

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-190048  
(P2004-190048A)

(43) 公開日 平成16年7月8日(2004.7.8)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
C 2 3 C 28/04	C 2 3 C 28/04	3 B 1 1 4
A 4 4 C 27/00	A 4 4 C 27/00	4 K O 2 9
C 2 3 C 14/06	C 2 3 C 14/06	4 K O 4 4
	N	

審査請求 未請求 請求項の数 29 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2002-355555 (P2002-355555)	(71) 出願人	000001960 シチズン時計株式会社 東京都西東京市田無町六丁目1番12号
(22) 出願日	平成14年12月6日(2002.12.6)	(72) 発明者	田野倉 幸夫 東京都西東京市田無町六丁目1番12号 シチズン時計株式会社内
		(72) 発明者	花井 賢司 東京都西東京市田無町六丁目1番12号 シチズン時計株式会社内
		(72) 発明者	宮 行男 東京都西東京市田無町六丁目1番12号 シチズン時計株式会社内
		Fターム(参考)	3B114 AA04 BB09 BC01

最終頁に続く

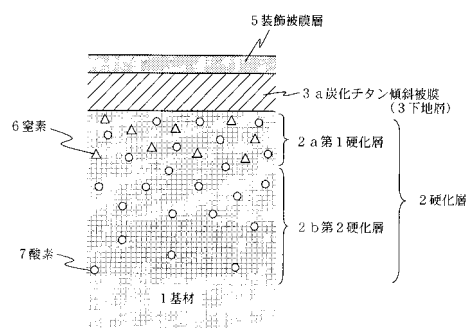
(54) 【発明の名称】 硬化層を有する白色装飾部材及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】本発明は、高い耐傷性を示し、かつ装飾部材表面に非常に強い力が加わった場合についても、装飾部材が変形し、装飾部材表面に凹凸ができたり、また、凹凸が大きき場合には、被膜の内部応力の関係から、被膜が剥がれたりすることのない、チタンまたはチタン合金製で非常に軽く、高級感のあるプラチナ、プラチナ合金またはステンレス特有の色調の優れた外観品質を備えた、硬化層を有する白色装飾部材及びその製造方法を提供する。

【解決手段】チタンまたはチタン合金製の基材1表面からある程度の深さまで、硬化層2を設け、その表面に乾式メッキ法によって、金属または金属と、窒素、酸素、炭素のうちの一つ以上との化合物で構成された下地層3を設け、更にその表面にプラチナまたはプラチナ合金の装飾被膜層5を設ける。

【選択図】 図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

装飾被膜層に貴金属または貴金属の合金からなる白色色調を有し、基材表面には硬化層を形成した装飾部材において、該装飾部材はチタンまたはチタン合金からなり、該装飾部材は、基材表面から内部に向かって任意の深さに形成された窒素及び酸素を固溶する硬化層が形成され、該硬化層の表面に、乾式メッキ法より形成された下地層と、該下地層の表面に、乾式メッキ法で形成されたプラチナまたはプラチナ合金からなる装飾被膜層とで構成され、該下地層の厚みが  $0.2 \sim 1.5 \mu\text{m}$ 、白色被膜である該装飾被膜層の厚みが  $0.005 \sim 0.1 \mu\text{m}$  からなることを特徴とする硬化層を有する白色装飾部材。

## 【請求項 2】

前記硬化層は、第 1 硬化層に、 $0.6 \sim 0.8 \text{ W\%}$  の窒素と  $1.0 \sim 14.0 \text{ W\%}$  の酸素とを固溶し、第 2 硬化層に、 $0.5 \sim 14.0 \text{ W\%}$  の酸素を固溶していることを特徴とする請求項 1 記載の硬化層を有する白色装飾部材。

## 【請求項 3】

前記硬化層は、第 1 硬化層が、表面から内部に向かって約  $5 \mu\text{m}$  の範囲に形成され、第 2 硬化層が、表面から内部に向かって約  $25 \mu\text{m}$  の範囲に形成されていることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 記載の硬化層を有する白色装飾部材。

## 【請求項 4】

前記下地層は、金属または、金属と、窒素、酸素、炭素のうちの 1 つ以上との化合物で構成された、1 層以上の被膜であることを特徴とする請求項 1 記載の硬化層を有する白色装飾部材。

## 【請求項 5】

前記下地層を構成する金属、または金属合金はチタン (Ti)、ジルコニウム (Zr)、クロム (Cr)、ハフニウム (Hf)、バナジウム (V)、ニオブ (Nb)、タンタル (Ta) のうちの 1 つ以上から構成されていることを特徴とする請求項 1 または請求項 4 記載の硬化層を有する白色装飾部材。

## 【請求項 6】

前記下地層の厚さが  $0.5 \sim 1.0 \mu\text{m}$  であることを特徴とする請求項 1、4、5 のいずれか 1 項に記載の硬化層を有する白色装飾部材。

## 【請求項 7】

前記装飾被膜層の厚みが  $0.005 \sim 0.08 \mu\text{m}$  からなることを特徴とする請求項 1 記載の硬化層を有する白色装飾部材。

## 【請求項 8】

前記下地層と前記装飾被膜層との間に、前記下地層と前記装飾被膜層との混合層を有し、該混合層の厚みが  $0.005 \sim 0.1 \mu\text{m}$  であることを特徴とする請求項 1、4～7 のいずれか 1 項に記載の硬化層を有する白色装飾部材。

## 【請求項 9】

前記下地層と前記装飾被膜層との 2 層または、前記下地層と、前記下地層と前記装飾被膜層との混合層と、前記装飾被膜層との 3 層の発色が、互いに影響し合うことによって、ステンレス鋼色調を発色することを特徴とする請求項 1、4～8 のいずれか 1 項に記載の硬化層を有する白色装飾部材。

