



⑩ A **Terinzagelegging** ⑪ **8104153**

Nederland

⑲ NL

- ⑤4 **Beschermend bekledingsmiddel voor artikelen zoals goud-geplateerde sieraden en polshorlogecomponenten, alsmede werkwijze voor het vormen van een dergelijk beschermingsmiddel.**
- ⑤1 Int.Cl.³: C23C 13/02, C09D 1/00, C04B 35/68, C03C 27/00, A44C 5/00.
- ⑦1 Aanvrager: Westinghouse Electric Corporation te Pittsburgh, Pennsylvanië, Ver. St. v. Am.
- ⑦4 Gem.: Ir. H.J.G. Lips c.s.
Haagsch Octrooibureau
Breitnerlaan 146
2596 HG 's-Gravenhage.

- ②1 Aanvraag Nr. 8104153.
- ②2 Ingediend 8 september 1981.
- ③2 Voorrang vanaf 9 september 1980, 18 mei 1981.
- ③3 Land van voorrang: Ver. St. v. Am. (US).
- ③1 Nummers van de voorrangsaanvragen: 185655 , 264322 .
- ⑥2 --

- ④3 Ter inzage gelegd 1 april 1982.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

Beschermend bekledingsmiddel voor artikelen zoals goud-geplateerde sieraden en polshorlogecomponenten, alsmede werkwijze voor het vormen van een dergelijk beschermingsmiddel.

De uitvinding heeft algemeen betrekking op de techniek van het beschermen van artikelen, die blootliggende metalen oppervlakken hebben, die gevoelig zijn voor beschadiging ten gevolge van slijtage of corrosie, en heeft in het bijzonder betrekking op het beschermen van goud-geplateerde sieraden en polshorlogecomponenten (zoals polsbanden en horlogekasten) met een transparante bekleding van één of meer geselecteerde inerte materialen. De uitvinding heeft tevens betrekking op methodes voor het bekleden van dergelijke voorwerpen en componenten met één of meer overdekkende beschermende films, die transparant zijn en samengesteld uit slijtage-bestendig materiaal.

Zoals bekend hebben veel fabrikaatsartikelen metalen oppervlakken, die wegens hun aard dof en mat worden in de omgeving, waarin het voorwerp wordt gebruikt. Metalen voorwerpen zoals identificatieplaten voor gebouwen, leuning, deurknoppen, decoratieve deursloepen, enz. die bestaan uit messing of een overeenkomstig metaal, oxyderen zeer snel en slijten gemakkelijk af, en vereisen een constant polijsten en inwassen teneinde een prettig glanzend aanzicht te behouden. Dof worden is verder een eeuwenoud probleem met voorwerpen zoals tafelsilver, dienschalen, trofeeën, enz., die zijn vervaardigd van zilver of zilver-geplateerd zijn.

Voorwerpen zoals fijne sieraden en dergelijke, die vervaardigd zijn van massief goud of goud-geplateerde oppervlakken bezitten, worden niet dof en geven dus niet zo'n onderhoudsprobleem, maar dergelijke voorwerpen krassen gemakkelijk en worden snel lelijk, wanneer zij zijn onderworpen aan de constante afslijtings- en wrijfwering, die plaatsvindt gedurende normaal dagelijks gebruik. Aangezien goud een relatief zacht materiaal is, slijt het bovendien vrij snel af, wanneer onderworpen aan

8104153

dergelijke omstandigheden. Indien het voorwerp bestaat uit een goud-geplateerd onedel metaal, wordt hierdoor veelal het onedel metaal blootgelegd en wordt er een lelijke gecorrodeerde aanblik geschapen in het geval van voorwerpen
5 (zoals kettingen, ringen, medaillons, armbanden, enz.) die in direkt contact zijn met het menselijk lichaam. Deze consequenties geven ernstige problemen bij de produktie en verkoop van dergelijke voorwerpen zoals goud-geplateerde sieraden en goud-geplateerde armbanden en
10 kasten voor polshorloges. Teneinde te compenseren voor het verlies aan goud, dat optreedt gedurende gebruik door de gebruiker, gebruikt men gewoonlijk een relatief dikke goudplatering bij hoog-kwalitatieve handelswaar van deze soort, teneinde te waarborgen, dat het voorwerp zijn
15 oorspronkelijke prettige aanblik behoudt. Gezien de bijzonder hoge kosten van goud en de waarschijnlijkheid, dat dit nog duurder zal worden in de toekomst, geeft het gebruik van zulke zware goudplateringen een ernstig economisch probleem in de horloge- en sieraadindustrieën.

