压为 30-40V，占空比为 30-40%，时间为 20-30min；靶材为铝靶、硅靶，当选用铝靶时，电流为 2-3A，当选用硅靶时，电流为 2-3A。
25

根据本发明，在步骤（1）和/或步骤（2）中，在所述物理气相沉积之前进行辉光清洗，其中，所述辉光清洗的条件包括：氩气流量为 100-320 sccm，优选为 280-320sccm，加载偏压为 380-1000V，优选为 380-420V，占空比为 10-80%，优选为 48-52%，时间为 160-720s，优选为 160-200s。
30

根据本发明，所述方法还包括在步骤（1）之前将所述贵金属基体 1 的表面进行清洗。

在本发明中，根据贵金属基体 1 的表面结构、面积和清洁程度不同，选择不同的清洗方式。通常情况下，清洗的方式可以有两种。

- 5 第一种：将贵金属基体 1 在 20-30kHz 的条件下超声洗涤 1-15min；在本发明中，需要说明的是，特殊情况下可延长超声波清洗时间，超声波清洗完成后要进行清水清洗 6 遍以上，去除表面清洗剂残留，清洗完成后，需进行烘干处理以脱水烘烤。

第二种：贵金属基体 1 的表面干净，无氧化层，可直接用无尘布蘸 95-98 重量%的酒精擦拭清洁表面，无需超声波清洗。

- 10 在本发明中，清洗的方式可以为第一种或者第二种，优选情况下，清洗的方式可以为第一种和第二种。

在本发明中，贵金属基体 1 在以上条件下进行超声处理和/或者酒精洗涤，可进一步提高物理气相沉积层与贵金属基体 1 的结合力；且在较短的时间内，即可在贵金属基体表面形成厚度为 10nm-50 μ m 的膜层，所形成的膜层更稳定。

- 15 根据本发明，所述方法还可以包括对超声处理后的贵金属基体 1 进行烘干的步骤，烘干温度为 100-150℃，烘干时间为 5-30min。

其中，贵金属基体 1 的表面处理方法没有特别的限定，可以采用物理打磨或者化学腐蚀的方法，只要能够实现贵金属基体 1 的表面粗糙度为 0.001-50 μ m，优选为 0.005-0.1 μ m 的条件即可。

20

以下将通过实施例对本发明进行详细描述。

在以下实施例和对比例中：

光泽度：采用 LS192 光泽度仪器测试 60 度时贵金属制品的光泽度。

- 25 耐磨性：采用中科凯华科技开发有限公司研发的 WS-97 涂层附着力划痕试验仪对贵金属制品进行划痕试验。划痕试验用具有光滑圆锥顶尖的划针，在逐渐增加载荷下刻画涂层表面，直至涂层被破坏，涂层破坏时所加的载荷为临界载荷，并以此作为镀层和基体附着强度的度量。设定加载速率为 10N/min，加载载荷 30N，划痕速度为 2mm/min，划痕长度为 5mm。

- 30 实施例 1

本实施例在于采用本发明的方法制备咖啡色的镀 TiAlN 膜的足金制品。

(1) 前处理

选择贵金属基体 1: 选择足金作为贵金属基体 1, 其表面粗糙度为 0.02 μm ;

清洗: 将该足金在 20kHz 的条件下使用蒸馏水超声清洗 10min, 清洁后的足金在
5 150 $^{\circ}\text{C}$ 下烘干 30min, 之后采用无尘布蘸 98 重量%的酒精擦拭清洁表面;

炉内抽真空: 将烘干后的足金放于真空炉中, 调整真空度为 $3 \times 10^{-3}\text{Pa}$, 以保证炉内真空环境干净, 使炉内环境适合电镀;

(2) 物理气相沉积层

辉光清洗: 在氩气流量为 300sccm, 加载偏压为 400V, 占空比为 50%, 时间为 400s
10 的条件下进行辉光清洗;

然后, 将炉内温度调节至 200 $^{\circ}\text{C}$, 启动 TiAl 柱靶, 其中 Ti/Al 原子比为 7: 3, 靶材电流为 25A; 注入保护气氩气, 气体流量为 130sccm, 注入氮气, 气体流量为 150sccm, 调整真空度为 $3.0 \times 10^{-1}\text{Pa}$, 加载偏压 100V, 占空比为 50%, 沉积 30min, 在足金表面形成咖啡色的 TiAlN 膜, 厚度为 0.3 μm ;