## 【請求項 10】

前記装飾被膜層の  $L^*$ 、 $a^*$ 、 $b^*$  表色系 (CIE 表系) による色評価が、 $85 < L^* < 95$ 、 $1.5 < a^* < 4.0$ 、 $4.5 < b^* < 6.5$ 、好ましくは  $88 < L^* < 92$ 、 $1.8 < a^* < 2.5$ 、 $5.0 < b^* < 5.5$  であることを特徴とする請求項 1、7、8 のいずれか 1 項に記載の硬化層を有する白色装飾部材。

## 【請求項 11】

前記ステンレス鋼色調の  $L^*$ 、 $a^*$ 、 $b^*$  表示系 (CIE 表系) による色評価は、 $70 < L^* < 91$ 、 $-0.1 < a^* < 3.0$ 、 $1.0 < b^* < 5.5$ 、好ましくは  $75 < L^* < 85$ 、 $0 < a^* < 2.0$ 、 $3.5 < b^* < 5.0$  であることを特徴とする請求項 1 または

10

20

30

40

50

9 記載の硬化層を有する白色装飾部材。

【請求項 1 2】

前記下地層、前記混合層、前記装飾被膜層の各層を形成する手段が、スパッタリング法、イオンプレーティング法、アーク法の中の少なくとも 1 つであることを特徴とする請求項 1、4 ~ 11 のいずれか 1 項に記載の硬化層を有する白色装飾部材。

【請求項 1 3】

前記硬化層、前記下地層、前記装飾被膜層を有した装飾部材の表面硬度 (Hv : マイクロピッカース硬度計、5 g 荷重、保持時間 10 秒) が 1000 ~ 2000 であることを特徴とする請求項 1 ~ 12 のいずれか 1 項に記載の硬化層を有する白色装飾部材。

【請求項 1 4】

前記装飾部材が、時計用外装部品または、ネックレス、指輪、ピアス、イヤリング、眼鏡フレームなどの装身具、またはライターボディ、カメラボディ、携帯電話ボディ、携帯ラジオボディ等の一般外装部品であることを特徴とする請求項 1 ~ 13 のいずれか 1 項に記載の硬化層を有する白色装飾部材。

【請求項 1 5】

装飾被膜層に、貴金属または貴金属の合金からなる白色色調を有し、基材表面には硬化層を形成した装飾部材の製造方法において、チタンまたはチタン合金からなる基材を用い、各種加工手順で基材を形成する工程と、該基材表面を、基材表面から内部に向かって任意の深さに形成された窒素及び酸素を固溶する硬化層を形成する工程と、該硬化層の表面に、乾式メッキ法により下地層を形成する工程と、該下地層の表面に、乾式メッキ法によりプラチナまたはプラチナ合金からなる装飾被膜層を形成する工程を含むことを特徴とする硬化層を有する白色装飾部材の製造方法。

【請求項 1 6】

前記硬化層を形成する工程と、乾式メッキ法によって下地層を形成する工程との間に、化学研磨、パフ研磨、またはバレル研磨などの研磨工程を設けたことを特徴とする請求項 15 記載の硬化層を有する白色装飾部材の製造方法。

【請求項 1 7】

前記硬化層は、第 1 硬化層に、0.6 ~ 0.8 W% の窒素と 1.0 ~ 14.0 W% の酸素とを固溶し、第 2 硬化層に、0.5 ~ 14.0 W% の酸素を固溶していることを特徴とする請求項 15 記載の硬化層を有する白色装飾部材の製造方法。

【請求項 1 8】

前記硬化層は、第 1 硬化層が、表面から内部に向かって約 5  $\mu\text{m}$  の範囲に形成され、第 2 硬化層が、表面から内部に向かって約 25  $\mu\text{m}$  の範囲に形成されていることを特徴とする請求項 15 または請求項 17 記載の硬化層を有する白色装飾部材の製造方法。

【請求項 1 9】

前記下地層は、金属または金属と、窒素、酸素、炭素のうちの 1 つ以上との化合物で構成された、1 層以上の被膜で、乾式メッキで形成されたことを特徴とする請求項 15 記載の硬化層を有する白色装飾部材の製造方法。

【請求項 2 0】

前記下地層を構成する金属、または金属合金はチタン (Ti)、ジルコニウム (Zr)、クロム (Cr)、ハフニウム (Hf)、バナジウム (V)、ニオブ (Nb)、タンタル (Ta) のうちの 1 つ以上から構成されていることを特徴とする請求項 15 または 19 記載の硬化層を有する白色装飾部材の製造方法。

【請求項 2 1】

前記下地層の厚さが 0.5 ~ 1.0  $\mu\text{m}$  であることを特徴とする請求項 15、19、20 のいずれか 1 項に記載の硬化層を有する白色装飾部材の製造方法。

【請求項 2 2】

前記装飾被膜層の厚みが 0.005 ~ 0.08  $\mu\text{m}$  であることを特徴とする請求項 15 記載の硬化層を有する白色装飾部材の製造方法。

【請求項 2 3】

10

20

30

40

50

前記下地層と前記装飾被膜層との間に、前記下地層と前記装飾被膜層との混合層を有し、該混合層の厚みが $0.005 \sim 0.1 \mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項15、請求項19～22のいずれか1項に記載の硬化層を有する白色装飾部材の製造方法。

【請求項24】

前記下地層と前記装飾被膜層との2層または、前記下地層と、前記下地層と前記装飾被膜層との混合層と、前記装飾被膜層との3層の発色が、互いに影響し合い、ステンレス鋼色調を発色することを特徴とする請求項15、19～23のいずれか1項に記載の硬化層を有する白色装飾部材の製造方法。

【請求項25】

前記装飾被膜層の $L^*$ 、 $a^*$ 、 $b^*$ 表色系(CIE表系)による色評価が、 $85 < L^* < 95$ 、 $1.5 < a^* < 4.0$ 、 $4.5 < b^* < 6.5$ 、好ましくは $88 < L^* < 92$ 、 $1.8 < a^* < 2.5$ 、 $5.0 < b^* < 5.5$ であることを特徴とする請求項15、22、23のいずれか1項に記載の硬化層を有する白色装飾部材の製造方法。

