

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C23C 28/00

C23C 30/00

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 99122812. X

[43]公开日 2000年6月28日

[11]公开号 CN 1257941A

[22]申请日 1999.11.30 [21]申请号 99122812. X

[30]优先权

[32]1998.11.30 [33]US[31]09/201,041

[71]申请人 印地安纳马斯科公司

地址 美国印地安纳

[72]发明人 帕特里克·B·约特

威廉·K·格兰特

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事
务所

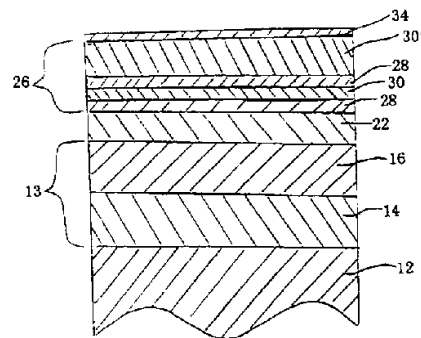
代理人 何腾云

权利要求书 2 页 说明书 10 页 附图页数 1 页

[54]发明名称 镀层制品

[57]摘要

一种具有镀层的制品,至少具有镍镀层,铬镀层,三明治镀层,该三明治镀层由与钛或者钛合金构成的镀层交替叠置的钛混合物或者钛合金混合物构成的镀层而形成,以及锆混合物或者锆合金混合物镀层。



ISSN 1008-4274

权利要求书

1. 一种至少有部分表面镀覆的镀层制品，包含：
至少一个含镍镀层；
含铬镀层；
包含钛或者钛合金镀层；
三明治镀层包括多层，包含与由钛或者钛合金构成的镀层交替叠置的由钛混合物或者钛合金混合物构成镀层；
包含钛混合物或者钛合金混合物的镀层；以及
包含锆混合物或者锆合金混合物的镀层。
2. 根据权利要求1所述的制品，其中，所说的钛混合物是氮化钛，并且所说的钛合金混合物是氮化钛合金。
3. 根据权利要求2所述的制品，其中，所说的钛合金是钛锆合金。
4. 根据权利要求3所述的制品，其中，所说的锆混合物是氮化锆。
5. 根据权利要求3所述的制品，其中，所说的锆合金混合物是该氮化锆合金。
6. 根据权利要求1所述的制品，其中，所说的至少一层包含镍的镀层中含有透明的镍。
7. 一种至少向一部分表面镀覆镀层的制品，包含：
包含半透明镍的镀层；
包含透明镍的镀层；
包含铬的镀层；
包含钛或者钛合金的镀层；
三明治镀层包括多层，包含与由钛或者钛合金构成的镀层交替叠置的由钛混合物或者钛合金混合物构成的镀层；
包含钛混合物或者钛合金混合物的镀层；以及
包含锆混合物或者锆合金混合物的镀层。
8. 根据权利要求7所述的制品，其中，所说的钛混合物是氮化钛。



9. 根据权利要求8所述的制品，其中，所说的钛合金混合物是钛锆合金混合物。

10. 根据权利要求9所述的制品，其中，所说的钛锆合金混合物是氮化钛锆合金。

11. 根据权利要求10所述的制品，其中，所说的锆混合物是氮化锆。

12. 根据权利要求10所述的制品，其中，所说的锆合金混合物是氮化锆合金。

13. 根据权利要求7所述的制品，其中，所说的锆混合物是氮化锆。

14. 根据权利要求7所述的制品，其中，所说的锆合金混合物是氮化锆合金。



说明书

镀层制品

本发明涉及一种装饰和保护镀层。

目前使用的各种黄铜制品例如灯、三角架、水龙头、门钮、门把手、门的锁眼盖以及类似的物品，首先将制品的表面磨光和抛光而使其具有很高的光泽度，然后，向已抛光表面上镀覆有保护作用的有机镀层，例如使用包含有聚丙烯、尿烷、环氧树脂以及类似物质的有机镀层。这一系统的缺点在于：需要进行磨光和抛光的操作，尤其是对于形状复杂的制品，劳动量增大。此外，公知的有机镀层也不能象预期的那样持久耐用，并且容易被磨损。

