[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl[7]
B05D 3/00

[12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 98103764.X

[45]授权公告日 2002 年 2 月 20 日

[11]授权公告号 CN 1079300C

[22]申请日 1998.1.13 [24]颁证日 2002.2.20
[21]申请号 98103764.X
[30]优先权
[32]1997.1.14 [33]JP [31]5008/97
[32]1997.10.9 [33]JP [31]277839/97
[73]专利权人 精工爱普生株式会社
地址 日本东京都
[72]发明人 内山明
[56]参考文献
US5006419 1991.4.9_
US5102697 1992.4.7_
审查员 周勇毅

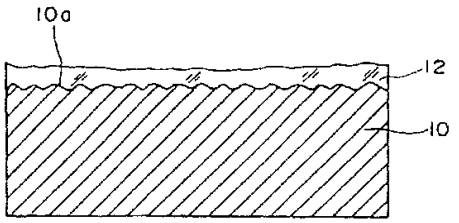
[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 吴大建

权利要求书 2 页 说明书 25 页 附图页数 3 页

[54]发明名称 表面处理方法

[57]摘要

本发明的目的是防止 Ti 或 TI 合金表面上由于指纹附着而产生脏污或损伤,并通过提高白色化度而改善外观品质。由 Ti 或 Ti 合金构成的钟表外部装饰部件 10,对其表面 10a 进行镜面加工、珩磨加工、痕纹加工等机械加工,此时形成引起黑色化的 Ti 氧化物层。通过在腐蚀处理液中浸渍进行化学抛光或电解抛光,除去该氧化物层或其它异物,然后在表面 10a 上例如涂布玻璃涂覆液,干燥后形成透明保护层 12。腐蚀处理液最好是由含有 HF、H NO_3和 H_3SO_4的混合液构成。



ISSN1008-4274

01.06.19

权 利 要 求 书

1. 一种处理含有钛的基体的表面的方法，其中包括以下步骤:

除去所述表面上的表面附着物，和

在该表面上形成透明保护层。

2. 根据权利要求 1 的方法，其中所述表面的表面附着物是在经过机械加工后产生的。

3. 根据权利要求 1 的方法，其中所述透明保护层含有玻璃。

4. 根据权利要求 1 的方法，其中形成透明保护层的步骤包括在进行了所述除去表面附着物的处理的表面上附着玻璃涂料液，然后干燥所述表面。

5. 根据权利要求 4 的方法，其中将所述玻璃涂料液在常温至 250℃下干燥大约 1－20 分钟。

6. 根据权利要求 4 的方法，其中包括使用一种稀释液稀将原液稀释而形成所述玻璃涂料液的步骤。

7. 根据权利要求 1 的方法，其中除去表面附着物的步骤包括在腐蚀处理液中浸渍对所述表面进行化学研磨。

8. 根据权利要求 7 的方法，其中所述腐蚀处理液包含氢氟酸、硝酸和硫酸。

9. 根据权利要求 8 的方法，其中所述腐蚀处理液是含有 1-10%体积的氢氟酸，15-40%体积的硝酸和 30-60%体积的硫酸的水溶液。

10. 根据权利要求 7 的方法，其中所述腐蚀处理液的温度约为 30℃-75℃。

11. 根据权利要求 7 的方法，其中所述表面在所述腐蚀处理液中浸渍大约 5-50 秒。

12. 根据权利要求 1 的方法，其中除去表面附着物的步骤包括用电解液将所述表面电解研磨。

13. 根据权利要求 12 的方法，其中所述电解液含有磷酸。

14. 根据权利要求 12 的方法，其中所述电解研磨的步骤在电解液中使用大约 0.5-10A/cm^2 的阳极电流密度。

15. 根据权利要求 12 的方法，其中电解研磨进行的时间约为 3 秒-2 分钟。

16. 根据权利要求 12 的方法，其中电解液含有浓度约为 8－12%的磷酸。

17. 根据权利要求 1 的方法，其中所述除去表面附着物的步骤包括清洗所述表面。

18. 根据权利要求 1 的方法，其中所述表面附着物含有引起黑色化的钛的氧化物。

19. 根据权利要求 2 的方法，其中所述机械加工选自珩磨加工、刻纹加工和镜面加工中的任何一种。

20. 根据权利要求 6 的方法，其中所述形成玻璃涂料液的步骤包括相应于所选的机械加工来选择稀释比，并将原液稀释到相应于所述表面所用的机械加工的稀释比。

21. 根据权利要求 20 的方法，其中所述玻璃涂料液的粘度为 150cps(25℃)或更高，以及稀释率约为 30－70%。

22. 根据权利要求 20 的方法，其中所述玻璃涂料液的粘度约为 150－400cps(25℃)，以及稀释率约为 50－98%。

23. 根据权利要求 4 的方法，其中在不同干燥条件下进行两次或多次所述干燥。

24. 根据权利要求 12 的方法，其中电解液的 pH 约为 1.0－1.2。

说　　明　　书

表面处理方法

本发明是关于表面处理方法、装饰品和电子装置，特别是关于在Ｔｉ或Ｔｉ合金的表面上形成透明的保护层的技术。

以往，如实开昭５６－７４０６０、特开昭５８－９６８６９和特开昭６２－２６３９７７等中所述，人们已经知道为了确保耐蚀性、耐磨性和耐冲击性等目的，在铝等金属的表面上形成硬质涂膜的方法。这种透明涂膜是由各种有机树脂或无机物构成的。

在这些现有技术的表面涂覆方法中，例如在手表领域中，是在由金属构成的表壳的表面上形成由氧化铝或氧化硅等构成的无机质硬质透明涂层。

在手表的场合，预先对由不锈钢、黄铜或其它金属构成的表壳的表面进行镜面抛光、痕纹加工、珩磨加工等机械加工，然后在其表面上形成透明的保护层。

近年来，作为构成手表表壳的金属材料，Ｔｉ因其重量轻、耐蚀性高、强度高并且耐金属过敏反应而受到人们关注。但是，将Ｔｉ用于手表的表壳存在下述问题。

作为Ｔｉ制表壳的表面精加工，采用最多的珩磨加工，但珩磨加工时由于玻璃珠敲击Ｔｉ表面，造成表面层损伤、氧化，因此外观发黑。另外，经过珩磨加工后，表面上形成微小的凹凸，一旦表面附着了指纹，就无法消除。

另外，Ｔｉ的维氏硬度（Ｈｖ）是１５０以下，与不锈钢（ＳＵＳ）的Ｈｖ２００相比，硬度要低，制成手表时容易产生划伤。

因此，对于这样的Ｔｉ制表壳，人们考虑在其表面上形成上述的透明保护层。但是，在经过珩磨加工工序已变得发黑的凹凸表面上涂覆用于形成保护层的涂料时，与用水沾湿凹凸表面同样，由于润湿现象使黑色化进一步加剧，影响了产品的外观。手表是一种装饰品，由于外观不好而失去了高级感，是一个很大的缺点。