【請求項26】

前記ステンレス鋼色調の $L^*$ 、 $a^*$ 、 $b^*$ 表示系(CIE表系)による色評価が、 $70 < L^* < 91$ 、 $-0.1 < a^* < 3.0$ 、 $1.0 < b^* < 5.5$ 、好ましくは $75 < L^* < 85$ 、 $0 < a^* < 2.0$ 、 $3.5 < b^* < 5.0$ であることを特徴とする請求項15または24記載の硬化層を有する白色装飾部材の製造方法。

【請求項27】

前記下地層、前記混合層、前記装飾被膜層の各層を形成する手段が、スパッタ法、イオンプレーティング法、アーク法の中の少なくとも1つであることを特徴とする請求項15、請求項19～26のいずれか1項に記載の硬化層を有する白色装飾部材の製造方法。

【請求項28】

前記硬化層、前記下地層、前記装飾被膜層を有した装飾部材の表面硬度(Hv：マイクロピッカース硬度計、5g荷重、保持時間10秒)が $1000 \sim 2000$ であることを特徴とする請求項15～27のいずれか1項に記載の硬化層を有する白色装飾部材の製造方法。

【請求項29】

前記装飾部材が、時計用外装部品または、ネックレス、指輪、ピアス、イヤリング、眼鏡フレームなどの装身具、またはライターボディ、カメラボディ、携帯電話ボディ、携帯ラジオボディ等の一般外装部品であることを特徴とする請求項15～28のいずれか1項に記載の硬化層を有する白色装飾部材の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、硬質で耐傷性に優れ、白色色調を有する装飾部材及びその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

従来の白色装飾部材の一つとして、プラチナやステンレスのムク製品が多く使用されている。(ここで示す白色とは、プラチナ色、ステンレス鋼色など、やや白みを帯びた金属光沢を持つシルバー色をいい、以下白色と記す)しかしながら、プラチナやステンレスは比較的重く、装着時に不快感を覚えることもあった。また、プラチナやステンレス自体は柔らかく、外部からの衝撃や圧力によって、容易に傷や打痕等が付きやすかった。

【0003】

また、白色装飾部材の一つに、金属素材にメッキを行った製品も多く使用されている。本願出願人が、平成13年12月28日出願の特願2001-400629号及び平成14年5月23日出願の特願2002-148793号に開示した乾式メッキ法によって、装飾用品基材(基材)100の表面に、非常に硬い耐摩耗性の薄膜である下地層101を設け、耐傷性を向上させる方法がある。特願2001-400629号及び特願2002-

10

20

30

40

50

148793号によれば、図4の要部断面図に示すように、金属またはセラミックスからなる装飾用品基材100の表面に、乾式メッキ法によって、耐摩耗性の金属化合物被膜の下地層101を設け、その上に、プラチナまたはプラチナ合金の装飾被膜層102を設けることによって、耐傷性に優れた、プラチナ色、プラチナ合金色またはステンレス鋼色の装飾品(装飾部材)を提供できる。

【0004】

したがって、比較的軽量のチタンなどの金属に前記出願に記された乾式メッキを行うことによって、軽量かつ高級感のあるムク製品らしさのある、プラチナ色、プラチナ合金色またはステンレス鋼色の装飾品が提供できる。

【0005】

また、本願出願人が、特許文献1に開示した硬化処理法によれば、チタンまたはチタン合金の表面を硬化することができる。図5の要部断面図に示すように、チタンまたはチタン合金からなる部材(基材)103の表面から1 $\mu$ mの範囲に窒素104と酸素105を固溶した第1硬化層106a、表面から20 $\mu$ mの範囲に酸素105を固溶させた第2硬化層106bからなる、内部硬化層(硬化層)106を形成することによって、被膜表面に強い力が加わった場合においても、被膜にキズや凹凸ができない装飾用品を提供できる。

【0006】

【特許文献1】

特開2002-285358号公報

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、従来例の耐摩耗性の被膜からなる下地層101は、一般的に厚さ0.2~1.5 $\mu$ m前後の薄膜であるため、被膜表面に強い力が加わった場合、被膜にキズは入らないが、装飾用品基材(基材)100が変形し、装飾用品基材100表面に凹凸ができることがあった。また、凹凸が大きい場合には、被膜の内部応力の関係から、被膜が剥がれることもあった。

【0008】

また、チタンまたはチタン合金からなる部材(基材)103の表面に内部硬化層(硬化層)106を形成した装飾用品は、チタンまたはチタン合金色調を呈しており、高級感のあるプラチナ、プラチナ合金またはステンレス特有の色調を示さない。

【0009】

したがって、本発明は、上記問題を解決することにより、高級感のあるプラチナ、プラチナ合金またはステンレス特有の色調をもち、へこみや傷などによる外観品質の劣化をなくすと共に、被膜の剥がれを極力少なくすることができることによって、軽量かつ、長期間使用しても表面を美しく保つことのできる優れた外観品質を備えた、硬化層を有する白色装飾部材及びその製造方法を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】

本発明に係る硬化層を有する白色装飾部材は、装飾被膜層に貴金属または貴金属の合金からなる白色色調を有し、基材表面に硬化層を形成した装飾部材において、該装飾部材はチタンまたはチタン合金からなり、該装飾部材は、基材表面から内部に向かって任意の深さに形成された窒素及び酸素を固溶する硬化層が形成され、該硬化層の表面に、乾式メッキ法より形成された下地層と、該下地層の表面に、装飾被膜層として、乾式メッキ法で形成されたプラチナまたはプラチナ合金からなる装飾被膜層とで構成され、該下地層の厚みが0.2~1.5 $\mu$ m、白色被膜である該装飾被膜層の厚みが0.005~0.1 $\mu$ mからなる。

【0011】

前記内硬化層は、第1硬化層に、0.6~0.8W%の窒素と1.0~14.0W%の酸素とを固溶し、第2硬化層に、0.5~14.0W%の酸素を固溶している。

【0012】

10

20

30

40

50

前記硬化層は、第1硬化層が、表面から内部に向かって約5 $\mu$ mの範囲に形成され、第2硬化層が、表面から内部に向かって約25 $\mu$ mの範囲に形成されている。

