

表面带有镀层的贵金属制品及其制备方法

技术领域

5 本发明涉及黄金表面镀层领域，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

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。目前黄金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，
10 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。

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
15 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。

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
20 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黄金表面做镀层不稳定的问题，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，且可呈现不同的颜色。

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，该贵金属制品包括：
30 贵金属基体和附着在贵金属基体表面的物理气相沉积层，所述贵金属为黄金或者银。

本发明第二方面提供了一种贵金属制品的制备方法，该方法包括：采用物理气相沉积在贵金属基体表面附着物理气相沉积层。

采用物理气相沉积的方法在贵金属基体表面镀膜，可形成色彩丰富的膜层，改善贵金属基体单一的色彩，该颜色的改变不会影响贵金属基体的成色。根据本发明的优选实施方式，贵金属基体的表面粗糙度在 0.001 μm -50 μm 之间，经过清洗之后，在 100-150 $^{\circ}\text{C}$ 烘干，采用物理气相沉积更容易在贵金属基体表面镀膜，且所形成的膜层更加稳定，耐磨性更佳。

附图说明

图 1 是实施例 1 中贵金属制品的结构示意图；
图 2 是实施例 13 中贵金属制品的结构示意图；
图 3 是实施例 12 中贵金属制品的结构示意图。

附图标记说明

1、贵金属基体	2、物理气相沉积层
3、水镀层	4、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一种贵金属制品，该贵金属制品包括：贵金属基体 1 和附着在贵金属基体 1 表面的物理气相沉积层 2，所述贵金属为黄金或者银。

优选地，贵金属基体 1 中黄金的含量为 33-99.99 重量%，更优选为 75-99.99 重量%（或 99-99.99 重量%）。银的含量优选为 92.5-99 重量%。

贵金属基体 1 如果是黄金，则可以是 K 金，也可以是足金。所谓 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，所谓足金是指贵金属基体 1 中，金的含量不少于 99 重量%。贵金属基体 1 如果是银，则可以是千足银、足银或者 925 纯银。

采用物理气相沉积的方式在贵金属基体 1 表面附着物理气相沉积层 2，物理气相沉

积层 2 附着在贵金属基体 1 上所形成的膜层稳定、耐磨，且不易褪色。

优选地，物理气相沉积层 2 的厚度为 10nm-50 μ m，优选为 0.04 μ m -2 μ m。

在该厚度范围内，物理气相沉积层 2 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 2 不会影响贵金属基体 1 本身的成色。

5 根据本发明，物理气相沉积层 2 可以是单一的镀层，也可以是多层镀层。例如，可以采用物理气相沉积在贵金属基体 1 的表面整体沉积同一种单一的镀层，具体地，物理气相沉积层 2 的材质可以是常见的具有颜色的金属、合金、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、金属硼化物或类金刚石镀膜，例如：Ni、Ti、Zn、Cr、Mg、Nb、Sn、Al、In、Fe、Zr、Si、Cu、Ta、Ge、Ag、Co、Au、Gd、La、
10 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、金铜合金或者 DLC，优选为金铜合金。

若贵金属基体 1 的表面的镀层为 CrN 时，贵金属制品显色为灰黑色；若贵金属基体 1 表面的镀层为 TiN 时，贵金属制品显色为香槟金色；若贵金属基体 1 表面的镀层为
15 TiAlN 时，贵金属制品显色为咖啡色；若贵金属基体 1 表面的镀层为 DLC 时，贵金属制品显色为黑色。

另外，本发明中，也可以采用物理气相沉积的方法在贵金属基体 1 的表面沉积多层镀层，并最终形成多彩的颜色。例如，可以通过遮蔽的方法，将不需要染色的地方遮住，再对贵金属基体 1 的表面做物理气相沉积层 2，最终制得贵金属制品的表面呈现不
20 同的图案。

也可以预先在贵金属基体 1 的表面做多个镀层，再通过数控机床或者人工打磨抛光的方法，将贵金属基体 1 上沉积的部分颜色去掉，最终贵金属制品的表面也可以形成不同色彩的图案。

根据本发明，所述贵金属基体 1 的表面粗糙度可以为 0.001 μ m-50 μ m，优选
25 0.005 μ m-0.2 μ m。

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。若贵金属基体 1 原料本身满足表面粗糙度为 0.001 μ m-50 μ m，直接进行后续步骤即可。若贵金属基体 1 原料不满足表面粗糙度为 0.001 μ m-50 μ m，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即可。
30