采用这样一种镀层可以克服这些缺点，该镀层包含：一镍基底镀层和一由不贵的高熔点金属混合物形成的顶部镀层，该混合物例如是氮化锆、氮化钛和氮化锆钛合金构成。然而，已经发现，当在镀层中含有钛例如是氮化钛或者氮化锆钛合金时，在易被锈蚀的环境中，镀层会受到电化腐蚀。这种电化腐蚀实际上使镀层变得无用。但是惊奇地发现，将包含有锆混合物例如氮化锆或者锆合金混合物的镀层镀覆在包含有钛混合物或者钛合金混合物的镀层上，就可以大大地减少或消除电化腐蚀。

本发明涉及一种直接向基底，尤其是金属基底上镀覆保护和装饰镀层的技术。更确切地讲，是直接向基底，尤其是向例如黄铜类的金属基底的至少一部分表面上镀覆由多层叠置的金属层构成的镀层，该金属层包含某一特殊类型的金属或者金属混合物，其中至少一层包含有钛或者钛合金。该镀层具有装饰性，并且具有抗锈蚀、抗磨损和抗化学性。在本发明的一个实施例中，镀覆在抛光的黄铜制品表面上的镀层是金色的，例如是金-黄铜色调的。因此，制品表面上的镀层是模拟的抛光的黄铜制品上的金色。



直接镀覆在基底表面上的第一镀层包含镍。第一镀层可以是单层的，例如是一个单个的镍镀层，或者可以由两个不同的镍镀层构成，例如直接将半透明的镍镀层镀在基底的表面上，然后将透明的镍镀层镀覆在半透明的镍镀层上。在镍镀层上的是包含有铬的镀层。在铬镀层上的是一个三明治夹层，该三明治夹层是由钛或者钛合金镀层与钛混合物或者钛合金混合物镀层交替形成的。

三明治镀层是这样设置的：钛或者钛合金镀层在铬镀层上面，即是底层，钛混合物或者钛合金混合物镀层在上层或者叫外露层。

在三明治镀层的上层的钛混合物或者钛合金混合物镀层是一薄层，该薄层由钛混合物或者钛合金混合物构成。该薄层的作用是减少或者消除电化腐蚀。

附图说明

图1是表示镀覆在基底上的多个镀层的横断面图（未按比例）。

优选实施例

基底12可以是任何的塑料、金属或者金属合金。作为金属或金属合金基底的可以是：铜、钢、黄铜、钨、镍合金和类似的金属。本发明中实施例的基底是黄铜。

利用常用且公知的电镀方法，将镍镀层13镀覆在基底12的表面上。这些方法包括使用常用的电镀槽例如装有电镀液的瓦茨（Watts）电镀槽。一般这样的电镀槽内包含有硫酸镍、氯化镍和溶于水的硼酸。还可以使用所有的氯化物、氨基磺酸盐和氯化硼酸盐电镀液。这些电镀槽可以选择性地使用一些公知的例如均化剂、光亮剂以及类似物质的混合物。为了生产象镜面一样光亮的镍镀层，至少应向电镀液中添加一种I级光亮剂以及至少一种II级光亮剂。I级光亮剂是包含硫的有机混合物。II级光亮剂是不包含硫的有机混合物。当不向电镀槽中添加含有硫的I级光亮剂时，II级光亮剂也能够起到均化镀层的作用，其结果是产生半透明的镍镀层。这些I级的光亮剂包含烷基萘和苯磺酸。苯和萘的二和三磺酸，苯和萘磺酰胺，以及磺胺例如糖精、乙烯基、炳烯基磺酸。II级光亮剂通常是不饱和的有机物质例如乙炔或者乙烯