【0013】

前記下地層は、金属または、金属と、窒素、酸素、炭素のうちの1つ以上との化合物で構成された、1層以上の被膜である。

【0014】

前記下地層を構成する金属、または金属合金はチタン(Ti)、ジルコニウム(Zr)、クロム(Cr)、ハフニウム(Hf)、バナジウム(V)、ニオブ(Ni)、タンタル(Ta)のうちの1つ以上から構成されている。

【0015】

前記下地層の厚さが0.5~1.0 $\mu$ mである。

【0016】

前記装飾被膜層の厚みが0.005~0.08 $\mu$ mである。

【0017】

前記下地層と前記装飾被膜層との間に、前記下地層と前記装飾被膜層との混合層を有し、該混合層の厚みが0.005~0.1 $\mu$ mである。

【0018】

前記下地層と前記装飾被膜層との2層または、前記下地層と、前記下地層と前記装飾被膜層との混合層と、前記装飾被膜層との3層の発色が、互いに影響し合い、ステンレス鋼色調を発色する。

【0019】

前記装飾被膜層のL\*、a\*、b\*表示系(CIE表系)による色評価が、70<L\*<91、-0.1<a\*<3.0、1.0<b\*<5.5、好ましくは75<L\*<85、0<a\*<2.0、3.5<b\*<5.0である。

【0020】

前記ステンレス鋼色調のL\*、a\*、b\*表示系(CIE表系)による色評価が、70<L\*<91、-0.1<a\*<3.0、1.0<b\*<5.5、好ましくは75<L\*<85、0<a\*<2.0、3.5<b\*<5.0である。

【0021】

前記下地層、前記混合層、前記装飾被膜層の各層を形成する手段が、イオンプレーティング法、スパッタリング法、アーク法の中の少なくとも1つである。

【0022】

前記硬化層、前記下地層、前記装飾被膜層を有した装飾部材の表面硬度(Hv:マイクロビッカース硬度計、5g荷重、保持時間10秒)が1000~2000である。

【0023】

前記装飾部材が、時計用外装部品または、ネックレス、指輪、ピアス、イヤリング、眼鏡フレームなどの装身具、またはライターボディ、カメラボディ、携帯電話ボディ、携帯ラジオボディ等の一般外装部品である。

【0024】

本発明に係る硬化層を有する白色装飾部材の製造方法は、装飾被膜層に貴金属または貴金属の合金からなる白色色調を有し、表面に硬化層を形成した装飾部材の製造方法において、チタンまたはチタン合金からなる基材を用い、各種加工手順で装飾基材を形成する工程と、該基材表面を、基材表面から内部に向かって任意の深さに形成された窒素及び酸素を固溶する硬化層を形成する工程と、該硬化層の表面に、乾式メッキ法により下地層を形成する工程と、該下地層の表面に、乾式メッキ法によりプラチナまたはプラチナ合金からなる装飾被膜層を形成する工程を含む。

【0025】

前記硬化層を形成する工程と、乾式メッキ法によって下地層を形成する工程との間に、化学研磨、パフ研磨、またはバレル研磨などの研磨工程を設けている。

【0026】

10

20

30

40

50

**【発明の実施の形態】**

以下、本発明に係る硬化層を有する白色装飾部材及びその製造方法について具体的に説明する。

本発明に係る硬化層を有する白色装飾部材は、チタンまたはチタン合金製の基材の表面から内側に硬化層が形成され、その表面には下地層と、最外層に装飾被膜層から構成されている。

**【0027】****(硬化層)**

まず、チタンまたはチタン合金からなる装飾部材の基材に形成される、本発明における硬化層、およびそれを形成する方法について説明する。硬化層は、基材の表面から内部に向かって任意の深さに形成された窒素及び酸素を固溶する第1硬化層と、該第1硬化層より内部に向かって任意の深さに形成された第2硬化層とからなる。

10

**【0028】**

チタン、あるいはチタン合金からなる基材の表面部分には、硬化層が形成されている。この硬化層は、表面からほぼ25 μmの深さまで広がっている。この硬化層は、窒素および酸素が固溶している第1硬化層と、酸素が固溶している第2硬化層とに分けられる。第1硬化層は、表面からほぼ5 μmの深さまでの領域に認められ、それ以上の深さ領域が第2硬化層となっている。窒素および酸素が固溶している第1硬化層は、特に硬度が高く基材表面の傷付きを防止する機能を有している。また、第2硬化層は、基材の深部まで硬化範囲を広げ、耐衝撃性を向上させる機能を有している。

20

**【0029】**

このように窒素および酸素が固溶した第1硬化層と、酸素が固溶した第2硬化層とをもって基材表面に硬化層を形成することにより、表面粗れがなく外観品質に優れるとともに、十分な硬度を備えることが可能となった。ここで、窒素および酸素の固溶可能な範囲は、第1硬化層において、窒素が0.6～8.0 W%、酸素が1.0～14.0 W%であった。また、第2硬化層においては、酸素が0.5～14.0 W%であった。したがって、上記の固溶可能な範囲でなるべく多くの窒素または酸素を固溶していることが好ましい。ただし、良好な外観品質を保持する観点から、表面粗れを生じない範囲で窒素または酸素の固溶濃度を選定する必要がある。

**【0030】**

また、窒素および酸素を固溶する第1硬化層は、基材表面から約5 μmまでの深さに形成することが好ましい。このような深さに第1硬化層を形成することで、結晶粒の粗大化による表面粗れを抑制するとともに、十分な表面硬度を得ることができた。

30

一方、酸素を固溶する第2硬化層は、第1硬化層より深い領域で概ね25 μmまでの深さに形成することが好ましい。このような深さに第2硬化層を形成することで、表面硬度を一層向上させることができる。