另外，如果表面上存在Ｔｉ氧化物层或其它异物，透明保护层的附着力就会降低，导致耐冲击性和耐久性等低下。

本发明就是为了解决上述问题．本发明的目的是，提供可以防止由于附着指纹而产生的脏污或损伤并可以改善外观品质的表面处理方法、装饰品和电子装置。

旨在实现上述目的的本发明，是一种表面处理方法，其特征是，对Ｔｉ或Ｔｉ合金的表面进行处理，除去表面附着物，然后形成透明的保护层。

另外，本发明是一种表面处理方法，其特征是，对Ｔｉ或Ｔｉ合金的经过机械加工的表面进行处理，除去表面附着物，然后形成透明保护层。

采用本发明，可以防止损伤和脏污，获得良好的外观品质．特别是，在除去氧化物层之类的表面附着物后，形成透明保护层，在外观上可以实现白色化和获得光泽，因此可以得到具有高级感的装饰品。另外，透明保护层的附着力高，具有良好的耐久性。

上述机械加工可以是珩磨加工、痕纹加工或镜面加工中的任何一种。

在进行这类加工时，容易产生氧化物层等表面附着物，因此采用本发明改善外观品质的效果更加显著．另外，在进行这些加工中任何一种的场合，也能发挥上述效果。

上述透明保护层优选的是含有玻璃成分的保护层。

这样可以形成具有足够硬度和良好的耐擦伤性的表面，可以在更高的水平上防止指纹附着等脏污或损伤。

另外，上述透明保护层的形成，优选的是使玻璃涂覆液附着在经过处理、除去上述表面附着物的表面上，然后进行干燥。

这样，可以容易形成透明保护层，并且透明保护层的附着力也比较高。

另外，上述玻璃涂覆液最好是用稀释液将原液稀释后使用，特别是，上述透明保护层的形成，最好是先涂覆按照与上述机械加工的种类相应的稀释率稀释的玻璃涂覆液，然后进行干燥。

这样，不但可以使透明保护层保持高的耐蚀性、耐磨性和耐擦伤性，还可以进一步提高白色化度或光洁度。

另外，上述玻璃涂覆液的粘度最好是１５０ｃｐｓ（２５℃）。

这样，可以进一步提高透明保护层的耐磨性和耐擦伤性。

另外，上述干燥最好是在不同的干燥条件下进行２次以上。

这样，可以提高透明保护层的膜质和附着力。

另外，上述除去表面附着物的处理最好是使用腐蚀处理液的化学抛光。

这样，可以更有效地除去表面附着物、特别是Ｔｉ氧化物层。

另外，上述腐蚀处理液最好是由含有ＨＦ、HNO_3和H_2SO_4的混合液构成。

这样，不会使Ｔｉ或Ｔｉ合金的表面变得粗糙，可以实现表面的白色化。

另外，上述腐蚀处理液最好是含有ＨＦ：１－１０％（体积）、HNO_3：１５－４０％（体积）、H_2SO_4：３０－６０％（体积）的水溶液。

这样，可以以高的生产率、稳定地制造具有良好外观品质的装饰品。

另外，上述腐蚀处理液的温度最好是３０－７５℃，用上述腐蚀处理液处理的时间最好是５－６０秒。

这样，可以得到更好的外观品质，还可以提高生产率。

另外，上述除去表面附着物的处理最好是电解抛光。

这样，可以更有效地除去表面附着物、特别是异物或Ｔｉ氧化物层。

另外，上述电解抛光使用的电解液最好是含有H_3PO_4的电解液。

这样，电解处理后的表面性状特别好。

另外，上述电解抛光最好是在０．５－１０Ａ／cm^2的阳极电流密度下进行。

这样，可以进行白色度高、外观品质良好的电解抛光。

另外，电解处理的时间最好是3秒－2分钟。

这样，不会降低生产率，可以进行必要而充分的电解抛光。

另外，除去表面附着物的处理最好是至少包含表面洗净的处理。

这样，可以简便地除去表面附着物，特别是表面的脏污和附着力弱的异物。

另外，上述表面附着物最好是包含造成黑色化的Ｔｉ氧化物。

这样，可以提高白色化的程度，改善外观品质。

另外，本发明是装饰品，其特征是，在由Ｔｉ或Ｔｉ合金构成的金属部分的、除去了附着物的表面上形成了透明的保护层。

再有，本发明是装饰品，其特征是，在由Ｔｉ或Ｔｉ合金构成的金属部分的经过机械加工并用化学方法除去附着物的表面上，形成了透明保护层。

采用本发明，可以防止损伤和脏污，提供外观品质良好的装饰品。特别是，

可以除去氧化物层之类的表面附着物，形成透明保护层，获得白色化的、具有光泽的外观。从而可以得到具有高级感的装饰品。

另外，上述的机械加工最好是珩磨加工、痕纹加工或镜面加工中的任一种。

在进行这样的加工的场合，容易产生氧化物层等表面附着物，因而改善外观品质的效果更为显著。无论是进行上述加工中的哪一种，都能发挥上述效果。

另外，上述透明保护层最好是含有玻璃成分的层。

这样，可以形成具有足够硬度的表面，在更高的水平上防止指纹附着等脏污或损伤。

另外，上述透明保护层的厚度最好是０．２－１５μｍ。

这样，可以获得充分的保护效果，同时可以使透明保护层的缺陷减少，获得良好的膜质。

另外，上述透明保护层的维氏硬度（Ｈｖ）最好是１８０－７００。

这样，可以进一步提高透明保护层的耐磨性和耐擦伤性。

另外，上述装饰品最好是钟表的外部装饰部件。

钟表的外部装饰部件要求具有良好的外观品质，因此采用具有上述效果的本发明时，可以获得特别好的效果。

另外，本发明最好是至少一部分具有上述装饰品的电子装置。

上述电子装置最好是钟表。

发明的实施方案

下面说明本发明的实施方案。下面所述的实施方案是将本发明用于手表的表壳的例子。

首先，说明钟表的外壳。

钟表的外壳是由表壳主体、后盖、防护玻璃罩等外部装饰部件组装而成，另外，在防护玻璃罩的外周具有用于嵌玻璃的沟缘。在这些钟表外部装饰部件中，例如表壳主体、沟缘的至少一方可以由Ｔｉ（纯Ｔｉ）或Ｔｉ合金构成，本发明适合用于这类Ｔｉ或Ｔｉ合金制的钟表外壳部件。

Ｔｉ合金的主要成分是Ｔｉ，此外还含的１或２种其它金属。可以与Ｔｉ形成合金（或者金属间化合物）的金属例如可以举出Ａｌ、Ｖ、Ｍｏ、Ｗ、Ｆ

e、Co、Cr、Cu、Ag、Pt、Pd和Zn中的1种或2种以上，但不局限于这些元素．另外，这些金属的含量，只要不使Ti的特性发生大的改变即可，没有特别的限制．

手表的外部装饰部件，以上面所述的Ti或Ti合金作为材料，例如可以采用冲压成形法、铸造法、粉末冶金法、熔模铸型法、金属注射成型法（MIM）等方法制造．特别是采用冲压成形法制造的外部装饰部件，可以根据需要适当进行切削加工．