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。

在本发明中, 所述黄金制品 1 的光泽度可以为 700-900Gu。在本发明中, Gu 是英文光泽单位的意思, 1 光泽单位=1Gu。测试光泽度时, 用光泽度测试仪以 60°几何条件测定贵金属制品的镜面光泽度。

根据本发明, 所述物理气相沉积层 2 的含金量可以在 0.1 重量%以下或者在 33 重量%以上, 优选地, 所述物理气相沉积层 2 的含金量在 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 2 的含金量在 0.001-0.008 重量%之间或者在 75-85 重量%之间。

本发明第二方面提供一种贵金属制品的制备方法, 该方法包括: 采用物理气相沉积在贵金属基体 1 表面附着物理气相沉积层 2。

根据本发明, 物理气相沉积的条件使得物理气相沉积层 2 的厚度为 10nm-50 μ m (如 10nm、20nm、30nm、50nm、80nm、0.1 μ m、0.15 μ m、0.2 μ m、0.25 μ m、0.3 μ m、0.5 μ m、0.8 μ m、1 μ m、2 μ m、10 μ m、30 μ m、50 μ m 或前述数值之间的任意值), 优选为 0.04 μ m -2 μ m。

物理气相沉积的方式没有特别的要求, 可以为真空蒸发镀膜、真空溅射镀膜或真空离子镀膜, 优选为真空离子镀膜。

若采用真空蒸发镀膜, 利用真空蒸发系统, 贵金属基体 1 和待镀金属均放于真空蒸发系统中, 贵金属基体 1 在真空度为 $5-7 \times 10^{-3}$ Pa 的条件下加热, 待镀材料放在蒸发舟中。待镀材料可以选择用于显色的金属材料 (例如铝), 调节蒸发电压加热蒸发舟, 达到待镀材料的气化温度, 例如 800-1500°C, 实现在贵金属基体 1 表面镀膜, 之后在惰性气体 (例如氩气) 保护下退火。

若采用真空溅射镀膜, 贵金属基体 1 在真空度为 1×10^{-2} Pa- 7×10^{-3} Pa 的条件下加热 100-250°C, 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 1 表面镀膜, 溅射电压选择 300-700V, 待镀金属在贵金属基体 1 表面形成薄膜。

本发明中, 真空离子镀膜的步骤包括: 贵金属基体 1 在真空条件下放置, 之后对贵金属基体 1 进行加热, 启动金属靶, 并注入气体, 加载偏压, 在贵金属基体 1 的表面进行镀膜。

其中, 贵金属基体 1 在真空条件下放置时, 真空度为 1×10^{-2} Pa 至 7×10^{-3} Pa。

注入气体后，真空度为 $1 \times 10^{-2} \text{Pa}$ 至 $9.5 \times 10^{-1} \text{Pa}$ 。

温度会影响镀层和贵金属基体的结合力和颜色，特别是在生产玫瑰金镀层时，一般炉内加热温度为 $100-250^{\circ}\text{C}$ ，优选 200°C 。

镀膜时间为 $2-2000 \text{min}$ ，本发明中，沉积时间根据靶材和所镀镀层有关，靶材分弧靶、柱靶、平靶，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 $20-30 \text{min}$ ，另外，幻彩镀膜时间 10min 左右，紫色镀膜时间最短，为 $2-3 \text{min}$ ，所以镀层紫色色差大，颜色不稳定。

所述金属靶所采用的材质选自镍、锌、镁、锡、铁、铬、硅、铜、钛、锆、钼、钨、铝、铌、钽、钽、锆、银、金、钴、钼、钨、铋、铟、钨、金铜合金、不锈钢及其合金或者氧化物、氮化物、碳化物、氟化物、硫化物、硼化物中的至少一种，优选为金铜合金。在金铜合金中，金和铜的原子比为 $(75-85) : (15-25)$ ，优选为 $85:15$ 或者 $75:25$ 。

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；其中，氩气作为保护气体，用于调节真空度，所述保护气体的气体流量可以为 $20-200 \text{sccm}$ ，优选 $20-150 \text{sccm}$ ；氮气、乙炔、甲烷或氧气作为工作气体，可以和金属结合形成镀膜，用于调节镀层的颜色，所述工作气体的气体流量为 $50-500 \text{sccm}$ 。

其中，加载偏压为 $10-150 \text{V}$ ，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。本发明中，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。

金属靶的靶材电流为：柱靶 $3-120 \text{A}$ ，优选 $20-120 \text{A}$ ，弧靶 $50-200 \text{A}$ 。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。