乙醇、乙氧基和丙氧基乙炔乙醇，香豆素和乙醛。本领域的技术人员容易从市场上得到上述已知的I级和II级光亮剂。这里引入的光亮剂在美国专利US 4, 421, 611中进行了详细描述。

镍镀层13可以由一个单独的镍镀层例如透明的镍镀层构成，或者可以由两个不同的镍镀层例如半透明的镍镀层和透明的镍镀层构成。图中所示的镀层14是由半透明的镍镀层构成，镀层16是由透明的镀层构成。该双重的镍镀层对下面的基底起到增进防锈蚀保护的作用。利用常用的电镀方法，直接将半透明的、硫化自由电镀层14镀覆在基底12的表面上。仍然利用常用的电镀方法，将镀有半透明镍镀层14的基底12置于透明镍的电镀槽中，这样就将透明的镍镀层16镀覆在半透明的镍镀层上。

一般情况下，镍镀层13的厚度范围是大约百万分之100 (0.0001) 英寸，较好的是大约百万分之150 (0.00015) 英寸，最好是大约百万分之3500 (0.0035) 英寸

在实施例中使用的双重镍镀层，半透明镍镀层和透明镍镀层的厚度都能够增进防锈蚀保护作用。一般情况下，半透明镍镀层14的厚度至少是大约百万分之50 (0.00005) 英寸，较好的是至少大约百万分之100 (0.0001) 英寸，最好的是至少大约百万分之150 (0.00015) 英寸。一般来说，镀层厚度的上限是没有限制的，其厚度一般取决于第二个考虑因素例如成本和外观的要求。但是，通常情况下，厚度是大约百万分之1500 (0.0015) 英寸，较好的是百万分之1000 (0.001) 英寸，最好的是应该不超过百万分之750 (0.00075) 英寸。通常透明的镍镀层16的厚度至少是大约百万分之50 (0.00005) 英寸，较好的至少是大约百万分之125 (0.000125) 英寸，最好的至少是大约百万分之250

(0.00025) 英寸。透明镍镀层的厚度上限是没有限制的，其厚度一般由例如成本这一因素来控制。但是，一般情况下，透明镍镀层的厚度大约是百万分之2500 (0.0025) 英寸，较好的是大约2000 (0.002) 英寸，最好的是不超过1500 (0.0015) 英寸。透明镀层16还具有均化镀层、覆盖或填充在基底内不完美部分的作用。



在镍镀层13尤其是在透明镍镀层上面的是由铬构成的镀层22。利用常用和公知的铬电镀技术，将铬镀层22镀覆在镀层13上。这些技术以及相应的各种铬电镀槽公开在1988年7月的金属精整杂志、由Brassard撰写的“装饰电镀—一种渡越方法”的第105-108页；Zaki“铬电镀技术”，PF词典第146-160页；以及美国专利US4, 460, 438、4, 234, 396和4, 093, 522中，本发明引入了所有这些技术。

铬电镀槽是公知的并且可以从市场上购得。一般使用的铬电镀槽包含铬酸或者可以买到的类似物，以及催化剂离子例如硫酸盐或氟化物。催化剂离子可以由硫酸或者硫酸盐和氟硅酸提供。电镀槽的工作温度应该大约在112° -116° F。一般情况下，在铬电镀过程中使用的电流密度是150安培每平方英尺，大约4-9伏。

铬镀层22为三明治镀层26提供牢固的结构，或者减少或者消除镀层的塑性变形。镍镀层13比三明治镀层26相对软一些。因此，冲撞、打击或者按压镀层26，不会穿透相对较硬的该镀层，但是这力会传递到相对较软的下面的镍镀层13，引起这一镀层的塑性变形。因此，在一般情况下，比镍镀层相对较硬的铬镀层22，就可以阻止下面的镍镀层13的的塑性变形。