20 Een praktisch en betrouwbaar middel en methode voor het beschermen van goud en goud-geplateerde voorwerpen zoals polshorlogecomponenten en dergelijke tegen snelle slijtage en lelijk krassen (alsook tegen corrosie, indien de goudplatering is doorgesleten) zonder materieel
25 de natuurlijke glans of het aanschijn te veranderen, zou daarom niet alleen zeer gewenst zijn uit kwaliteits- en verkoopsoverwegingen, maar zou ook zeer grote voordelen hebben met het oog op de produktie en kostenvermindering. Dergelijke beschermende middelen zouden eveneens zeer
30 bruikbaar zijn bij het voorkomen van huidreacties en dergelijke problemen, waarmee sommige personen te maken hebben, wanneer zij een ring, ketting of dergelijke artikel dragen, dat is vervaardigd van een speciaal metaal of metaallegering.

35 De uitvinding in zijn brede vorm heeft nu betrekking op een fabrikaatsartikel met een metalen oppervlak, dat te leiden heeft aan oppervlaktegradatie ten gevolge van afslijtschade, omgevingsdegradatie zoals corrosie, matwording en dergelijke gedurende normaal
40 gebruik van het voorwerp, dat tegen dergelijke degradatie

beschermd is door een bekleding, die bestaat uit een dunne, in hoofdzaak transparante film van een materiaal, dat van voldoende hardheid is om slijtbestendig te zijn bij normaal gebruik, waarbij de beschermingsfilm een
5 vastgestelde dikte heeft, die is gecorreleerd aan de brekingsindex van het materiaal waaruit deze film bestaat volgens een vastgestelde relatie, zodat de film in toevoeging aan het feit, dat deze nagenoeg transparant is, in hoofdzaak geen kleurwerking geeft als gevolg van
10 interferentie-effekten, die anders zouden worden voortgebracht door invallende lichtstralen op het voorwerp.

De uitvinding heeft tevens betrekking op een werkwijze voor het bekleden van een metalen voorwerp met een verschillend metaal en het voorzien van het beklede
15 voorwerp van het metaal met ten minste één beschermende film van een gekozen niet-metalen slijtbestendig materiaal, dat nagenoeg niet de kleur of verschijning van het beklede oppervlak verandert, welke werkwijze omvat:
20 het plaatsen van het metalen voorwerp in de bekledingskamer van een radiofrequent type verstuiwingsapparaat samen met een hoeveelheid van het op het voorwerp af te zetten metaal en een hoeveelheid van het slijtbestendige materiaal, waaruit de beschermingsfilm moet worden gevormd, het evacuëren van deze kamer, en, na een verstuiwingsgas
25 daarin gebracht te hebben, het bedienen van het verstuiwingsapparaat volgens een eerste bedrijfswijze, zodat een verstoven laag van het bekledingsmetaal wordt afgezet op het voorwerp, en, terwijl het met metaal beklede voorwerp nog steeds in de bekledingskamer is, het
30 bedienen van het verstuiwingsapparaat volgens een tweede bedrijfswijze, zodat een verstoven film van het slijtbestendige materiaal wordt afgezet op het metaal-beklede oppervlak van het voorwerp, waarbij de tweede verstuiwingsoperatie een zodanige tijdsduur heeft, dat de afgezette
35 beschermingsfilm van slijtbestendig materiaal hoofdzakelijk transparant is en van voldoende dikte om ontkleurings-effekten te voorkomen als gevolg van optische interferentie veroorzaakt door invallende lichtstralen.

De hiervoor genoemde doeleinden worden bereikt
40 door het oppervlak van een metalen fabrikaatsartikel te

8104153

bekleden met een dunne nagenoeg transparante en kleurloze film van een gekozen inert en niet-metallisch materiaal, dat stevig hecht aan het oppervlak en voldoende hardheid bezit om een zeer duurzame en slijtbestendige beschermende top laag en bekleding te verschaffen. Volgens een voorkeurs-
5 uitvoering bestaat de beschermingsfilm uit een diëlektrisch soort materiaal zoals siliciumdioxide, magnesiumoxyde, aluminiumoxyde, titaandioxide, spinel, siliciumnitride, siliciumcarbide, en bepaalde soorten glas, die de juiste
10 combinatie van hardheid, transparantie en warmte-uitzettings-eigenschappen bezitten. Andere diëlektrische soorten materialen, die nagenoeg transparant zijn bij filmdiktes en die eveneens kunnen worden gebruikt, zijn tantaaloxys, niobiumoxyde, en germaanoxyde. Bepaalde soorten glas
15 kunnen eveneens worden gebruikt als een beschermende bekleding of als "buffer"-lagen tussen de beschermingsfilms en de substraten teneinde te compenseren voor verschillen in warmte-uitzetting van het substraatmateriaal en het beschermingsmateriaal.