**【0031】**

次に、本実施形態に用いた表面処理方法について説明する。本実施形態における表面処理方法は、次の工程を含むことを特徴とする。

(1) 真空装置内にチタンまたはチタン合金からなる装飾部材の基材を配置し、加熱し焼鈍処理する加熱工程。

40

(2) 加熱工程の後、微量の酸素成分を含有する窒素主体の混合ガスを前記真空加熱炉内に導入し、所定の減圧状態で該真空加熱炉内を700～800の温度で所定時間加熱することにより、基材の表面から内部へ窒素および酸素を拡散固溶させる硬化処理工程。

(3) 効果処理工程の後、基材を常温まで冷却する冷却工程。

**【0032】**

前記加熱工程は、熱間鍛造加工や、その後の研磨加工によって、基材の表面に発生する加工歪層を緩和する目的で、前記基材を加熱し焼鈍処理する行程である。研磨加工により生ずる加工歪層は、研磨加工時の応力が格子歪として残存するもので、アモルファス相か、あるいは結晶性が低下した状態となっている。研磨加工後の基材に対し、焼鈍処理する加

50

工工程を省略して次の硬化処理工程を実施した場合、同硬化処理工程において、加工歪層を緩和しながら窒素および酸素の拡散、固溶を進行させることになる。

【0033】

その結果、基材の表面における窒素と酸素との反応量が高まり、内部への拡散、固溶量が減少するとともに、表面近傍に着色物質である窒化物および酸化物が形成される。これら着色物質の形成は、外観品質を低下させるため好ましくない。このため、本実施形態においては硬化処理工程の前に加熱工程を挿入して加工歪を事前に除去し、硬化処理工程における窒素および酸素の固溶を促進している。この加熱工程は、真空加熱炉内を真空排気した減圧状態の下で行なうことが好ましい。あるいは、真空加熱炉内を真空排気した後、該真空加熱炉内に不活性ガスを導入した減圧状態下で行なうことが好ましい。加熱工程をこのような雰囲気下で行うことにより、基材が窒素および酸素成分（硬化処理工程で導入）以外の不純物と反応することを防止することができる。

10

【0034】

次に硬化処理工程では、微量の酸素成分を含有する窒素主体の混合ガスを前記真空加熱炉内に導入し、基材の表面から内部へ窒素および酸素を拡散固溶させる。この硬化処理工程によって、基材の表面近傍に、窒素と酸素が固溶した第1硬化層を形成するとともに、基材の深さ方向に酸素が深く固溶した第2硬化層が形成される。混合ガスに含有される微量の酸素成分としては、酸素を含有する各種のガスを利用できる。例えば、酸素ガス、水素ガス、水蒸気、エチルアルコールやメチルアルコールなどが上記酸素成分としてあげられる。さらに、水蒸気とともに二酸化炭素ガスまたは一酸化炭素ガスを含有させてもよい。

20

【0035】

次に冷却工程について説明する。冷却工程は、硬化処理工程を終了した基材を、速やかに常温まで下げることが目的とする。この冷却工程は、硬化処理工程と同一のガス雰囲気下で実施しないようにすることが好ましい。硬化処理工程と同一のガス雰囲気下で冷却工程を実施した場合、基材の表面に窒化物や酸化物が形成され、外観品質を低下させてしまうおそれがある。そこで、この冷却工程は、アルゴン、ヘリウムなどの不活性ガス雰囲気下で実施することが好ましい。すなわち、冷却工程は、真空加熱炉内を高真空排気して微量の酸素成分を含有する窒素主体の混合ガスを除去し、続いて真空加熱炉内に不活性ガスを導入した減圧状態下で常温まで冷却することが好ましい。なお、冷却工程は、真空雰囲気の下で実施してもよい。

30

【0036】

（研磨工程）

本発明において、外観品質をより良いものにするため、必要に応じて導入される工程である。硬化層形成時において、硬化層の表面に形成される、微細な歪みを除去するために導入される工程である。

【0037】

研磨方法について以下に述べる。まず、遠心バレル研磨機のパレル層内に基材を配置する。次いで研磨媒体として、くるみのチップとアルミナ系研磨剤をバレル層内に入れる。そして、約10時間かけてバレル研磨を行ない、前記基材の表面に形成された硬化層における、その表面から0.7 $\mu$ m程度までの部分を除去する。これによって、前記基材の表面にあった微細な歪みが除去され、前記基材の表面がさらに円滑に均一化された。よって、さらに均一な銀白色の光沢を放つ鏡面を備えた基材を得た。従って、装飾部材の鏡面の美観を向上させ、装飾的価値を高めるために、かかるバレル研磨は重要である。

40

【0038】

なお、上記の実施形態ではバレル研磨を用いたが、研磨手段としては、バフ研磨、化学研磨あるいはバレル研磨とバフ研磨と化学研磨の組み合わせなど、公知の研磨手段を用いればよい。また、第1硬化層の表面を内部に向かって深く研磨しすぎると、窒素及び酸素の含有量、特に窒素の含有量が少ない領域が表面に露呈してしまう。すなわち、研磨すればするほど、硬度の低い領域が露呈するため、装飾部材の表面の硬度は低下してしまう。逆に、研磨する深さが浅いと、美しい鏡面を得ることができない。故に、研磨する深さは、

50



第1硬化層の表面から、 $0.1 \sim 3.0 \mu\text{m}$ に設定される。好ましくは、 $0.2 \sim 2.0 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは、 $0.5 \sim 1.0 \mu\text{m}$ である。研磨する深さを上記の範囲に設定することにより、基材の表面硬度を実用に耐えられる硬さに維持しつつ、平滑な鏡面を得ることが出来る。詳しくは、研磨後の基材の表面硬度（Hv：マイクロビッカース硬度計、5g荷重、保持時間10秒）が500～800程度得られれば良い。

【0039】

（下地層）

本発明に係る硬化層を有する白色装飾部材を構成している下地層は、乾式メッキ法により形成される。乾式メッキ法としては、具体的には、スパッタリング法、アーク法、イオンプレーティング法、イオンビーム等の物理的蒸着法（PVD）、CVDなどが挙げられる。中でも、イオンプレーティング法、スパッタリング法、アーク法が特に好ましく用いられる。