15 (3) 透明膜层

将表面镀有物理气相沉积层的足金放于真空炉中, 采用真空蒸发镀膜的方式在常温下进行镀膜, 其中, 调整真空度为 $2.0 \times 10^{-2}\text{Pa}$, 使炉内环境适合电镀, 注入氩气, 氩气流量为 60sccm, 调整真空度为 $1.5 \times 10^{-1}\text{Pa}$, 辉光清洗 180s, 注入氧气, 氧气流量为 80sccm, 调整真空度为 $4.0 \times 10^{-1}\text{Pa}$, 分别启动铝靶 90s, 硅靶 180s, 然后关闭铝靶、硅靶电源,
20 启动蒸发源电源, 硅靶电流为 3A; 在蒸发源电流为 720A 的条件下蒸发 180s; 再在蒸发源电流为 780A 的条件下蒸发 180s; 然后在蒸发源电流为 850A 的条件下蒸发 420s; 形成厚度为 0.05 μm 的透明膜层。

将制备的贵金属制品记为 S1 (结构如图 1 所示), 并对其进行性能测试, 结果如表 1 所示。

25

实施例 2

本实施例在于采用本发明的方法制备灰黑色的镀 CrN 膜的足金制品。

(1) 前处理

选择贵金属基体 1: 选择足金作为贵金属基体 1, 其表面粗糙度为 0.05 μm ;

30 清洗: 将该足金在 30kHz 的条件下使用蒸馏水超声清洗 5min, 清洁后的足金在 150 $^{\circ}\text{C}$

下烘干 30min，之后采用无尘布蘸 98 重量%的酒精擦拭清洁表面；

炉内抽真空：将烘干后的足金放于真空炉中，调整真空度为 3×10^{-3} Pa，将炉内温度调节至 200℃；

(2) 物理气相沉积层

5 辉光清洗：在氩气流量为 300sccm，加载偏压为 400V，占空比为 50%，时间为 400s 的条件下进行辉光清洗；

然后，启动高纯中频铬弧靶，靶材电流为 100A；注入氮气，所体流量为 230sccm，调整真空度为 3×10^{-1} Pa，加载偏压 100V，占空比为 50%，沉积 5min，在足金表面形成灰黑色的 CrN 膜，厚度为 0.15μm；

10 (3) 透明膜层

将表面镀有物理气相沉积层的足金放于真空炉中，采用真空蒸发镀膜的方式镀膜，形成厚度为 0.001μm 的透明膜层。

将制备的贵金属制品记为 S2，并对其进行性能测试，结果如表 1 所示。

15 实施例 3

本实施例在于采用本发明的方法制备黑色的镀 DLC 膜的足金制品。

(1) 前处理

选择贵金属基体 1：选择足金作为贵金属基体 1，其表面粗糙度为 0.2μm；

清洗：将该足金在 25kHz 的条件下使用蒸馏水超声清洗 10min，清洁后的足金在
20 150℃下烘干 30min，之后采用无尘布蘸 98 重量%的酒精擦拭清洁表面；

炉内抽真空：将烘干后的足金放于真空炉中，调整真空度为 3×10^{-3} Pa，以保证炉内真空环境干净，使炉内环境适合电镀；

(2) 物理气相沉积层

辉光清洗：在氩气流量为 300sccm，加载偏压为 400V，占空比为 50%，时间为 400s
25 的条件下进行辉光清洗；

然后，将炉内温度调节至 200℃，启动铬靶柱靶，靶材电流为 20A，注入保护气氩气，气体流量为 130sccm，注入乙炔气体，气体流量为 200sccm，加载偏压 50V，占空比为 50%，沉积 50min，在足金表面形成黑色的膜层，厚度为 0.5μm。然后关掉铬靶柱靶电源，注入乙炔气体，气体流量为 200sccm，加载偏压 1000V，占空比为 80%，沉积
30 5h，在足金表面形成 DLC 膜，厚度为 0.1μm。