20 De beschermende film van geselecteerd inert materiaal wordt bij voorkeur afgezet door radiofrequente verstuivingstechnieken en de filmdikte wordt geregeld in afhankelijkheid van zijn brekingsindex teneinde ongewenste verkleuring van het voorwerp te voorkomen, welke optreedt
25 door optische interferentie-effecten, veroorzaakt door invallende lichtstralen, die de film binnendringen. Dergelijke interferentie-effecten worden tentoongespreid door transparante films, wanneer de optische dikte (d.w.z. de ware dikte van de film, vermenigvuldigd met de brekings-
30 index van het filmmateriaal) vergelijkbaar is met de golflengte van licht, en derhalve valt binnen het gebied van ongeveer 3000 tot 8000 Å (het zichtbare gedeelte van het spectrum). Aangezien de brekingsindex voor de verschillende filmmaterialen verschillend is, zal het
35 optimale diktegebied eveneens variëren in afhankelijkheid van het speciale materiaal, dat wordt gebruikt voor het vormen van de beschermingsfilm.

Samengestelde soorten films, die één of meer extra lagen van een ander materiaal omvatten, worden
40 eveneens gebruikt volgens een andere uitvoering van de

uitvinding, teneinde de adhesie van de beschermingsfilm te verhogen, alsook de adhesie van een laag van een verschillend metaal, dat is verstoven op het substraat (zoals in het geval van een voorwerp van onedel metaal, zoals een polshorlogeband, die eerst is bekleed met een verstoven laag van goud of een ander edel metaal). Een samengestelde bekleding, die bestaat uit zeer dunne films van een edel metaal (bijv. goud) en met tussengelegen afwisselend aangebrachte transparante films van een beschermingsmateriaal, worden gebruikt volgens een andere uitvoeringsvorm, teneinde de hoeveelheid edelmetaal, vereist per artikel, verder te reduceren. Verschillende methoden voor het vormen van de beschermende filmen alsmede het opeenvolgend metaalbekleden en vervolgens beschermend bekleden van verschillende voorwerpen, samengesteld uit een onedel metaal onder gebruikmaking van een verstuivings-afzettingsapparaat en technieken worden eveneens beschreven.

De uitvinding zal thans nader worden toegelicht aan de hand van voorbeelden onder verwijzing naar de tekening. In de tekening toont:

fig. 1 een vlak aanzicht van een goud-geplateerde band of armband voor een polshorloge, dat een beschermende bekleding heeft in overeenstemming met de uitvinding,

fig. 2 een fragmentarisch aanzicht in doorsnee op sterk vergrote schaal door een gedeelte van de horlogeband, getoond in fig. 1, waarbij de wijze, waarop de dunne platering van goud wordt beschermd door een daar overheen gelegen transparante film van inert slijtbestendig materiaal is aangegeven,

fig. 3 een overeenkomstig dwarsdoorsnede van een gebruikelijke horlogeband op dezelfde schaal, waarbij de veel dikkere goudplatering is getoond, die gewoonlijk wordt gebruikt in de bekende techniek voor dergelijke horlogecomponenten bij afwezigheid van de beschermende bekleding volgens de uitvinding,

fig. 4 een overeenkomstige dwarsdoorsnede van een andere uitvoering, waarbij het substraat is voorzien van een adhesie-bevorderende grondlaag alvorens te worden bekleed met een verstoven laag van goud of iets dergelijks, en vervolgens beschermend bekleed,

fig. 5 een fragmentarisch dwarsdoorsnede-aanzicht op vergrote schaal van weer een andere uitvoering, waarbij een buffer of overgangslaag van een geselecteerd glas wordt gebruikt tussen de transparante beschermingsfilm en het geplateerde oppervlak van het substraat, teneinde te compenseren voor het verschil in warmte-uitzettingscoëfficiënten van het geplateerde substraat en de beschermingsfilm,

fig. 6 een overeenkomstig aanzicht van een alternatieve uitvoering, waarbij twee buffers of overgangslagen van verschillende glassoorten zijn gebruikt,