10

【0040】

上記下地層は、硬化層表面に乾式メッキ法により形成される金属被膜、金属化合物被膜（窒化物、酸化物、炭化物、炭窒化物または炭窒酸化物）から構成される1層以上の層である。

この下地層の厚さは、 $0.2 \sim 1.5 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.5 \sim 1.0 \mu\text{m}$ である。

【0041】

（装飾被膜層）

本発明に係る硬化層を有する白色装飾部材を構成している装飾被膜層は、上記下地層または、混合層の表面に、乾式メッキ法により形成される貴金属のプラチナまたはプラチナ合金の被膜からなる。

20

【0042】

（混合層）

本発明において必要に応じて下地層と装飾被膜層との間に形成されることがある混合層は、乾式メッキ法により形成される被膜である。

この被膜は、下地層と、装飾被膜層であるプラチナまたはプラチナ合金とからなる。この混合層の厚みは、通常、 $0.005 \sim 0.1 \mu\text{m}$ （好ましくは $0.005 \sim 0.08 \mu\text{m}$ ）であることが望ましい。このような混合層を設けることにより、下地層と、装飾被膜層との密着性をより強固にすることができる。

30

【0043】

また、上記のような下地層と装飾被膜層、または下地層と混合層と装飾被膜層からなる装飾被膜層の $L^*$ 、 $a^*$ 、 $b^*$ 表色系（CIE表系）による色評価は、前記プラチナ色調の乾式メッキ層では、 $85 < L^* < 95$ 、 $1.5 < a^* < 4.0$ 、 $4.5 < b^* < 6.5$ 、好ましくは $88 < L^* < 92$ 、 $1.8 < a^* < 2.5$ 、 $5.0 < b^* < 5.5$ である。また、前記ステンレス鋼色調は、 $L^*$ 、 $a^*$ 、 $b^*$ 表示系（CIE表系）による色評価が、 $70 < L^* < 91$ 、 $-0.1 < a^* < 3.0$ 、 $1.0 < b^* < 5.5$ 、好ましくは $75 < L^* < 85$ 、 $0 < a^* < 2.0$ 、 $3.5 < b^* < 5.0$ である。

【0044】

以下、本発明を実施例1から実施例3により説明するが、本発明は、これらの実施例により何ら限定されるものではない。

40

【0045】

（実施例1）

実施例1によって得られる白色装飾部材の断面図を図1に示し、以下詳細な説明を述べる。

まず、チタンを機械加工して得られた装飾部材である腕時計ケース用、および腕時計バンド用の基材1を有機溶剤で洗浄・脱脂した。

【0046】

次に、ガスの導入可能な真空加熱炉に前記の洗浄済みの基材1を投入し、残留ガス雰囲気の影響が排除される $6.65 \times 10^{-3} \text{Pa}$ 以下の圧力まで高真空排気した後、真空加熱

50

炉内の温度を720℃まで上げ、基材1を加熱する。この加熱状態を20分間保持して、基材1を焼鈍処理する。(加熱工程)

【0047】

次に、真空加熱炉内へ、窒素ガスに微量の水蒸気を添加した混合ガスを導入する。そして、真空加熱炉の内部圧力を26.6Paに調整するとともに、焼鈍処理したときの温度(720℃)をほぼ保ちながら3時間の加熱を実行する。次に、上記の混合ガスの供給を停止し、そのままの圧力、温度を保ちながら、Heガスを供給する。この状態を1.5時間保つ。

この硬化処理工程により、基材1の表面に窒素6および酸素7を吸着、拡散させるとともに、基材1の表面から内部へ窒素6および酸素7を固溶させることにより、第1硬化層2aと第2硬化層2bからなる硬化層2が形成される。(硬化処理工程)

【0048】

この後、加熱を停止し、Heガスの供給を行ないながら、常温まで冷却した。(冷却工程)この硬化処理を施した基材1の表面硬度(Hv:マイクロビッカース硬度計、5g荷重、保持時間10秒)は1500程度であった。

【0049】

次に、前記硬化層2を備えた基材1をバレル研磨で研磨した。遠心バレル研磨機のバレル層内に基材1を配置し、研磨媒体として、くるみのチップとアルミナ系研磨剤をバレル装置内に入れ、バレル研磨を行う。約10時間かけてバレル研磨を行い、前記基材1の表面にできた微細な歪みを除去することによって、基材1の表面が円滑に均一化された。従って、基材1表面の特に鏡面部分の美観を向上させることができた。

【0050】

次に、バレル研磨を行った基材1を洗浄し、付着している研磨剤などを除去し、乾燥させたこれらの基材1をイオンプレーティング装置内に取り付け、アルゴン雰囲気中で基材1表面をボンバードクリーニングした。

【0051】

次いで、これらの基材1表面に、炭化チタン傾斜被膜3aである下地層3を形成する。まず、基材1表面に、厚み0.6μmの白色色調を有し、徐々に炭化度が高くなる、炭化チタン傾斜被膜3aをイオンプレーティング法(熱陰極法)により下記の成膜条件で形成した。

<成膜条件>

蒸発源:チタン

電子銃:10kV、300mA

ガス:メタン(CH<sub>4</sub>)ガス

成膜圧力:0.02Pa

加速電圧:Grand~-100V

アノード電圧:60V

フィラメント電圧:7V

【0052】

次いで、これらの基材1表面に形成された炭化チタン傾斜被膜3a表面に、厚み0.08μmの白色色調で装飾被膜層5である有するプラチナ被膜をイオンプレーティング法(熱陰極法)により下記の成膜条件で形成し、下地層の影響を受けないプラチナ色の、腕時計ケースおよび腕時計バンドを得た。

<成膜条件>

蒸発源:プラチナ

電子銃:10kV、500mA

ガス:アルゴンガス

成膜圧力:0.2Pa

加速電圧:Grand~-50V

アノード電圧:60V

10

20

30

40

50

フィラメント電圧：7 A

【0053】

上記のようにして得られた腕時計ケース、および腕時計バンドの表面硬度（Hv：マイクロビッカース硬度計、5 g 荷重、保持時間10秒）は、1200であった。これらの腕時計ケースおよび腕時計バンドは、耐傷付き性に優れ、しかも、プラチナ色調で高級感のある白色被膜が形成されていた。