铬镀层22的厚度，至少是具有使镀层结构完整并减少塑性变形的效果。这一厚度至少在大约百万分之2(0.000002)英寸，较好的是至少在大约百万分之5(0.000005)英寸，最好的是至少在大约百万分之8(0.000008)英寸。一般情况下，厚度的上限是没有限制的，该厚度由第二种考虑因素例如成本而决定。但是，铬镀层的厚度一般应该不超过大约百万分之60(0.00006)英寸，较好的是大约百万分之50(0.00005)英寸，最好的是百万分之40(0.00004)英寸。

三明治镀层26在铬镀层22上面，该三明治镀层包含镀层30和镀层28，由钛或者钛合金构成的镀层30与由钛混合物和钛合金混合物构成的镀层28交替叠置。这一结构在图中进行了说明，其中26表示三明治镀层，28表示一由钛混合物或者钛合金混合物构成的镀层，30表示由钛或者钛合金构成的镀层。



与钛熔合形成钛合金或者钛合金混合物的金属都是不贵的高熔点金属。这些金属包括：锆、钨、钽和钨。一般钛合金包含10-90重量百分比的钛和90-10重量百分比的其它不贵的高熔点金属，最好是20-80重量百分比的钛和80-20重量百分比的其它不贵的高熔点金属。钛混合物或者钛合金混合物包含：氧化物、氮化物、碳化物和碳氮化物。

在一个实施例中，镀层30由氮化钛锆合金构成，镀层28由钛锆合金构成。在该实施例中，氮化钛锆合金镀层具有金黄色调的黄铜色。

三明治镀层26具有的厚度可以产生防擦伤、刮伤和磨损的效果，并且应具有必要的颜色，例如当镀层28包含有氮化钛锆合金时，镀层呈现金色调的黄铜色。一般镀层26的平均厚度是从大约百万分之2（0.000002）英寸到大约百万分之40（0.00004）英寸，较好的是从大约百万分之4（0.000004）英寸到大约百万分之35（0.000035）英寸，最好的是从大约百万分之6（0.000006）英寸到大约百万分之30（0.00003）英寸。

一般情况下，镀层28和30每一个的厚度至少是大约百万分之0.01（0.00000001）英寸，较好的是大约百万分之0.25（0.00000025）英寸，最好的是大约百万分之0.5（0.0000005）英寸。一般镀层28和30的厚度不能大于百万分之15（0.000015）英寸，较好的是不大于百万分之10（0.00001）英寸，最好的是大约百万分之5（0.000005）英寸。

在三明治镀层中底层是镀层28，该镀层由钛或者钛合金构成。底部镀层28设置在铬镀层22的上面。三明治镀层的上面是镀层30'。镀层30'由钛混合物或者钛合金混合物构成。镀层30'是有颜色的镀层，即可以使镀层带有颜色。就氮化钛-锆合金本身来说是具有金黄色调的黄铜色。镀层30'的厚度至少是足以产生必要的颜色例如呈金黄色调的黄铜色的效果。一般情况下，镀层30'的厚度大约与三明治镀层的其它部分的厚度相等。通常镀层30'的厚度至少是大约百万分之2英寸，最好是至少大约百万分之5英寸。通常镀层30'的厚度是大约百万分之50英寸，最好是不超过百万分之30英寸。



形成三明治镀层26的方法,是采用公知和传统的汽相淀积技术,例如物理的汽相淀积或者化学的汽相淀积技术。物理的汽相淀积方法包含溅镀和阴极电弧汽化。在本发明中,溅镀和阴极电弧汽化方法用于镀覆镀层30,该镀层是钛合金或者钛,随后是利用活性溅镀或者活性阴极电弧汽化的方法镀覆镀层28,该镀层包含钛合金混合物例如氮化钛锆或者钛混合物例如氮化钛。

形成三明治镀层26的钛混合物和钛合金混合物是氮化物,在汽相淀积例如活性溅镀或者活性阴极电弧汽化的过程中,氮气的流量是在零(没有引入氮气或者减小的数值)到所希望的氮气流量值之间变化(脉动)的,从而形成由钛镀层30或者氮化钛合金镀层28交替叠置的三明治镀层26。