沉积时间与靶材形状、所镀膜层相关，具体在实施例中进行阐述。

金属靶和保护气体可以根据最终贵金属制品所显示的颜色进行选择，其可以是单一金属，例如，所选择的金属靶为钛靶，保护气体为氩气、工作气体为氮气，气体流速为 $100-350 \text{sccm}$ ，最终贵金属制品显色为金黄色。也可以是多种金属的混合，例如，所选择的金属靶为钛铝靶，保护气体为氩气、工作气体为氮气、气体流速为 $100-350 \text{sccm}$ ，

最终贵金属制品的显色为咖啡色。具体在实施例中进行阐述。

根据本发明，可以在物理气相沉积之前进行辉光清洗，所述辉光清洗的条件包括：保护气体的气体流量为 100-320sccm，优选 280-320sccm，加载偏压为 380-1000V，优选 380-420V，占空比为 10-80%，优选 48-52%；时间为 160-720s，优选 160-200s。

- 5 本发明中，所述方法还可以包括对贵金属基体 1 的表面进行表面处理的步骤，以使贵金属基体 1 的表面粗糙度为 0.001 μ m-50 μ m。

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 μ m-50 μ m 的条件即可。贵金属基体 1 的表面粗糙度为 0.001 μ m-50 μ m（如 0.02 μ m、0.05 μ m、0.2 μ m、0.3 μ m、1 μ m 或
10 前述数值之间的任意值），优选 0.005 μ m-0.2 μ m。

优选地，所述方法还包括对表面处理后的贵金属基体 1 进行清洗，清洗的方式为：将贵金属基体 1 在 20-30kHz 的条件下超声洗涤 1-15min，和/或采用 95-98 重量%的酒精清洁贵金属基体的表面。

- 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，可以选择不同的
15 清洗方式。通常情况下，清洗的方式可以有两种。

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 的表面清洗干净，无氧化层，无需超声波清洗，可直接采
20 用 95-98 重量%的酒精擦拭贵金属基体 1 的表面即可。

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。

- 贵金属基体 1 在以上条件下进行超声处理和/或酒精洗涤，可进一步提高物理气相沉积层 2 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
25 度为 10nm-50 μ m 的膜层，所形成的膜层更稳定。

优选地，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 $^{\circ}$ C，烘干时间为 5-30min。

对贵金属基体烘干的方法没有特别的限制，只要能够保证温度维持在 100-150 $^{\circ}$ C 之间即可，例如可以采用烘箱。

- 30 此外，为了提高物理气相沉积层 2 的耐磨性和光亮度，还可以在物理气相沉积层

的表面做水镀层 3 和/或透明膜层 4，也即本发明的贵金属制品包括：贵金属基体 1 和依次附着在贵金属基体 1 表面的物理气相沉积层 2 和水镀层 3（如图 2 所示），或者，本发明的贵金属制品包括：贵金属基体 1 和依次附着在贵金属基体 1 表面的物理气相沉积层 2、水镀层 3 和透明膜层 4（如图 3 所示），或者，本发明的贵金属制品包括：贵金属基体 1 和依次附着在贵金属基体 1 表面的物理气相沉积层 2 和透明膜层 4。

所述水镀层 3 的厚度为 0.05-50 μm ，优选 0.1-1.5 μm ，在本发明中，将所述水镀层 3 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 3 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为（75-85）：（15-25），优选 85：15 或者 75：25。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 3G 牌镀金液，其中三氯化金含量 20-25g/L，焦磷酸钾 40-50g/L，柠檬酸盐 60-80g/L，添加剂 0.2-0.5g/L，含金量为 24K。水镀电流为 0.5-0.9A，优选为 0.7-0.8A；温度为 50-80 $^{\circ}\text{C}$ ，优选为 65-75 $^{\circ}\text{C}$ ；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 3 的厚度。

所述透明膜层 4 的厚度为 0.0001-10 μm ，优选 0.0005-0.1 μm ，所述透明膜层 4 的材质可以为氟化物；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 药丸可以购自惠州膜美特电子技术有限公司，型号为 TS-2AB。

透明膜层采用真空蒸发镀膜的方式制得，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。

另外，在常温下进行该真空蒸发镀膜，真空度为 $3 \times 10^{-1} \text{Pa}$ 至 $6 \times 10^{-1} \text{Pa}$ ，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。