(3) 透明膜层

将表面镀有物理气相沉积层的足金放于真空炉中，采用真空蒸发镀膜的方式镀膜，形成厚度为 0.01 μm 的透明膜层。

将制备的贵金属制品记为 S3，并对其进行性能测试，结果如表 1 所示。

5

实施例 4

本实施例在于采用本发明的方法制备金黄色的镀 TiN 膜的足金制品。

(1) 前处理

选择贵金属基体 1：选择足金作为贵金属基体 1，其表面粗糙度为 0.03 μm ；

10 清洗：将该足金在 25kHz 的条件下使用蒸馏水超声清洗 10min，清洁后的足金在 150℃下烘干 30min，之后采用无尘布蘸 98 重量%的酒精擦拭清洁表面；

炉内抽真空：将烘干后的足金放于真空炉中，调整真空度为 $3 \times 10^{-3} \text{Pa}$ ，以保证炉内真空环境干净，使炉内环境适合电镀；

(2) 物理气相沉积层

15 辉光清洗：在氩气流量为 300sccm，加载偏压为 400V，占空比为 50%，时间为 400s 的条件下进行辉光清洗；

然后，启动 Ti 柱靶，靶材电流为 20A。注入保护气氩气，气体流量为 130sccm，注入氮气，气体流量为 200sccm，调整真空度为 $5 \times 10^{-1} \text{Pa}$ 。加载偏压 100V，占空比 50%，沉积 30min，在足金表面形成金黄色的 TiN 膜，厚度为 0.2 μm 。

20 (3) 透明膜层

将表面镀有物理气相沉积层的足金放于真空炉中，采用真空蒸发镀膜的方式镀膜，形成厚度为 0.01 μm 的透明膜层。

将制备的贵金属制品记为 S4，并对其进行性能测试，结果如表 1 所示。

25 实施例 5

本实施例在于采用本发明的方法制备咖啡色的镀 TiAlN 膜的 18k 金贵金属制品。

按照与实施例 1 相同的方法在足金的表面镀层，所不同之处在于：将足金替换为 18k 金。

将制备的贵金属制品记为 S5，并对其进行性能测试，结果如表 1 所示。

30

实施例 6

本实施例在于采用本发明的方法制备玫瑰金偏红的足金贵金属制品。

(1) 前处理

选择贵金属基体 1: 选择足金作为贵金属基体 1, 其表面粗糙度为 $0.02\mu\text{m}$;

- 5 清洗: 将该足金在 25kHz 的条件下使用蒸馏水超声清洗 10min , 清洁后的足金在 150°C 下烘干 30min , 之后采用无尘布蘸 98 重量%的酒精擦拭清洁表面;

炉内抽真空: 将烘干后的足金放于真空炉中, 调整真空度为 $3 \times 10^{-3}\text{Pa}$, 以保证炉内真空环境干净, 使炉内环境适合电镀;

(2) 物理气相沉积层

- 10 辉光清洗: 在氩气流量为 300sccm , 加载偏压为 400V , 占空比为 50%, 时间为 400s 的条件下进行辉光清洗;

然后, 将炉内温度调节至 200°C , 启动金铜靶柱靶, 金/铜原子比为 75:25, 靶材电流为 3A 。注入保护气氩气, 气体流量为 130sccm , 调整真空度为 $3 \times 10^{-1}\text{Pa}$ 。加载偏压 100V , 占空比为 50%, 沉积 20min , 在足金表面形成玫瑰金偏红色的膜层, 厚度为 $0.1\mu\text{m}$ 。

- 15 (3) 透明膜层

将表面镀有物理气相沉积层的足金放于真空炉中, 采用真空蒸发镀膜的方式镀膜, 形成厚度为 $0.01\mu\text{m}$ 的透明膜层。

将制备的贵金属制品记为 S6, 并对其进行性能测试, 结果如表 1 所示。

20 实施例 7

本实施例在于采用本发明的方法制备玫瑰金偏紫的足金贵金属制品。

- 按照与实施例 6 相同的方法在足金的表面镀层, 所不同之处在于: 步骤 (2) 中, 启动 TiAl 柱靶, 其中 Ti/Al 原子比为 7:3, 靶材电流为 20A 。注入保护气氩气, 气体流量为 130sccm , 注入氮气, 气体流量为 200sccm , 调整真空度为 $5.0 \times 10^{-1}\text{Pa}$, 加载偏压 100V ,
25 占空比为 50%, 沉积 30min , 在足金表面形成玫瑰金偏紫色的膜层, 厚度为 $0.3\mu\text{m}$ 。