在这样的钟表外部装饰部件的表面上，可根据需要进行机械加工．这类机械加工例如有喷射微细粒子的珩磨加工、痕纹加工、采用抛光、滚磨等的镜面加工等．

Ti是容易氧化的金属，有时表面会发生氧化，形成以Ti氧化物为主的氧化物层（变色层）．特别是，在进行上述机械加工时，有可能形成这样的氧化物层．这种氧化物层使表面发黑，损害了钟表外部装饰部件的外观品质，因此应尽可能避免这种氧化物层．

下面参照图1－图3来说明本发明．

在Ti或Ti合金制的钟表外部装饰部件10的表面附近，由于上述机械加工而受到机械的损伤，或者由于Ti的氧化而形成氧化物层（损伤氧化物层）11．图1示意地表示经过上述机械加工，特别是珩磨加工的钟表外部装饰部件表面的样子．

该氧化物层11使得外观发黑，如果不作任何处理而使之保留下来，那么即使形成玻璃涂层之类的透明保护层12，也会影响外观，损害钟表外壳的高级感．

如图2所示，例如进行化学抛光，除去表面10a上的氧化物层11．所述的化学抛光例如可以通过使表面10a与腐蚀液接触而完成．

随后，如图3所示，在除去了氧化物层11的表面10a上形成透明保护层12．这样，就得到了本发明的装饰品（钟表外部装饰部件）．

透明保护层12最好是玻璃涂层之类的含有玻璃成分的层，这样可以发挥由于折射率等而引起的润湿效果，防止黑色化，可使外观变成白色，提高光洁度．另外，还可以防止表面10a上附着指纹，不会由于指纹的痕迹而损害外观．

以玻璃涂层为代表的透明保护层１２的厚度没有特别的限制，一般在０．２－１５μｍ为宜，优选的是０．８－５．０μｍ．透明保护层１２的厚度过大时，透明保护层内的应力增大，在受到冲击时容易产生裂纹，反之，如果厚度过小，防止指纹附着和损伤的效果就会减少．

另外，透明保护层１２的硬度没有特别的限制，根据ＪＩＳ Ｚ ２２４４规定的维氏硬度（Ｈｖ）在１８０－７００较为适宜，最好是３００－５００．这样可以获得良好的耐磨性和耐擦伤性。

下面说明本发明的表面处理方法。

＜１＞去除表面附着物

除去附着在钟表外部装饰部件１０的表面１０ａ附近、特别是进行了上述机械加工的表面上的上述氧化物层１１或其它脏污等异物（下面统称为“表面附着物”）。这样，即使表面已经发黑，也能恢复钟表外部装饰部件１０的基体原有的颜色，因此，白色化的程度提高，得到更高的光泽，改善了外观品质。

除去表面附着物的处理，其有代表性的例子可以举出：①采用腐蚀处理液的化学抛光、②电解抛光、③洗净（酸洗、碱洗、水洗等）。下面依次加以说明。

①采用腐蚀处理液的化学抛光

例如将钟表外部装饰部件放入腐蚀处理液中浸渍或者使其与腐蚀处理液接触，对其表面进行化学抛光。

腐蚀处理液的组成、温度、浸渍时间等没有特别的限制，其适宜的例子说明如下。

腐蚀处理液最好是由ＨＦ、HNO_3和H_2SO_4的混合液构成。虽然也可以使用ＨＦ和HNO_3的混合液、但如果添加H_2SO_4，不会使Ｔｉ或Ｔｉ合金表面变得粗糙，可以实现表面的白色化。

特别优选的腐蚀处理液是含有ＨＦ：１－１０％（体积）、HNO_3：１５－４０％（体积）和H_2SO_4：３０－６０％（体积）的水溶液。采用这种组成范围（以下称为“最佳范围”），可以缩短处理时间，提高生产率，不致引起表面粗糙，使外部装饰部件的表面充分地实现白色化，产生良好的光泽。

如果ＨＦ和HNO_3中任何一种不存在或者存在极少，那么腐蚀就基本上不能进行或者进行十分缓慢。ＨＦ低于１％（体积）或HNO_3低于１５％（体

积）时，腐蚀处理的效果很小，处理时间延长。

反之，ＨＦ超过１０％（体积）或者HNO_3超过４０％（体积）时，容易产生表面粗糙现象．H_2SO_4低于３０％（体积）时，也容易产生表面粗糙，H_2SO_4超过６０％（体积）时，腐蚀处理效果降低。

特别是，在经过镜面加工的钟表外部装饰部件的场合，表面粗糙的影响很大，在这种情况下，腐蚀处理液的组成最好是ＨＦ：１－５％（体积）、HNO_3：１５－３５％（体积）和H_2SO_4：４０－６０％（体积）。

腐蚀处理液的具体例子可以举出：将市售的４５－５０％（体积）的ＨＦ（氢氟酸）５％（体积）、市售的６０－７０％（体积）的HNO_3（硝酸）４５％（体积）、市售的９８％（体积）的H_2SO_4（浓硫酸）５０％（体积）混合形成的混合液。该腐蚀处理液的组成为ＨＦ：２．２５－２．５％（体积）、HNO_3：２７－３１．５％（体积）和H_2SO_4：４９％（体积）、余量为水时，满足组成的最佳范围。将钟表外部装饰部件在该腐蚀处理液中例如浸渍３０秒左右，进行化学抛光处理。

另外，如下面表１中的实施例８－１４所示，即使腐蚀处理液的组成超出上述最佳范围，通过适当调整腐蚀处理液中的浸渍时间或液温等条件，也能得到良好的外观，因此，本发明中使用的腐蚀处理液中的组成不限于上述最佳范围。

其次，将腐蚀处理液的组成和在腐蚀处理液中的浸渍时间作各种改变，进行化学抛光，然后水洗，调查该抛光表面的外观品质。所得结果与腐蚀条件一并示于下面的表１中。

另外，钟表外部装饰部件的基体是采用金属粉末注射成型法形成的烧结体，其构成材料的金属组成是Ｔｉ－６ｗｔ％Ａｌ－１ｗｔ％Ｖ合金。对其整个表面进行珩磨加工。

腐蚀处理液的温度，无论哪一种情况都是７０℃。

【表 1 】

实施例 №	组成比(体积%)			浸渍时间		
	HF	HNO_3	H_2SO_4	5 秒	30 秒	60 秒
1	5.0	30.0	50.0	B	A	A
2	1.0	35.0	50.0	B	A	A
3	10.0	35.0	50.0	A	A	B
4	5.0	15.0	50.0	B	A	A
5	5.0	40.0	45.0	A	A	B
6	5.0	30.0	30.0	A	A	B
7	5.0	30.0	60.0	B	A	A
8	0.5	35.0	50.0	C	C	B
9	11.0	35.0	50.0	B	C	C
10	5.0	13.0	45.0	C	C	B
11	5.0	42.0	45.0	B	C	C
12	5.0	35.0	28.0	B	C	C
13	5.0	25.0	63.0	C	C	B
14	2.5	35.0	0	C	C	C
比较例 1	未进行腐蚀处理			E		