fig. 7 een dwarsdoorsnede-aanzicht van weer een andere uitvoering, waarbij een transparante beschermingsfilm van een geselecteerd inert materiaal is afgezet rechtstreeks op het ongeplateerde oppervlak van een substraat of voorwerp, dat bestaat uit voor matwording bevattelijk metaal,

fig. 8 een dwarsdoorsnede-aanzicht van een andere uitvoering van de uitvinding, waarin op alternerende wijze zeer dunne lagen van een edelmetaal (bijv. goud) en een transparant beschermingsmateriaal worden gebruikt voor het verder reduceren van de hoeveelheid edelmetaal, vereist voor het plateren van een voorwerp, en

fig. 9 een vlak aanzicht van een kast van een polshorloge, welke representatief is voor andere soorten metalen voorwerpen, die beschermend kunnen worden bekleed volgens de uitvinding.

Terwijl de uitvinding met voordeel kan worden gebruikt voor het beschermend bekleden van verschillende soorten voorwerpen met metalen oppervlakken, die onderhevig zijn aan matworden of corrosie door de omgeving, waarin zij worden gebruikt, alsook sieraden en dergelijke, die worden geplateerd met een laag edelmetaal van een soort, dat gemakkelijk kan worden gekrast of snel kan afslijten gedurende normaal gebruik van het sieraad, is zij in het bijzonder geschikt om te gebruiken in samenhang met goudgeplateerde artikelen zoals armbanden en kasten voor polshorloges e.d., en daarom is de uitvinding speciaal aan de hand van dergelijke voorbeelden toegelicht en beschreven.

8104153

Een kenmerkende als voorbeeld gegeven horlogeband of armband 10 is getoond in fig. 1 en bestaat uit de gebruikelijke onderling gekoppelde schakels L en een geschikt vergrendelingsorgaan of klem C. Zoals
5 getoond in fig. 2 zijn dergelijke componenten kenmerkend vervaardigd van een geschikt onedel metaal 12 (bijv. messing of roestvrij staal), dat dienst doet als substraat voor een platering 14 van goud, een goudlegering, of een ander edelmetaal, dat de gewenste aantrekkelijke
10 schitterende glans verschaft. Zoals gebruikelijk in de goudplateringstechniek, wordt een dunne bekleding 13 van nikkel of een ander geschikt metaal afgezet op het substraat alvorens de platering wordt uitgevoerd door elektro-afzetting of een ander bekend middel. Een dergelijke
15 initiële bekleding wordt in de techniek een basislaag genoemd en is vereist om te waarborgen, dat de goudplatering op de juiste wijze bindt aan het substraat, en dat een gladde stralende goudglans wordt voortgebracht, indien het substraat een ruw oppervlak heeft. Nikkel-basislagen
20 op messingsubstraten hebben kenmerkend een dikte van de orde van 0,10 micron ($1000 \text{ \AA}$) of zo. De dikte van dergelijke bindlagen is evenwel niet kritisch en kan worden gevarieerd in overeenstemming met de plateringsvereisten, de samenstelling en de conditie van het onedele metaal.

25 Een van de belangrijke voordelen, die voortvloeien uit de uitvinding is, dat de dikte van de goudplatering 14 drastisch is verminderd, en het geplateerde oppervlak van de polshorlogeband 10 (of een ander artikel) is beschermd tegen krassen en afslijting door een film 16
30 van een geselecteerd inert niet-metallisch materiaal, dat stevig hecht aan het goudgeplateerde oppervlak van het substraat 12. Teneinde te zorgen voor een adequate lange-duur-bescherming voor de dunne "zachte" platering 10 van goud zonder de verschijning ervan te veranderen,
35 moet de beschermingsfilm 16 worden gevormd uit een materiaal dat veel "harder" is dan goud en nagenoeg transparant en kleurloos in dunne-filmvorm.

Voorbeelden van materialen, die aan al deze vereisten voldoen en derhalve geschikt zijn om te
40 gebruiken als beschermingsfilms bij de uitvinding, zijn

8104153

siliciumdioxide (SiO_2), aluminiumoxyde (Al_2O_3), titaan-
dioxide (TiO_2), siliciumnitride (Si_3N_4), magnesiumoxyde
(MgO), spinel ($\text{MgO} \cdot 3.5\text{Al}_2\text{O}_3$, Corning Glass No. 0080
(natronkalkglas), Corning Glass No. 7070, Corning Glass
5 No. 7740 (PYREX glas), en Corning Glass No. 7059 (dit
zijn handelsnamen en nummers).