在本发明中，将所述透明膜层 4 的材质的厚度和材质上述所限定的范围中，能够使所形成的膜层更加稳定，耐磨性更强，且能够使形成的色彩更持久不褪色。

以下将通过实施例对本发明进行详细描述。

以下实施例中所涉及的检测方法如下所示：

光泽度：采用 LS192 光泽度仪器测试 60 度（角度）时贵金属制品的光泽度。

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。

5

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 膜的足金黄金制品，其结构如图 1 所示。

(1) 前处理

10 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，超声清洗后的足金在 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 $3 \times 10^{-3} \text{Pa}$ ，以保证炉内真空环境干净。

15 (2) 沉积物理气相沉积层 2

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。

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 150 sccm，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 。

20

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 膜的足金黄金制品。

25 (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 ；

清洗：足金在 30kHz 的条件下使用蒸馏水超声清洗 5min，清洗后的足金在 150 $^{\circ}\text{C}$ 下烘干 30min；之后采用 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 $3 \times 10^{-3} \text{Pa}$ ，将炉内温度调节至 200 $^{\circ}\text{C}$ 。

30

(2) 沉积物理气相沉积层 2

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。

启动高纯中频铬弧靶，靶材电流为 100A；注入氮气，气体流量为 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 0.15 μ m。

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 膜的足金黄金制品。

10 (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 0.2 μ m；

清洗：足金在 25kHz 的条件下使用蒸馏水超声清洗 10min，清洗后的足金在 150℃ 下烘干 30min；之后采用 95 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。

15 (2) 沉积物理气相沉积层 2

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。

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 0.5 μ m。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 5h，在足金表面形成 DLC 膜，厚度为 0.1 μ m。

实施例 4

25 本实施例在于采用本发明的方法制备金黄色的镀 TiN 膜的足金黄金制品。

(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 μ m；

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

30 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。

(2) 沉积物理气相沉积层 2

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。

- 5 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 5×10^{-1} 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 μ m。

实施例 5

- 10 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 金黄金制品。
按照与实施例 1 相同的方法在足金的表面镀层，不同之处在于：将足金替换为 18K 金。

实施例 6

- 15 本实施例在于采用本发明的方法制备玫瑰金偏红的足金黄金制品。

(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 μ m；

清洗：将该足金在 20kHz 的条件下使用蒸馏水超声清洗 10min，清洗后的足金在 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；

- 20 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。

(2) 沉积物理气相沉积层 2

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。

- 25 将炉内温度调节至 200℃，启动金铜靶柱靶，金、铜的原子比为 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 3×10^{-1} 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 μ m。

实施例 7

- 30 本实施例在于采用本发明的方法制备玫瑰金偏紫的足金黄金制品。

按照与实施例 6 相同的方法在足金的表面镀层，不同之处在于：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 5.0×10^{-1} Pa，加载偏压 100V，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 μ m。

5

实施例 8

本实施例在于采用本发明的方法制备紫色的足金黄金制品。

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：将炉内温度调节至 200℃，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，
10 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。

实施例 9

本实施例在于采用本发明的方法制备紫罗兰色的足金黄金制品。

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：将炉内温度调节至 260℃，启动 TiAl 靶弧靶，其中 Ti/Al 原子比为 7:3， γ ，靶材电流为 90A，注入
15 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。

20 实施例 10

本实施例在于采用本发明的方法制备香槟金色的足金黄金制品。

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：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 3.0×10^{-1} Pa，注入氮气，气体流量为 100sccm，加载偏压 80V，占空比 60%，
25 沉积 5min，在足金表面形成厚度为 0.1 μ m 的膜。

实施例 11

本实施例在于采用本发明的方法制备幻彩色的足金黄金制品。

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：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，
30

调整真空度为 $3.0 \times 10^{-1} \text{Pa}$, 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 $0.2 \mu\text{m}$ 的膜。

实施例 12

5 本实施例为采用本发明的方法制备足金黄金制品, 其结构如图 3 所示。

按照实施例 1 的方法制备黄金制品, 不同的是, 在物理气相沉积层 2 的表面进一步做水镀层 3 和透明膜层 4。

(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 $0.02 \mu\text{m}$;

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

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。

(2) 沉积物理气相沉积层 2

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, 将炉内温度调节至 200°C , 启动金铜靶柱靶, 金、铜的原子比为 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
20 $0.1 \mu\text{m}$ 。

(3) 水镀层 3

采用水镀工艺在水镀电流为 0.8A, 温度为 70°C , 水镀时间为 2min 的条件下形成厚度为 $0.2 \mu\text{m}$ 的水镀层;