将制备的贵金属制品记为 S7, 并对其进行性能测试, 结果如表 1 所示。

实施例 8

本实施例在于采用本发明的方法制备玫瑰金偏黄的足金贵金属制品。

- 30 按照与实施例 6 相同的方法在足金的表面镀层, 所不同之处在于: 步骤 (2) 中,

启动 TiAl 柱靶, 其中 Ti/Al 原子比为 8:2, 靶材电流为 20A。注入保护气氩气, 气体流量为 130sccm, 调整真空度为 5.0×10^{-1} Pa, 注入氮气, 气体流量为 100sccm, 加载偏压 100V, 占空比 50%, 沉积 30min, 在足金表面形成玫瑰金偏黄色的膜, 厚度为 0.3 μ m。

将制备的贵金属制品记为 S8, 并对其进行性能测试, 结果如表 1 所示。

5

实施例 9

按照与实施例 1 相同的方法在足金的表面镀层, 所不同之处在于: 步骤 (2) 中, 没有形成物理气相沉积层, 而是形成水镀层, 其中, 形成所述水镀层的条件包括: 先上挂, 将经步骤 (1) 的产品表面进行清洁, 然后采用水镀材质为金铜, 且金和铜的含量的重量比为 75: 25, 水镀材质为金铜, 且金和铜的含量的比为 75: 25, 水镀电流为 0.8A, 温度为 70 $^{\circ}$ C, 水镀时间为 2min。

将制备的贵金属制品记为 S9, 并对其进行性能测试, 结果如表 1 所示。

实施例 10

本实施例在于采用本发明的方法制备紫色的足金贵金属制品。

按照与实施例 6 相同的方法在足金的表面镀层, 所不同之处在于: 步骤 (2) 中, 将炉内温度调节至 200 $^{\circ}$ C, 启动 Ti 靶弧靶, 靶材电流为 100A, 注入保护气氩气, 气体流量为 130sccm, 调整真空度为 2.0×10^{-1} Pa, 注入氧气, 气体流量为 100sccm, 加载偏压 100V, 占空比 50%, 沉积 3min, 在足金表面形成厚度为 0.1 μ m 的膜。

将制备的贵金属制品记为 S10, 并对其进行性能测试, 结果如表 1 所示。

20

实施例 11

本实施例在于采用本发明的方法制备紫罗兰色的足金贵金属制品。

按照与实施例 6 相同的方法在足金的表面镀层, 所不同之处在于: 步骤 (2) 中, 将炉内温度调节至 260 $^{\circ}$ C, 启动 TiAl 靶弧靶, 其中 Ti/Al 原子比为 7:3, 靶材电流为 90A, 注入氮气, 气体流量为 240sccm, 调整真空度为 6.0×10^{-1} Pa, 加载偏压 120V, 占空比 40%, 沉积 20min, 在足金表面形成厚度为 0.3 μ m 的膜。

将制备的贵金属制品记为 S11, 并对其进行性能测试, 结果如表 1 所示。

25

实施例 12

30

本实施例在于采用本发明的方法制备香槟金色的足金贵金属制品。

按照与实施例 6 相同的方法在足金的表面镀层，所不同之处在于：步骤（2）中，将炉内温度调节至 200℃，启动 Ti 靶弧靶，靶材电流为 80A，注入保护气氩气，气体流量为 130sccm，调整真空度为 $3.0 \times 10^{-1} \text{Pa}$ ，注入氮气，气体流量为 100sccm，加载偏压 80V，占空比 60%，沉积 5min，在足金表面形成厚度为 0.1μm 的膜。

将制备的贵金属制品记为 S12，并对其进行性能测试，结果如表 1 所示。

实施例 13

本实施例在于采用本发明的方法制备幻彩色的足金贵金属制品。

按照与实施例 6 相同的方法在足金的表面镀层，所不同之处在于：步骤（2）中，将炉内温度调节至 150℃，启动 Ti 靶弧靶，靶材电流为 100A，注入保护气氩气，气体流量为 130sccm，调整真空度 $3.0 \times 10^{-1} \text{Pa}$ ，注入氧气，气体流量为 100sccm，加载偏压 100V，占空比 50%，沉积 10min，在足金表面形成厚度为 0.2 μ m 的膜。