在三明治镀层26内的钛或者钛合金镀层30与钛或者钛合金混合物镀层28交替叠置的层数,应该是足以减少或者消除爆裂现象的层数。该层数一般至少是4层,较好的是6层,最好是8层。通常在三明治镀层26中,含高熔点金属的镀层30和含高熔点金属混合物的镀层28交替叠置的层数应不超过50,较好的是40,最好是30。

三明治镀层26减少或者消除镀层受压爆裂的现象,并且增强镀层的抗化学性。

在镀层30'上的是镀层34。镀层34由锆混合物或者该合金混合物构成。锆混合物或者锆合金混合物是氧化物、氮化物、碳化物和碳氮化物。与锆熔合形成锆合金混合物的金属,是除了钛以外的不贵的高熔点金属混合物。锆合金是包含大约30-90重量百分比的锆,其余的是除去钛以外的不贵的高熔点金属;较好的是锆合金包含大约40-90重量百分比的锆,其余的是除去钛以外的不贵的高熔点金属,最好的是锆合金包含大约50-90重量百分比的锆,其余的是除去钛以外的不贵的高熔点金属。

当镀层30是氮化锆-钛合金时,镀层34例如可以是氮化锆。

镀层34非常薄。其薄的程度足以使该镀层透光,即是半透明或者透明的,以便能够看到镀层30'的颜色。但是,该镀层的厚度又应该



足以大大减少或者消除电化腐蚀。通常镀层34的厚度从大约百万分之0.07到大约百万分之0.7英寸，最好是从大约百万分之0.2到大约百万分之0.3英寸。

可以采用公知和传统的汽相淀积方法镀覆镀层34，该方法包含物理的汽相淀积和化学的汽相淀积，例如活性溅镀或者活性阴极电弧汽化蒸镀。

在本申请中引入的溅镀技术和设备公开在1991年由Vossen和W. Kern在高等院校出版物上发表的“薄膜工艺II”；1995年R. Boxman等在Noyes出版物上发表的“真空电弧科学技术手册”；以及美国专利US 4, 162, 954和US 4, 591, 418中。

简单地说，在溅镀淀积方法中，将作为阴极的高熔点金属（例如是钛或者锆）和基底置于真空腔室内。将腔室内的空气抽空，使腔室处于真空状态，然后将惰性气体例如氩气引入腔室内。将气体分子离子化，使其向阴极加速运动，而移出钛或者锆原子。然后，移出的物质在基底上沉积成镀层膜。

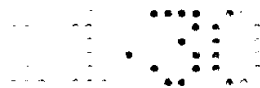
在阴极电弧汽化方法中，一般有几百安培电弧的电触击在金属阴极例如锆或者钛的表面上。电弧使阴极物质汽化，然后在基底上冷凝而形成镀层。

一般情况下，除了将活性气体引入到腔室内与移动的阴极物质作用外，活性阴极电弧汽化和活性溅镀的方法与平常的溅镀和阴极电弧汽化是相似的。因此，如果镀层32是氮化锆，阴极就要由锆构成，并且将氮气作为反应气体引入到腔室中。通过控制可得到的与锆反应的氮气的量，锆氮化物的颜色可以被调整成与黄铜色相似的各种色调。

为了更快地理解本发明，下面说明一个实例。该实例只是为了进一步说明但不是限制本发明。

例1

将黄铜水龙头放在通常使用的浸泡清洁槽中大约10分钟，该槽中容纳有标准的且公知的肥皂液、清洗剂、散凝剂和类似的物质，槽内液体的PH值保持在8.9-9.2、温度保持在180-200° F。然后将黄铜水龙