また、装飾被膜層（白色被膜）のL\*、a\*、b\*表示系（CIE表系）による色評価は、 $88 < L^* < 92$ 、 $1.8 < a^* < 2.5$ 、 $5.0 < b^* < 5.5$ であった。

【0054】

（実施例2）

実施例2によって得られた白色装飾部材の断面図を図2に示し、以下に詳細な説明を述べる。

まず、チタンを機械加工して得られた装飾部材である腕時計ケース用の基材および腕時計バンド用の基材1を有機溶剤で洗浄・脱脂した。

チタン材の硬化処理、バレル研磨については、実施例1と同様の処理を行うので、その詳細については省略する。

【0055】

硬化処理を行ったこれらの基材1をイオンプレーティング装置内に取り付けた。

次いで、これらの基材1表面に、チタン被膜3bと炭化チタン被膜3cからなる、下地層3を形成する。

まず、アルゴン雰囲気中で基材1表面をボンバードクリーニングした。

次いで、これらの基材1表面に、厚み0.05 μmのチタン被膜3bをイオンプレーティング法（熱陰極法）により下記の成膜条件で形成した。

<成膜条件>

蒸発源：チタン

電子銃：10 kV、200 ~ 500 mA

ガス：アルゴンガス

成膜圧力：0.4 Pa

加速電圧：Grand ~ - 100 V

アノード電圧：50 V

フィラメント電圧：7 V

【0056】

次いで、これらの基材1表面に形成されたチタン被膜3b表面に、厚み0.6 μmの白色色調を有する炭化チタン被膜3cをイオンプレーティング法（熱陰極法）により下記の成膜条件で形成した。

<成膜条件>

蒸発源：チタン

電子銃：10 kV、300 mA

ガス：メタン（CH<sub>4</sub>）ガス

成膜圧力：0.266 Pa

加速電圧：Grand ~ - 100 V

アノード電圧：60 V

フィラメント電圧：7 V

【0057】

次いで、これらの基材1表面に形成された炭化チタン被膜3c表面に、厚み0.05 μmの白色色調を有する炭化チタンとプラチナとの混合層4をイオンプレーティング法（熱陰極法）により下記の成膜条件で形成した。

<成膜条件>

蒸発源：チタン、プラチナ

電子銃：10 kV、300 mA（蒸発源：チタン）、

10

20

30

40

50

10 kV、500 mA (蒸発源：プラチナ)

ガス：メタン (CH<sub>4</sub>) ガス

成膜圧力：0.1 Pa

加速電圧：Grand ~ - 50 V

アノード電圧：60 V

フィラメント電圧：7 V

【0058】

次いで、これらの基材1表面に形成された炭化チタンとプラチナとの混合層4表面に、厚み0.01 μmの白色色調を有する装飾被膜層5をイオンプレーティング法(熱陰極法)により下記の成膜条件で、ステンレス鋼色調の腕時計ケースおよび腕時計バンドを得た。 10

<成膜条件>

蒸発源：プラチナ

電子銃：10 kV、500 mA

ガス：アルゴンガス

成膜圧力：0.2 Pa

加速電圧：Grand ~ - 50 V

アノード電圧：60 V

フィラメント電圧：7 A

【0059】

上記のようにして得られた腕時計ケースおよび腕時計バンドの表面硬度(Hv：マイクロピッカース硬度計、5g荷重、保持時間10秒)は、1400であった。これらの腕時計ケースおよび腕時計バンドは、耐傷付き性に優れ、しかも、ステンレス鋼被膜に近く高級感のある白色被膜が形成されていた。 20

また、実施例2における白色被膜のL\*、a\*、b\*表示系(CIE表系)による色評価は、82 < L\* < 85、0 < a\* < 2.0、4.0 < b\* < 5.0であった。

【0060】

(実施例3)

実施例3によって得られる白色装飾部材の断面図を図3に示し、以下詳細な説明を述べる。

まず、チタン合金を機械加工して得られたネックレスである装飾部材の基材1を有機溶剤で洗浄・脱脂した。 30

チタン合金材の硬化処理、バレル研磨については、実施例1、及び実施例2と同様の処理を行うので、その詳細については省略する。

【0061】

次いで、この基材1をスパッタリング装置内に取り付け、アルゴン雰囲気中で基材1表面をボンバードクリーニングした。

次いで、これらの基材1表面に、ジルコニウム被膜3dと、窒化ジルコニウム被膜3eからなる下地層3をスパッタリング法(マグネトロンスパッタリング方式)により下記の成膜条件で形成する。

まず、これらの基材1表面に、厚み0.05 μmのジルコニウム被膜3dをイオンプレーティング法(熱陰極法)により下記の成膜条件で形成した。 40

<成膜条件>

ターゲット：ジルコニウム

スパッタガス：アルゴンガス

成膜圧力：0.5 Pa

ターゲット印加電力：0.5 kW

バイアス電圧：- 50 V

【0062】

次いで、これらの基材1表面に形成されたジルコニウム被膜3dの表面に、厚み0.6 μmの白色色調を有する窒化ジルコニウム被膜3eをスパッタリング法(マグネトロンスパ 50

ツタリング方式)により下記の成膜条件で形成した。

<成膜条件>

ターゲット：ジルコニウム

スパッタガス：窒素(N<sub>2</sub>)ガス

成膜圧力：0.66 Pa

ターゲット印加電力：0.5 kW

バイアス電圧：-50 V

【0063】

次いで、これらの基材1表面に形成された窒化ジルコニウム被膜3e表面に、厚み0.05 μmの白色色調を有する装飾被膜層5をスパッタリング法(マグネトロンスパッタリング方式)により下記の成膜条件で2層からなる、ステンレス鋼色のネックレスを得た。