将制备的贵金属制品记为 S13，并对其进行性能测试，结果如表 1 所示。

实施例 14

按照与实施例 1 相同的方法在足金的表面镀层，所不同之处在于：足金的表面粗糙度为 0.008μm。

将制备的贵金属制品记为 S14，并对其进行性能测试，结果如表 1 所示。

实施例 15

按照与实施例 1 相同的方法在足金的表面镀层，所不同之处在于：足金的表面粗糙度为 1μm。

将制备的贵金属制品记为 S15，并对其进行性能测试，结果如表 1 所示。

实施例 16

按照与实施例 1 相同的方法在足金的表面镀层，所不同之处在于：足金在 5kHz 的条件下超声清洗 10min。

将制备的贵金属制品记为 S16，并对其进行性能测试，结果如表 1 所示。

实施例 17

按照与实施例 1 相同的方法在足金的表面镀层，所不同之处在于：足金在 50kHz 的条件下超声清洗 10min。

将制备的贵金属制品记为 S17，并对其进行性能测试，结果如表 1 所示。

5

实施例 18

按照与实施例 1 相同的方法在足金的表面镀层，所不同之处在于：不对清洗后的足金进行烘干处理。

将制备的贵金属制品记为 S18，并对其进行性能测试，结果如表 1 所示。

10

实施例 19

按照与实施例 9 相同的方法在足金的表面镀层，所不同之处在于：形成的沉积层的厚度为 5nm，水镀层的厚度为 0.01 μ m，透明膜层的厚度为 0.15 μ m。

将制备的贵金属制品记为 S19，并对其进行性能测试，结果如表 1 所示。

15

实施例 20

按照与实施例 1 相同的方法在足金的表面镀层，所不同之处在于：在步骤（3）中，形成厚度为 0.001 μ m 的氟化物透明膜层。

将制备的贵金属制品记为 S20，并对其进行性能测试，结果如表 1 所示。

20

实施例 21

按照与实施例 1 相同的方法在足金的表面镀层，所不同之处在于：步骤（2）中，Ti/Al 原子比为 6:4，靶材电流为 10A；注入保护气氩气，气体流量为 600sccm，注入氮气，气体流量为 600sccm，调整真空度为 3.5×10^{-1} Pa，加载偏压 200V，占空比为 90%。

25

将制备的贵金属制品记为 S21，并对其进行性能测试，结果如表 1 所示。

实施例 22

按照与实施例 9 相同的方法在足金的表面镀层，所不同之处在于：形成所述水镀层的条件包括：水镀电流为 1.0A，温度为 90℃，水镀时间为 6min。

30

将制备的贵金属制品记为 S22，并对其进行性能测试，结果如表 1 所示。

实施例 23

按照与实施例 1 相同的方法在足金的表面镀层，所不同之处在于：步骤（3）中在蒸发源电流为 600A 的条件下蒸发 200s；再在蒸发源电流为 700A 的条件下蒸发 200s；

5 然后在蒸发源电流为 750A 的条件下蒸发 300s。

将制备的贵金属制品记为 S23，并对其进行性能测试，结果如表 1 所示。

实施例 24

按照与实施例 1 相同的方法在足金的表面镀层，所不同之处在于：步骤（2）中，
10 没有形成物理气相沉积层，而是形成电泳层，其中，形成所述电泳层的条件包括：直流电压为 150V，电泳涂布 5min。

将制备的贵金属制品记为 S24，并对其进行性能测试，结果如表 1 所示。

实施例 25

15 按照与实施例 1 相同的方法在足金的表面镀层，所不同之处在于：步骤（2）中，没有形成物理气相沉积层，而是形成水镀层，其中，形成所述水镀层的条件包括：采用水镀工艺在水镀电流为 0.8A，温度为 70℃，水镀时间为 2min，形成厚度为 1.0μm 的水镀层；