头放在通常使用的超声波碱性清洁槽中。超声波清洁槽内容纳有常用的且公知的肥皂液、清洗剂、散凝剂和类似的物质，槽内的液体PH值保持在8.9-9.2、温度保持在160-180° F。将超声波清洗的水龙头进行漂洗后，便将水龙头放在通常使用的碱性电清洁槽内。电清洁槽中容纳有标准的且常用的清洗剂，其温度保持在140-180° F，PH值大约是10.5-11.5。然后将水龙头漂洗两次，再放在常用的酸性活化槽中。酸性活化槽内容纳有氨基酸盐，其PH值大约是2.0-3.0，温度是保持室温状态。然后将水龙头漂洗两次，再放在亮镍电镀槽中大约12分钟。通常使用的亮镍槽是一种常用的槽，该槽内包含NiSO₄、NiCl₂、硼酸和光亮剂，槽内物质的温度保持在130-150° F，PH值大约是4.0。镀覆在水龙头表面上的一层亮镍镀层的平均厚度大约是百万分之400（0.0004）英寸。将亮镍电镀的水龙头漂洗三次，然后将水龙头放在常用的、市场上可以买到的六价铬电镀槽内，使用常用的铬电镀设备将水龙头电镀7分钟。六价铬电镀槽是一种常用且公知的槽，其内容纳大约32盎司/加仑的铬酸。电镀槽内还容纳有常用且公知的铬电镀添加剂。电镀槽内的温度操持在大约112° -116° F，并且使用混合的硫酸盐/氯化物的催化剂。铬酸与硫酸盐的比率是大约200:1。将大约百万分之10

（0.00001）英寸的铬镀层镀覆在亮镍镀层的表面上。将水龙头放在未电离的水中彻底清洗，然后干燥。将铬电镀的水龙头放在阴极电弧汽化电镀容器内。通常，容器是封闭的圆柱形，其内是已由泵装置抽真空的真空腔室。氩气气源通过一调节阀与真空腔室相连接，利用该阀调节进入腔室的氩气的流量。另外，氮气气源通过一调节阀与真空腔室相连接，利用该阀调节进入腔室的氮气的流量。

安装在腔室中心的圆柱形阴极与可变D.C.电源的负极输出端相连接。电源的正极与腔室壁相连接。阴极的材料由钛锆合金构成。

电镀的水龙头安装在心轴上，将16个心轴安装在围绕阴极外部的环上。整个环围绕阴极旋转，同时每个心轴也围绕其自身的轴旋转，结果就产生了所谓的行星式运动，即使围绕各自的心轴安装的多个水龙头相对阴极具有均匀暴露的机会。一般环旋转几转/分钟，同时在环

转动一转时每根心轴转动几转。心轴与腔室电绝缘并且具有旋转的接触点，因此在镀覆过程中，会对基底施加偏压。

将真空腔室抽空到压力大约是 5×10^{-3} 毫巴并加热到大约 150°C 。

然后，电镀水龙头受高偏压电弧等离子体的清洗作用，在这个过程中将500伏的（负）偏压施加在电镀水龙头上，同时用大约500安培的电弧冲击并持续地作用在阴极上。这一清洗过程大约持续5分钟。

引入的氮气的流量，应足以使压力保持大约 3×10^{-2} 毫巴。在3分钟的时间内，将钛锆合金镀层镀覆在镀铬水龙头上，该镀层的平均厚度大约是百万分之4（0.000004）英寸。阴极电弧汽化方法包含：将D.C.电源连接到阴极上，以获得大约500安培的电流，将引入容器内的氮气的压力保持在大约 1×10^{-2} 毫巴，并且按照如上所述的行星运动的方式旋转水龙头。