10

<成膜条件>

ターゲット：プラチナ

スパッタガス：アルゴンガス

成膜圧力：0.2 Pa

ターゲット印加電圧：0.5 V

バイアス電圧：-50 V

【0064】

上記のようにして得られたネックレスの表面硬度(HV;マイクロビッカース硬度計、5g荷重、保持時間10秒)は、1300であった。これらのネックレスは、耐傷性に優れ、しかも、ステンレス鋼色調被膜に近く高級感のある白色被膜が形成されていた。

20

また、実施例3における白色被膜のL\*、a\*、b\*表示系(CIE表系)による色評価は、

81 < L\* < 85、0 < a\* < 2.0、4.0 < b\* < 5.0であった。

【0065】

なお、実施例1から実施例3において、下地層3を形成する金属としてチタンとジルコニウムについて述べたが、それらのみならず請求項中に挙げた、クロム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタルを含む金属においても同様に下地層3の形成が可能であり、また、同様の効果が得られることは言及するまでもなく容易である。

【0066】

また、実施例1から実施例3において、下地層3を、金属と、炭素もしくは窒素の化合物によって形成したが、炭素もしくは窒素のみならず酸素、またはそれらを混合した金属化合物においても下地層3の形成が可能であり、また、同様の効果が得られることは言及するまでもなく容易である。

30

【0067】

また、実施例1から実施例3において、下地層3を金属層と金属化合物の2層、または、金属化合物のみの1層で形成したが、金属のみの1層以上、金属化合物のみの2層以上、または金属と金属化合物の3層以上から形成されても、同様の効果が得られることは言及するまでもなく容易である。

【0068】

なお、上記実施例の時計外装部品、装身具のみならず、ライターボディ、カメラボディ、携帯電話ボディ、携帯ラジオボディなどの一般装身具においても、同様に硬化層を設け、白色被膜が生成できることは、言及するまでもなく容易である。

40

【0069】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、高級感があるプラチナ、プラチナ合金またはステンレス特有の色調かつ、耐傷付き性に非常に優れ、傷等による外観品質の劣化が起きにくい装飾部材が得られる。また、この装飾部材は、基材1表面からある程度の深さまで、硬度が高くなっているため、装飾部材表面に非常に強い力が加わった場合においても、基材1自体が変形し、凹凸ができることがなく、またそれによって装飾部材表面の被膜が内部

50

応力の関係から剥がれるということもない。

【0070】

したがって、長期間の使用にわたっても、傷やへこみがない美しい表面を保つことができ、また、高級感のあるプラチナ色、プラチナ合金色またはステンレス鋼色である、優れた外観品質をもった装飾部材およびその製造法を容易に提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例1における装飾部材の断面図である。

【図2】本発明の実施例2における装飾部材の断面図である。

【図3】本発明の実施例3における装飾部材の断面図である。

【図4】従来の耐摩耗層を設けた装飾品の断面図である。

10

【図5】従来の硬化層を設けた装飾品の断面図である。

【符号の説明】

1 基材

2 a 第1硬化層

2 b 第2硬化層

2 硬化層

3 a 炭化チタン傾斜被膜

3 b チタン被膜

3 c 炭化チタン被膜

3 d ジルコニウム被膜

20

3 e 窒化ジルコニウム被膜

3 下地層

4 混合層

5 装飾被膜層

6 窒素

7 酸素

100 装飾用品基材(基材)

101 下地層

102 装飾被膜層

103 部材(基材)

30

104 窒素

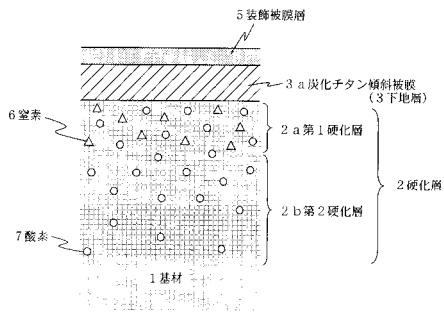
105 酸素

106 a 第1硬化層

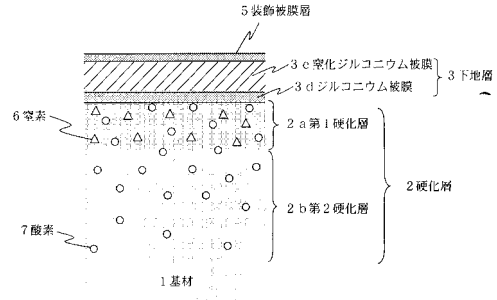
106 b 第2硬化層

106 内部硬化層(硬化層)

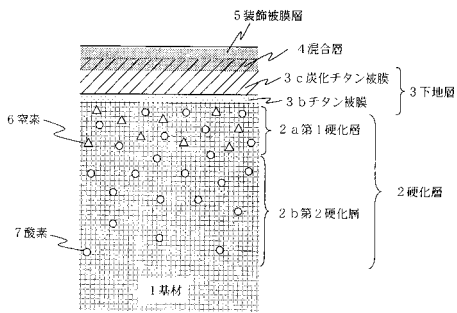
【 図 1 】



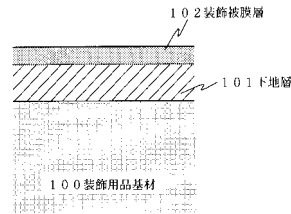
【 図 3 】



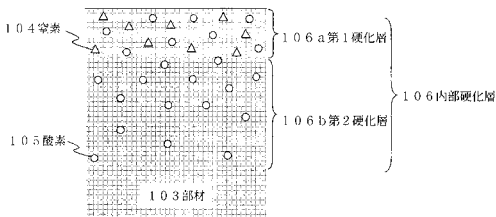
【 図 2 】



【 図 4 】



【 図 5 】



---

フロントページの続き

F ターム(参考) 4K029 AA02 BA13 BA55 BB02 BD06 BD07 CA03 CA05 DD06 EA01  
FA04  
4K044 AA06 AB06 BA02 BA08 BA12 BA18 BB03 BB04 BB05 BB06  
BB15 BB16 BC09 CA02 CA12 CA13 CA44