将制备的贵金属制品记为 S25，并对其进行性能测试，结果如表 1 所示。

20

对比例 1

按照与实施例 1 相同的方法在足金的表面镀层，所不同之处在于：步骤（2）中，对足金进行镀铜处理，含铜电镀液的 pH 为 0.1，电镀温度为 25℃，阴极电流密度为 4A/dm²，电镀 1h，在足金表面形成厚度为 800 微米的铜层。

25 将制备的贵金属制品记为 DS1，并对其进行性能测试，结果如表 1 所示。

对比例 2

按照与实施例 1 相同的方法在足金的表面镀层，所不同之处在于：将铝合金作为基体。将制备的贵金属制品记为 DS2，并对其进行性能测试，结果如表 1 所示。

30

表 1

序号	光泽度 (Gu)	耐磨性 (N)
S1	897	21
S2	915	21.8
S3	886	19.4
S4	865	21.9
S5	860	25.7
S6	923	25.4
S7	909	24.9
S8	905	21.2
S9	870	23.8
S10	875	24.3
S11	872	26.4
S12	880	23.7
S13	885	23.6
S14	850	21.1
S15	763	20.9
S16	798	20.8
S17	785	20.4
S18	836	20.8
S19	840	18.9
S20	861	20.1
S21	850	19.5
S22	845	19.6
S23	857	19.9
S24	865	19.2
S25	900	19.3
DS1	833	17.8
DS2	806	18.2

通过表 1 的结果可以看出，采用以上方法制得的贵金属制品表面所形成的膜层较薄，可呈现不同的色彩。通过上述技术方案，预先对贵金属基体做表面处理，改善贵金属基体表面的粗糙度，然后，采用 PVD 在贵金属基体表面镀膜形成物理气相沉积层，可形成色彩丰富的膜层，改善贵金属基体单一的金色，该颜色的改变不会影响贵金属基体的成色；或者采用水镀工艺在所述贵金属基体上形成水镀层，增加膜层的光亮度；或者采用电泳工艺在贵金属基体上形成电泳层，以增加贵金属制品的厚度；以及再采用 PVD 在物理气相沉积层上，或者在水镀层上，或者在电泳层上沉积透明膜层，能够使所形成的膜层更加稳定，增强耐磨性，且能够使形成的色彩更持久不褪色。

10 实施例 26-50 和对比例 3-4

分别按照实施例 1-25 和对比例 1-2 的方法制备贵金属制品，不同的是，分别使用银（含银量为 92.5 重量%）代替贵金属金，性能测试结果见表 2。

表 2

序号	光泽度（Gu）	耐磨性（N）
S26	893	21
S27	915	21.8
S28	886	19.4
S29	865	21.9
S30	860	25.7
S31	923	25.4
S32	909	24.9
S33	905	21.2
S34	870	23.8
S35	875	24.3
S36	872	26.4
S37	880	23.7
S38	885	23.6
S39	850	21.1
S40	763	20.9

S41	798	20.8
S42	785	20.4
S43	836	20.8
S44	840	18.9
S45	861	20.1
S46	850	19.5
S47	845	19.6
S48	857	19.9
S49	865	19.2
S50	900	19.3
DS3	833	17.8
DS4	806	18.2

通过表 2 的结果可以看出，采用以上方法制得的贵金属制品表面所形成的膜层较薄，可呈现不同的色彩。通过上述技术方案，预先对贵金属基体做表面处理，改善贵金属基体表面的粗糙度，然后，采用 PVD 在贵金属基体表面镀膜形成物理气相沉积层，可形成色彩丰富的膜层，改善贵金属基体单一的银色，该颜色的改变不会影响贵金属基体的成色；或者采用水镀工艺在所述贵金属基体上形成水镀层，增加膜层的光亮度；或者采用电泳工艺在贵金属基体上形成电泳层，以增加贵金属制品的厚度；以及再采用 PVD 在物理气相沉积层上，或者在水镀层上，或者在电泳层上沉积透明膜层，能够使所形成的膜层更加稳定，增加耐磨性，且能够使形成的色彩更持久不褪色。

10

以上详细描述了本发明的优选实施方式，但是，本发明并不限于此。在本发明的技术构思范围内，可以对本发明的技术方案进行多种简单变型，包括各个技术特征以任何其它的合适方式进行组合，这些简单变型和组合同样应当视为本发明所公开的内容，均属于本发明的保护范围。

15