(4) 透明膜层 4

25 将表面镀有物理气相沉积层 2 和水镀层 3 的足金放于真空炉中, 采用真空蒸发镀膜的方式镀膜。调整真空度为 $2.0 \times 10^{-2} \text{Pa}$, 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, 启动蒸发源电源, AF 药丸在蒸发源电流为 720A 的条件下蒸发 180s; 再在蒸发源电流为 780A 的条件下蒸发 180s;
30 然后再在蒸发源电流为 850A 的条件下蒸发 420s, 形成厚度为 $0.01 \mu\text{m}$ 的透明膜层 4。

实施例 13

本实施例在于采用本发明的方法制备足金黄金制品，其结构如图 2 所示。

按照实施例 12 的方法制备黄金制品，不同的是，在物理气相沉积层 2 的表面只做
5 水镀层 3。

采用水镀工艺在水镀电流为 0.8A，温度为 70℃，水镀时间为 2min 的条件下形成
厚度为 0.2μm 的水镀层 3。

实施例 14

10 本实施例在于采用本发明的方法制备足金黄金制品。

按照实施例 1 的方法制备黄金制品，不同的是，在物理气相沉积层 2 的表面做透
明膜层 4。

将表面镀有物理气相沉积层 2 的足金放于真空炉中，采用真空蒸发镀膜的方式镀
膜，调整真空度为 2.0×10^{-2} Pa，注入氩气，氩气流量为 60sccm，调整真空度为 1.5×10^{-6} Pa；
15 辉光清洗 180s，注入氧气，氧气流量为 80sccm，调整真空度为 4.0×10^{-1} Pa；分别启动铝
靶 90s，硅靶 180s，然后关闭铝靶、硅靶电源，启动蒸发源电源，AF 药丸在蒸发源电
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；然后再在
蒸发源电流为 850A 的条件下蒸发 420s，形成厚度为 0.05μm 的氟化物透明膜层 4。

20 实施例 15

按照实施例 1 的方法制备黄金制品，不同的是，足金的表面粗糙度为 10μm。

实施例 16

按照实施例 1 的方法制备黄金制品，不同的是，足金的表面粗糙度为 1μm。

25

实施例 17

按照实施例 1 的方法制备黄金制品，不同的是，足金在 5kHz 的条件下超声清洗
10min。

30 实施例 18

按照实施例 1 的方法制备黄金制品，不同的是，足金在 50kHz 的条件下超声清洗

10min。

实施例 19

按照实施例 1 的方法制备黄金制品，不同的是，不对清洗后的足金进行烘干处理。

5

对比例 1

按照实施例 1 的方法制备黄金制品，不同的是，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 30μm 的铜层。

10

对比例 2

按照实施例 1 的方法，将铝合金作为基体，对铝合金采用物理气相沉积镀膜，其他步骤同实施例 1。

15 对实施例 1-19、对比例 1-2 制得的贵金属制品进行性能测试，具体测试结果如表 1 所示。

表 1

编号	光泽度/GU	耐磨性/N
实施例 1	853	18.4
实施例 2	851	18.8
实施例 3	842	20.2
实施例 4	821	19.1
实施例 5	816	19.9
实施例 6	879	17.5
实施例 7	865	20.9
实施例 8	820	18.5
实施例 9	816	20.6
实施例 10	812	19.7
实施例 11	854	20.2
实施例 12	943	26.4
实施例 13	895	24.3
实施例 14	917	22

实施例 15	719	19.4
实施例 16	735	18.9
实施例 17	754	17.8
实施例 18	741	16.4
实施例 19	792	16.8
对比例 1	489	13.8
对比例 2	762	15.2

通过表 1 的结果可以看出，本发明中利用 PVD 对黄金制品基体表面镀层所形成的黄金制品，表面光泽度较好，并且所形成的镀层稳定，不容易脱落。采用以上方法制得的黄金制品表面所形成的膜层较薄，可呈现不同的色彩。

5

实施例 20-22

分别按照实施例 1-3 制备贵金属制品，不同的是，贵金属基体为 925 银，具体的性能结果见表 2。

10 表 2

编号	膜颜色	光泽度/GU	耐磨性/N
实施例 20（贵金属基体为银）	咖啡色	855	18.5
实施例 21（贵金属基体为银）	灰黑色	851	18.8
实施例 22（贵金属基体为银）	黑色	840	19.9

由以上数据可知，若采用银作为基体，在上述条件下，可以采用物理气相沉积的方法在银的表面做镀层，制得的贵金属制品可呈现不同的色彩，并且可保持较长时间不褪色。

15

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。