在表 1 中，腐蚀后的外观品质是通过目视、分下列 5 个等级进行评价的。

A：外观优良（白色度非常大）

B：外观良（白色度大）

C：外观一般（白色度中等、表面有轻微粗糙）

D：外观轻微不良（有黑色化，或者表面粗糙明显）

E：外观不良（黑色化显著或表面粗糙显著）

在实际制成制品时，上述 A 和 B 两级不存在任何问题，上述的 C 级，除了高级品等要求特别高品质的特殊制品外，也不存在问题。

实施例 1 － 7 是腐蚀处理液的成分落入最佳范围的例子，实施例 8 － 1 4

是腐蚀处理液的成分超出最佳范围的例子．与实施例８－１４相比，实施例１－７全部外观品质良好．

下面详细进行说明．在实施例１、２、４和７中，在腐蚀处理液中的浸渍时间比较长即分别为３０秒和６０秒时，获得了最佳的外观．在实施例３、５、６中，在腐蚀处理液中的浸渍时间比较短即分别为５秒和３０秒时，获得了最佳的外观．

在实施例８中，由于ＨＦ比较少，因此在腐蚀处理液中的浸渍时间长达６０秒时，获得良好的外观．反之，在实施例９中，ＨＦ较多，在腐蚀处理液中的浸渍时间比较短即处理时间为５秒时，获得了良好的外观．

在实施例１０中，由于HNO_3比较少，因此在腐蚀处理液中的浸渍时间长达６０秒时，获得良好的外观．反之，在实施例１１中，HNO_3较多，因此在腐蚀处理液中的浸渍时间较短即处理时间为５秒时，获得了良好的外观．

在实施例１２中，由于H_2SO_4比较少，因此在腐蚀处理液中的浸渍时间比较短即处理时间为５秒时，获得良好的外观．反之，在实施例１３中，H_2SO_4比较多，因此在腐蚀处理液中的浸渍时间长达６０秒时，获得了良好的外观．

在实施例１４中，没有添加H_2SO_4，因此浸渍时间直到６０秒时外观一般，只有浸渍更长时间时，才得到了良好的外观．

相比之下，未采用腐蚀进行化学抛光的比较例１，外观品质很差．

其次，对于与上述同样的钟表外部装饰部件（经过珩磨加工），使用与表１中的实施例３相同组成的腐蚀处理液，使液温保持一定，改变处理时间（浸渍时间），调查外观品质．结果示于下面的表２中．

另外，对于与上述同样的钟表外部装饰部件（经过珩磨加工），使用与表１中的实施例３同样组成的腐蚀处理液，使处理时间（浸渍时间）保持一定，改变液温，调查外观品质．结果示于下面的表３中．

表２和表３中的外观品质的评价方法与上述表１的相同．

【表2】

液温：70℃

处理时间(秒)							
5	10	20	30	40	50	60	70
A	A	A	A	A	A	B	B

【表3】

处理时间：30秒

液温(℃)							
25	30	40	50	60	70	75	80
B	A	A	A	A	A	A	B

如表2所示，在腐蚀处理液的液温为70℃时，采用5秒－50秒的处理时间得到最佳的外观品质，处理时间为70秒或更长时，表面逐渐产生粗糙。因此，为了获得最佳的表面状态并提高生产率，处理时间（浸渍时间）在5－50秒为宜，优选的是5－30秒。

另外，如表3所示，在处理时间为30秒的情况下，液温为30－75℃的范围时，得到了最佳的外观品质，液温低至25℃时，白色度有些降低，反之，液温高于80℃时，腐蚀作用增强，产生一定程度的表面粗糙。因此，为了获得最佳的表面外观并且考虑到安全性，应当尽可能在低温下进行处理。液温在30－75℃较为适宜，优选的是30－60℃。

②电解抛光

对由Ti或Ti合金构成的钟表外部装饰部件进行电解抛光。电解抛光是通过在电解液中、以钟表外部装饰部件作为阳极进行电解处理，使之溶解（阳极溶解）来进行的。下面，参照图4－图6进行说明。

如图4中所示，在Ti或Ti合金制的钟表外部装饰部件10的表面10a上，经过上述机械加工，附着了与钟表外部装饰部件10的基体金属不同的物质的异物13。特别是在经过珩磨加工的钟表外部装饰部件10的场合，存在着加工时进入的异物。

如果让这些异物１３就这样残留在表面１０上，例如在被覆玻璃涂层之类的透明保护层１２时，该透明保护涂层１２的附着力就会降低，耐久性恶化。

如图５所示，通过电解抛光，从表面１０ａ上除去异物１３，在除去了异物１３的表面１０ａ上，如图６所示，形成透明保护层１２．从而得到本发明的装饰品（钟表外部装饰部件）。

另外，在表面１０ａ上形成上述氧化物层的场合，通过电解抛光可以将异物连同氧化物一起除去。

采用这种方法，从表面１０ａ上除去异物１３，并使表面１０ａ均质化和一定程度上平滑化，从而提高了透明保护１２的膜质和在表面１０ａ上的附着力。因此，可以形成耐指纹附着性和耐擦伤性良好的透明保护层１２，耐久性也很高。

在电解抛光时，电解液（电解处理液）的组成、温度、电流密度、处理时间等没有特别的限制，其适宜的例子说明如下。

电解液的组成没有特别的限制，优先选用含有H_3PO_4（磷酸）的电解液。含有H_3PO_4在电解液特别适合于Ｔｉ或Ｔｉ合金的电解处理，处理后可以得到良好的表面性状。

在这种场合，电解液中的H_3PO_4的浓度在８－１２％（体积为宜．电解液中的H_3PO_4的浓度过低时，抛光力低下，不能在短时间内充分除去异物。反之，如果浓度过高，抛光力太高，外观容易变色。

另外，电解液的ｐＨ也没有特别的限制，通常是１．０－１．２，优选的是１．０５－１．１。

电解液的液温也没有特别的限制，液温可以是２５－３０℃。

电解处理时间没有特别的限制，可以根据电解液的组成和电流密度等条件适当确定，通常是３秒－２分钟，优选的是５秒－１分钟．电解处理时间过短时，电解抛光不充分，反之，如果电解时间过长，效果并没有提高，反而导致生产率降低。

另外，在电解抛光过程中，阳极的电流密度没有特别的限制，一般是０．５－１０Ａ／cm^2，优选的是１－５Ａ／cm^2．电流密度如果太低，不能在短时间内充分地电解抛光，反之，如果电流密度过高，特别是在电解抛光处理时间较长的情况下，由于阳极氧化的作用，钟表外部装饰部件１０的表面１０ａ

有时会改变颜色（变黄），使白色度降低.