将钛锆合金镀层镀覆在三明治镀层上之后，再镀覆在钛锆合金镀层上。周期性地将氮气引入到真空腔室内，同时电弧放电持续在大约500安培。氮气流量是周期性脉动的，即从最大流量到最小流量周期性地变化，其中最大流量是足以充分地、与即将到达基底的钛锆原子反应，形成钛锆合金氮化物，最小流量等于零或者是不足以与所有的钛锆合金反应的一些较低的流量值。氮气流量脉动的周期是1-2分钟（通30秒到1分钟，然后断开）。脉动淀积的全部时间大约是15分钟，结果，在三明治中有10个叠置的镀层，每一层的厚度大约是百万分之1到1.5英寸。在三明治镀层内的镀覆材料，是由完全反应的氮化钛锆合金和钛锆合金金属交替地叠置（或者氮含量很少的低于化学计量的氮化钛锆合金）。

在三明治镀层镀覆完后，氮气流量离开最大值（足以形成充分反应的氮化钛高合金）5-10分钟，以在三明治镀层的顶部形成较厚的氮化钛锆合金的“彩色镀层”。在阴极电弧汽化腔室中的钛锆合金阴极用锆阴极替代。腔室再次被抽空到如前面所述的压力。利用前面所述的高偏压电弧等离子体将部件进行再次清洗。在清洗阴极电弧淀积方法完成后，将氮气和氮气流量进行再设定，以使锆金属或者锆氮化物



进行完全的或者近乎完全的反应。这样的冲洗过程大约进行1-3分钟。大约百万分之0.2英寸的氮化锆薄镀层，被镀覆在氮化钛锆合金的彩色镀层上。

在最后的淀积周期结束时，电弧熄灭，真空腔室通风并且移走已镀覆的基底。

为了说明本发明的目的，对本发明的某一实施例进行了说明，可以理解，本实施例进行的任何变型和修改，都在本发明的保护范围内。

说明书附图

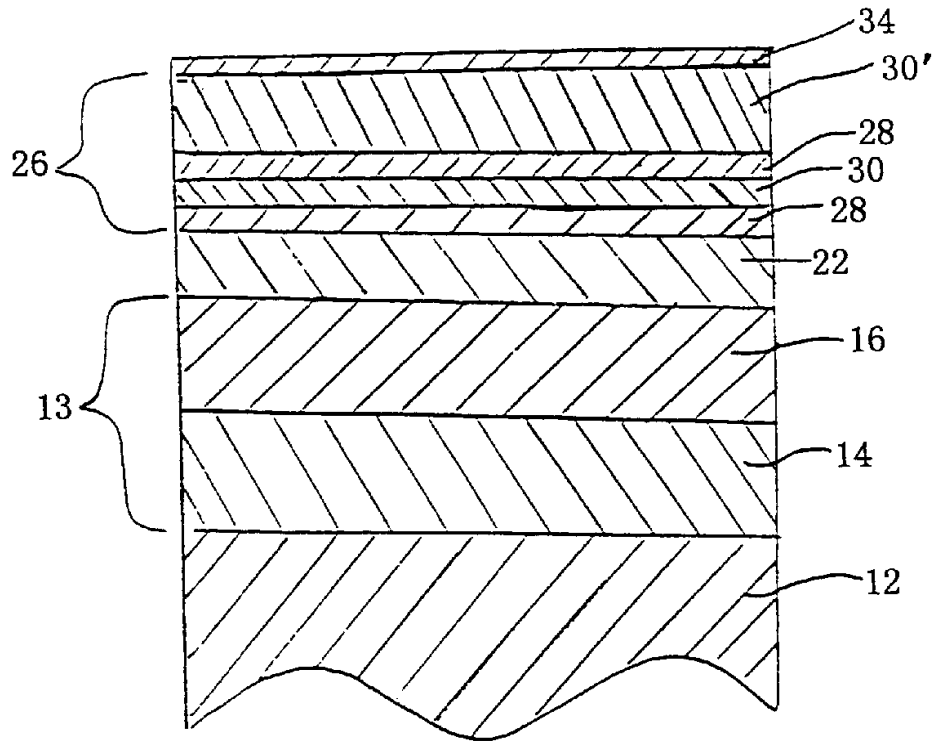


图1