不言而喻，电解抛光时的电解液组成、ｐＨ、温度、电流密度等条件不限于上面所述的范围.

下面说明电解抛光的具体例子.

经过冲压成形加工和切削加工制成钟表外部装饰部件，对其整个表面进行珩磨加工．该钟表外部装饰部件的基体金属是纯Ｔｉ．

随后，对该钟表外部装饰部件依次进行碱脱脂和酸中和处理，然后，使用2种电解液，改变不同的阳极电流密度和电解处理时间进行电解抛光，再进行温水洗净（７０℃）．调查所得到的钟表外部装饰部件的外观品质．电解液组成及其它电解条件示于下面的表4中，试验结果示于下面的表5中。

【表4】

电 解 条 件

	第1种	第2种
电解液组成	磷酸(H_3PO_4)：11 vol% 水：余量	磷酸(H_3PO_4)：8 vol% 水：余量
电解液的比重	1.07	1.08
电解液的温度	30 ℃	25 ℃
电解液的加热方法	石英浸没式加热器	石英浸没式加热器
电解液的搅拌	有	无
阴极材料	不锈钢	不锈钢

【表 5 】

实施例 №	电解条件	阳极电流密度 (A/cm^2)	电解处理时间					
			5 秒	15 秒	30 秒	60 秒	120 秒	130 秒
15	第 1 种	0.5	B	A	A	A	A	A
16	第 1 种	1.0	B	A	A	A	A	A
17	第 1 种	2.0	A	A	A	A	A	A
18	第 1 种	3.5	A	A	A	A	A	A
19	第 1 种	5.0	A	A	A	A	A	B
20	第 1 种	7.0	A	A	A	A	B	B
21	第 1 种	10.0	A	A	A	A	B	C
22	第 2 种	1.5	B	A	A	A	A	A
23	第 2 种	2.5	A	A	A	A	A	A
24	第 2 种	4.0	A	A	A	A	A	A
25	第 2 种	5.0	A	A	A	A	A	A
26	第 2 种	7.0	A	A	A	A	A	A
27	第 2 种	10.0	A	A	A	A	A	B
28	第 2 种	12.0	A	A	A	A	B	C
比较例 2	未进行电解抛光		E					

在表5中，腐蚀后的外观品质通过目视观察、分下列5个等级进行评价。

A：外观优良（白色度极大）

B：外观良好（白色度大）

C：外观一般（白色度中等，轻微发黄）

D：外观不太好（发黄或者残存少量的异物）

E：外观不良（显著变黄或残存异物）

在实际制成制品时，上述的等级A和B不存在任何问题，上述的等级C，除了在高级品之类要求特别高品质的特殊制品外，不存在问题。

实施例15－28全都得到良好的外观品质。其中，阳极电流密度和电解处理时间落入最佳范围者得到了最好的外观品质。

在电流密度比较低的场合（实施例15和22），通过提高电解液中的磷酸浓度或延长电解处理时间，得到了良好的外观品质。

在电流密度比较高的场合（实施例20、21、26、27、28），通过降低电解液中的磷酸浓度或缩短电解处理时间，得到了良好的外观品质。

相比之下，未进行电解抛光的比较例2，外观品质很差。

③洗净

洗净处理例如可以举出酸洗、碱洗（包括碱脱脂、酸中和处理等）、水洗、温水洗、高压水蒸气洗净、用醇等有机溶剂洗净、油洗净等，可以将上述的1种或2种以上适当组合使用。

在这种场合，上述酸洗的酸洗液例如可以使用含有3－5％硫酸的酸洗液，上述碱洗的碱洗液例如可以使用ディプソール41C（ディプソール公司制造）3．5－5％的碱洗液。

洗涤的方法没有特别的限制，例如喷淋洗净、喷射洗净、超声波洗净、精密洗净、在洗净液中浸渍或者在伴随有搅拌的情况下在洗净液中浸渍等，无论哪一种都可以。

洗净液的温度没有特别的限制，从常温到100℃的高温洗净均可。

④上述①－③的组合

可以将上述①－③的处理按任意顺序、任意次数组合起来进行。

例如，在进行①或②后可以进行③，这样可以使表面10a的性状更好或者洗得更干净。

将上述不同种类的处理合并使用，可以细微地调整表面１０ａ的性状，这样还可以提高后面所述的透明保护层１２的附着力。

＜２＞形成透明保护层

在除去表面附着物后，按图３、图６所示，在钟表外部装饰部件１０的表面１０ａ上形成透明保护层１２。

该透明保护层１２例如可以由玻璃涂层构成。下面说明其形成方法的一个例子。

例如采用涂布法使玻璃涂料液附着在钟表外部装饰部件１０的表面１０ａ上，然后干燥，可以形成透明的玻璃涂层。

用于形成透明保护层１２的玻璃涂料液，可以使用主要成分由将碱金属硅酸盐和超微粒子状氧化硅加热熔化形成的生成物构成的涂料液（例如奥野制药工业公司制造的透明玻璃涂覆剂、商品名：ＣＲＭ　コート　１００）。

这种玻璃涂覆液（原液）是按下述方法制成的，即在５０－１００℃、最好是８０－１００℃的温度下，将换算成固形分为１００份（重量）的硅酸钠、硅酸钾等碱金属硅酸盐和５－１００份（重量）平均粒径４０μｍ以下的超微粒子状氧化硅加热熔化，搅拌约１－２小时，使超微粒子状氧化硅熔解（分散）在碱金属硅酸盐中。

在上述熔化时，相对于１００份（重量）的固形分总量，可以存在最高达６００份（重量）的水，这样熔化可以进行得更容易、更迅速。

这样所得到的透明的无机质玻璃涂覆液，可以以原液的形式直接使用，或者也可以用稀释液稀释后使用，最好是用稀释液稀释后使用。这样，不仅可以提高玻璃涂覆液的涂布操作性能，而且可以提高所得到的透明保护层的膜质、特别是膜的硬度和耐蚀性。

此时，玻璃涂覆液的稀释倍率，可以根据钟表外部装饰部件所经历的机械加工的种类（即珩磨加工、痕纹加工或镜面加工）加以选定。这样，一方面可以使透明保护层１２的耐蚀性、耐磨性和耐擦伤性保持在较高的水平，另一方面还可以提高白色化度和光洁度。

与机械加工种类相应的稀释倍率的适宜范围如下。另外，对于涂布的玻璃涂覆液的粘度来说也有适宜的范围，该粘度与上述稀释率相对应，与稀释率一起叙述如下。

·珩磨加工

稀释率在８５％以下为宜，优选的是３０－７０％。例如，在原液中添加水，稀释率为７０％（水:涂覆原液（容积比）＝７０:３０）。粘度在１５０ｃｐｓ（２５℃）以上，优选的是２００－５００ｃｐｓ（２５℃）。

·痕纹加工

稀释率在８５％以下为宜，优选的是３０－７０％。例如，在原液中添加水，稀释率为７０％（水:涂覆原液（容积比）＝７０:３０）。粘度在１５０ｃｐｓ（２５℃）以上，优选的是２００－５００ｃｐｓ（２５℃）。

·镜面加工

稀释率在５０－９８％为宜，优选的是９０－９８％。例如，在原液中添加水，稀释率为９５％（水:涂覆原液（容积比）＝９５:５）。粘度在１５０－４００ｃｐｓ（２５℃），优选的是１５０－２５０ｃｐｓ（２５℃）。

稀释率过高（粘度过低）时，通过涂覆玻璃涂液而得到的透明保护层的耐蚀性、耐磨性或耐擦伤性有时会降低。反之，稀释率过低（粘度过高）时，特别是在经过镜面加工的情况下，白色化度或光洁度会降低。

另外，在透明保护层由玻璃以外的材料例如有机被膜构成的场合，涂覆时使用的稀释液，除了水之外例如还可以使用醇类、苯、甲苯等有机溶剂，也可以将这些有机溶剂与水混合使用。

上述玻璃涂覆液的涂布方法例如可以举出浸渍法、喷涂法、辊涂法、刷涂法等。

接下来，将涂布在表面１０ａ上的玻璃涂布液干燥。干燥条件没有特别的限制，可以在常温至２５０℃进行１－２０分钟，优选的是在１５０－２３０℃进行５－１５分钟。

上述干燥可以在相同或不同的干燥条件下进行２次以上。特别是在不同条件（干燥方法、干燥温度、干燥时间（干燥速度）等条件中至少有一种不同）下进行２次以上时，有利于提高透明保护膜１２的膜质（特别是致密性、均质性、厚度均一性）和附着力。

另外，还可以将玻璃涂布液的涂布和干燥合为一个工序，将该工序反复进行多次。

举例来说，用喷枪将稀释成规定的稀释率的上述玻璃涂覆液喷涂到手表的

表盘一侧的表面１０ａ上，然后临时进行干燥（１５０℃×１０分钟）。接着，在该手表的背面一侧（内侧）的表面１０ａ上同样喷涂相同的玻璃涂覆液，临时进行干燥（１５０℃×１０分钟）。然后，开动干燥风扇、排气风扇，进行正式干燥（１８０℃×１０分钟）。这样就形成了由玻璃层构成的透明保护层。该透明保护层具有良好的耐蚀性、耐磨性、耐擦伤性、耐冲击性、耐指纹附着性和附着力。

为了进一步提高透明保护层的耐蚀性、耐磨性、耐擦伤性等，在上述正式干燥之前，可以多次涂布玻璃涂覆液。

下面举出具体的实施例进行说明。

将换算成固形分为１００份（重量）硅酸钠和５０份（重量）平均粒径３０μｍ的超微粒子状氧化硅在８５℃加热熔化，搅拌约１小时，使超微粒子状氧化硅熔解（分散）在碱金属硅酸盐中，得到玻璃涂覆液的原液。

接着，用水稀释该玻璃涂覆液原液，按下面表６所示改变稀释率和粘度（２５℃），制成玻璃涂覆液。

然后，用喷涂法将各玻璃涂布液涂布在上述实施例１（在腐蚀液中的浸渍时间＝３０秒）得到的钟表外部装饰部件的表面上，干燥后形成表６所示厚度（平均值）的透明保护层。

干燥分为１６０℃×８分钟的临时干燥和１８５℃×１０分钟的正式干燥进行。

对所得到的各钟表外部装饰部件，调查透明保护层形成面的外观品质、维氏硬度（Ｈｖ）、耐指纹附着性（指纹附着的难度）、耐擦伤性和透明保护层的附着力，结果示于下面的表６中。

【表6】

实施例 №	稀释率	涂布液的粘度 (cps)	透明的保护层厚度 (μm)	外观品质			Hv	耐指纹附着性	耐擦伤性				透明保护层的附着性
				H	S	M			试验1	试验2	试验3	试验4	
29	10%	500	10.0	A	A	C	600	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙
30	30%	450	5.0	A	A	C	500	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙
31	50%	400	4.0	A	A	B	350	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙
32	70%	300	2.0	A	A	B ~ A	250	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙
33	80%	250	0.8	A	A	A	180	⊙	⊙	⊙	⊙	○	⊙
34	90%	200	1.0	A	A	A	200	⊙	○	○	○	○	⊙
35	95%	200	1.0	A	A	A	200	○	○	○	○	○	○ ~ ⊙
比较例3	未形成透明保护层			—	—	—	—	×	△	△	△	×	—
比较例4	80%	250	2.0	E	D ~ E	E	250	⊙	⊙	⊙	⊙	○	×

在表6的外观品质评价中，H表示进行了珩磨加工，S表示进行了痕纹加工，M表示进行了镜面抛光加工。

外观品质通过目视观察分下列5个等级进行评价。

A：外观优良（白色度极大且光洁度极大）

B：外观良（白色度大且光洁度大）

C：外观一般（白色度中等、光洁度中等）

D：外观稍差（白色度稍小且光洁度小）

E：外观不良（白色度小、没有光泽）

在实际制成制品时，上述的等级A和B不存在任何问题，上述的等级C，除了高级品之类要求特别高品质的特殊制品外，也不存在问题。

另外，表6中的耐指纹附着性，在机械加工是H和M的场合，通过用手指轻轻触摸时的指纹附着情况进行判断，分下列4个评级评价。

◎：完全没有指纹附着

○：基本上没有指纹附着

△：有一些指纹附着

×：指纹附着严重

另外，表6中的耐擦伤性是在机械加工为H的场合调查的。其中，试验1是在以500g/cm^{2}加压的状态下用牛皮进行1．5万次磨损试验的结果，试验2是用A1材进行划痕试验的结果，试验3是用BS钢材进行划痕试验的结果，试验4是用不锈钢线材进行划痕试验的结果。分以下4个等级进行评定。

◎：完全没有擦伤痕迹

○：基本上没有擦伤痕迹

△：有一些擦伤痕迹

×：指纹擦伤痕迹

另外，表6中的透明保护层的附着力，是在机械加工为S和M的情况下，粘贴胶带，然后剥离，根据剥离时透明保护层有无剥落进行判断，分下列4个等级进行评价。

◎：透明保护层完全没有剥落

○：透明保护层基本上没有剥落

Δ：透明保护层有一些剥落

×：透明保护层剥落严重

如表6所示，在实施例29－35中，全部得到良好的外观品质、耐指纹附着性、耐擦伤性和透明保护层的附着力．特别是，通过根据机械加工的种类（H、S、M）选择适当的稀释率，可以提高白色化度并进一步改善外观品质。

与此相对，未形成透明保护层的比较例3，耐指纹附着性和耐擦伤性很差。另外，没有进行电解抛光（除去表面附着物的处理）就形成透明保护层的比较例4，外观品质不好而且透明保护层的附着力差。

其次，在上述实施例18（电解处理时间＝30秒）得到的钟表外部装饰部件的表面上形成透明保护层，除此之外同样操作，然后调查透明保护层形成面的外观品质、维氏硬度（Hv）、耐指纹附着性（指纹附着难度）、耐擦伤性和透明保护层的附着力，结果示于下面的表7中。

【表 7】

实施例 №	稀释率	涂布液的粘度 (cps)	透明的保护层厚度 (μm)	外观品质			Hv	耐指纹附着性	耐擦伤性				透明保护层的附着性
				H	S	M			试验 1	试验 2	试验 3	试验 4	
36	10%	500	10.0	A	A	C	600	◎	◎	◎	◎	◎	◎
37	30%	450	5.0	A	A	C	500	◎	◎	◎	◎	◎	◎
38	50%	400	4.0	A	A	B	350	◎	◎	◎	◎	◎	◎
39	70%	300	2.0	A	A	B ~ A	250	◎	◎	◎	◎	◎	◎
40	80%	250	0.8	A	A	A	180	◎	◎	◎	◎	○	◎
41	90%	200	1.0	A	A	A	200	◎	○	○	○	○	◎
42	95%	200	1.0	A	A	A	200	○	○	○	○	○	○ ~ ◎
比较例 5	未形成透明保护层			—	—	—	—	×	△	△	△	×	—
比较例 6	80%	250	2.0	D	D	E	250	◎	◎	◎	◎	○	×

如表7所示，在实施例３６－４２中，全部得到良好的外观品质、耐指纹附着性、耐擦伤性和透明保护层的附着力．特别是，通过根据机械加工的种类（Ｈ、Ｓ、Ｍ）选择适当的稀释率，可以提高白色化度和光洁度，进一步提高外观品质．

与此相对，未形成透明保护层的比较例５，耐指纹附着性和耐擦伤性很差．另外，没有进行电解抛光（除去表面附着物的处理）就形成透明保护层的比较例６，外观品质不好并且透明保护层的附着力差．

在本发明中，用于形成透明保护层的涂覆液不限于上面所述，只要能形成透明保护层，涂覆液的组成、温度、稀释率、粘度、涂布方法等条件可以任意选择。

例如，可以使用包括无机质的氧化铝、氧化硅、水玻璃等在内的各种涂覆液。

透明保护层不仅限于无机质，例如也可以由硬质树脂之类的高分子材料构成（有机被膜）。

透明保护层的形成方法不限于上面所述的涂布方法，例如也可以采用各种湿式镀覆、干式镀覆（例如蒸镀、溅射、离子镀、ＣＶＤ）等。

透明保护层的形成，通常是在上述除去表面附着物的工序结束后的１４４小时内进行，如果超过１４４小时，表面开始形成氧化物层，颜色可能会有一些改变。

另外，本发明不限于用透明保护层被覆手表的外部装饰部件或将其组装而成的表壳等的整个表面，也可以在手表的外部装饰部件、表壳、其它各种装饰品等的一部分表面上或在其表面上的若干部位上形成玻璃涂层等透明保护层。

例如，在钟表外壳的内侧被遮蔽的状态下，形成透明保护层，这样在钟表外壳的内表面不形成透明保护层，因此在装入机芯并固定时，可以将机芯正确定位，还可以防止构成透明保护层的物质对机芯的不良影响。

例如，将后盖安装在壳体上时，壳体与后盖的结合面的透明保护层磨屑有可能进入机芯中，妨碍机芯的运转，造成钟表走时慢或不走时，在这种情况下，如果在两者的卡环结合面不形成透明保护层，可以避免产生上述问题。

另外，本发明不限于在Ｔｉ或Ｔｉ合金上形成透明保护层，也可以在规定

的基材上形成Ｔｉ或Ｔｉ合金层的表面上形成透明的保护层。

本发明可以用于手表的外壳或表带、使用上述表壳或表带的手表成品，但并不限于这些，同样也可以用于其它携带式计时器或定时器、挂表等其它种类的计时器。

另外，除了计时器外，还可以用于眼镜框、领带别针、袖扣、打火机或打火机壳、钢笔、戒指、项链、手镯、胸针、垂饰、耳环、穿耳饰品、头饰、宝饰品、陈设品、室内装饰品等装饰品或装身具。

另外，本发明的对象还有部分地具有上述装饰品（至少部分地发挥装饰效果）的电子装置。这样的电子装置例如可以举出：电子表、携带式电话机、袋内警铃、台式电子计算机、个人电脑、文字处理机、打印机、复印机、照相机、视频装置、电视机、音频装置、电子玩具、各种测定仪器等。

另外，本发明不限于这些装饰品、饰物、电子装置，还可以用于各种Ｔｉ或Ｔｉ合金制的部件。

综上所述，本发明可以获得下列效果。

通过形成透明保护层，可以获得良好的耐擦伤性和耐指纹附着性。特别是，透明保护层为玻璃涂层之类含有玻璃成分的层时，可以容易形成透明保护层，同时可以形成高硬度、具有良好耐蚀性和耐磨性的透明保护层。

另外，在形成上述透明保护层之前，对Ｔｉ和Ｔｉ合金的表面例如用腐蚀处理液进行化学抛光或电解抛光，除去表面附着物特别是引起变色的附着物，可以显现出Ｔｉ或Ｔｉ合金原有的颜色，提高白色化和光泽的程度，改善外观品质。这样，可以增加装饰品的高级感，提高价值，另外还可提高透明保护层的附着力。

特别是用腐蚀处理液进行化学抛光时，通过适当选择腐蚀处理液的组成或其它处理条件，可以使抛光表面不产生粗糙，实现白色化。

另外，在进行电解抛光时，通过适当选择电解液的组成或电流密度以及其它处理条件，可以得到平滑的抛光表面，提高白色化程度。

另外，即使事先对Ｔｉ和Ｔｉ合金的表面进行了珩磨加工、痕纹加工、镜面加工等机械加工的情况下，也能得到上述良好的表面品质。

附图的简要说明

图１是示意说明本发明的实施方案的处理工艺过程的表面状态的图。

图 2 是示意说明本发明的实施方案的处理工艺过程的表面状态的图。

图 3 是示意说明本发明的实施方案的处理工艺过程的表面状态的图。

图 4 是示意说明本发明的实施方案的处理工艺过程的表面状态的图。

图 5 是示意说明本发明的实施方案的处理工艺过程的表面状态的图。

图 6 是示意说明本发明的实施方案的处理工艺过程的表面状态的图。

符号说明

１０	钟表外部装饰部件
１０ａ	表面
１１	氧化物层
１２	透明保护膜
１３	异物

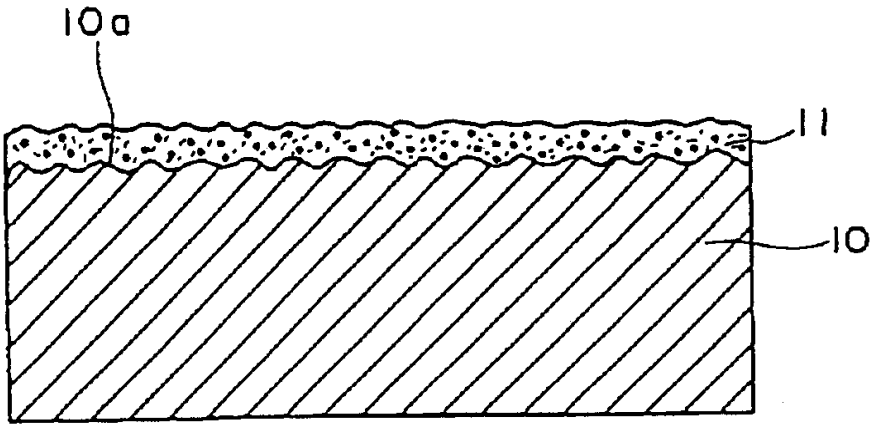


图　1

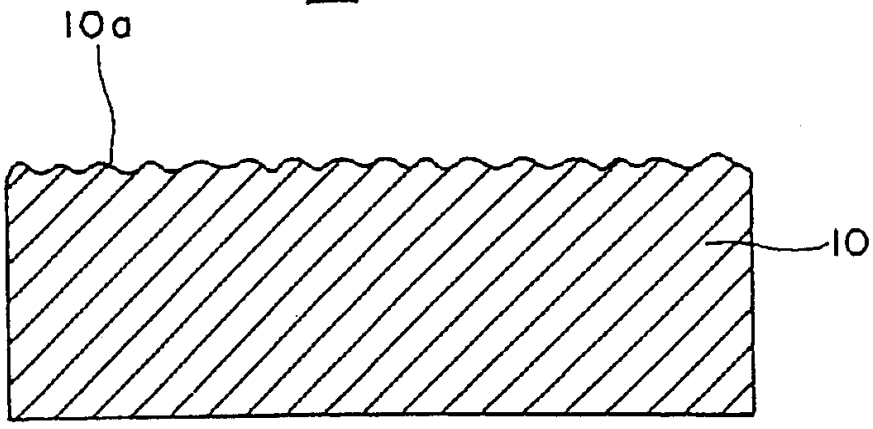


图　2

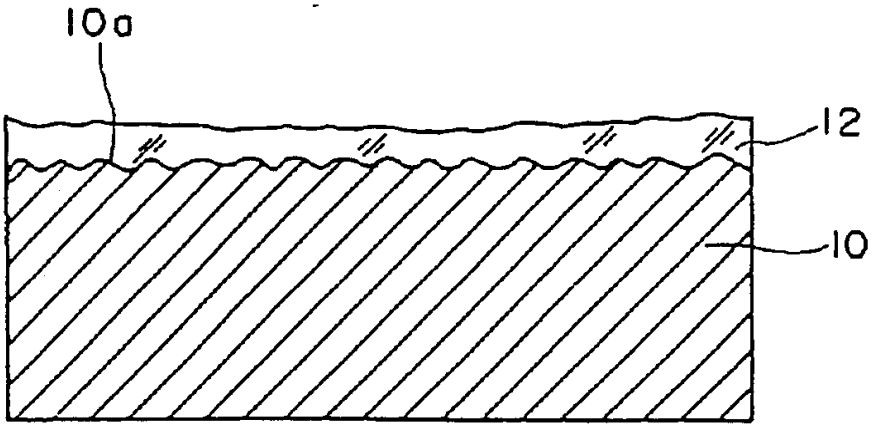


图 3

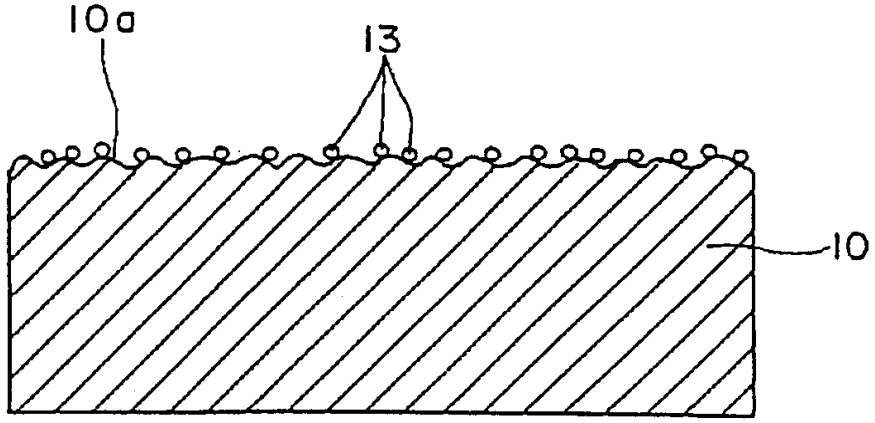


图 4

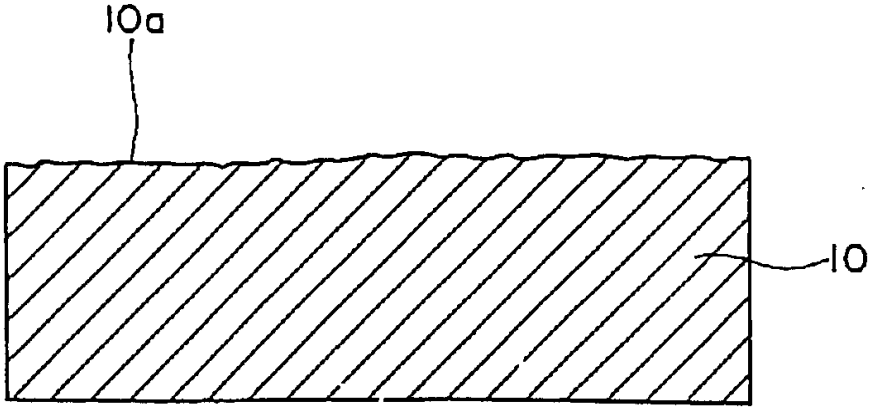


图 5

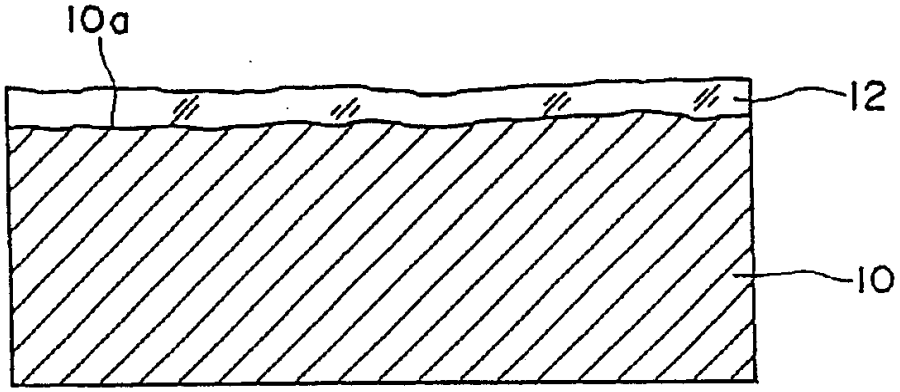


图 6