De verschillende eigenschappen van deze
materialen, die hen geschikt maken om te gebruiken als
beschermingsbekledingen voor de uitvinding, zijn opgegeven
10 in onderstaande tabel A. Ter vergelijking zij gegeven,
dat elektrogeplateerd goud een Knoop-hardheid heeft
van ongeveer 130 en dat de warmte-uitzettingscoëfficiënten
voor roestvrij staal en messing resp. 173 en $169 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$
zijn.

15

TABEL A

Beschermings- bekleding	Hardheid	Brekingen- index	Warmteuitzet- tingscoëfficiënt
Materiaal	(Knoop)	(n)	($\times 10^{-7}/^\circ\text{C}$)
SiO_2	741	1,46	8
20 Al_2O_3	1370	1,78	73
TiO_2	879	2,71	96
Si_3N_4	2500	1,87	45
MgO	692	1,69	120
Spinel	1140	1,73	59
25 Corning Glass No. 0080	400 (ongev.)	1,512	92
Corning Glass No. 7070	418 (ongev.)	1,469	32
25 Corning Glass No. 7740	418	1,474	33
Corning Glass No. 7059	424	1,53	46

In tabel A is de hardheid opgegeven als Knoop-
microhardheid voor bulkmaterialen, en dit verschaft
30 zodoende een aanwijzing van de slijtbestendigheid van
de diverse materialen en hun vermogen om de ondergelegen
platering van goud (of een ander edelmetaal) te beschermen.

Corning Glass No. 0080 is een natronkalksilicaat
type glas, dat wordt gebruikt in de elektrische-lampindustrie

8104153

voor lampbollen e.d. Dergelijke glassoorten bevatten kenmerkend 60 tot 75 % (gewicht) SiO_2 , 5 tot 18 % Na_2O , 3 tot 13 % CaO of MgO (of een mengsel daarvan) en kleine hoeveelheden extra materialen zoals Al_2O_3 en K_2O . Een specifiek voorbeeld van een glassamenstelling van dit
5 soort is als volgt: 73,6 % SiO_2 , 16 % Na_2O , 3,6 % MgO , 5,2 % CaO , 1 % Al_2O_3 en 0,6 % K_2O .

Corning Glass No's 7070 en 7740 zijn borosilicaat-type glassoorten, die als hoofdbestanddelen SiO_2 en B_2O_3
10 bevatten, en een aantal minderheidsbestanddelen. Glas No. 7740 wordt door Corning in de handel gebracht onder de handelsnaam "Pyrex" glas. Een specifiek voorbeeld van een No. 7040 type glas is als volgt: 80,5 % (gewicht) SiO_2 , 12,9 % B_2O_3 , 2,2 % Al_2O_3 , en 0,4 % K_2O .

15 Een specifiek voorbeeld van een No. 7070 type glassamenstelling is als volgt: 70 % (gewicht) SiO_2 , 28 % B_2O_3 , 1,2 % Li_2O , 1,1 % Al_2O_3 , 0,2 % MgO , 0,5 % K_2O en 0,1 % CaO .

Corning Glass No. 7059 is een aluminoborosilicaat-type glas dat kenmerkend de volgende samenstelling heeft:
20 50,2 % (gewicht) SiO_2 , 25,1 % BaO , 13,0 % B_2O_3 , 10,7 % Al_2O_3 en 0,4 % As_2O_3 .

Andere diëlektrische materialen, die geschikt zijn voor gebruik als beschermfilm volgens de uitvinding
25 zijn siliciumcarbide (SiC), dat een Knoop-hardheid heeft van 2500, tantaaloxyde (Ta_2O_5), niobiumoxyde (Nb_2O_5) en germaanoxyde (GeO_2). Een ander glas, dat eveneens geschikt bevonden is, is een hoog loodgehalte bevattend soldeerglas, dat een warmte-uitzettingscoëfficiënt heeft
30 van $117 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ en dat kenmerkend 85 % (gewicht) PbO , 7,5 % B_2O_3 en 7,5 % SiO_2 bevat.

Algemeen kan elk materiaal, dat inert is en een Knoop-hardheid heeft van 400 of meer, en dat kan worden afgezet als dunne aanhechtende films, die van gecontroleer-
35 de dikte zijn, en tevens in hoofdzaak transparant en kleurloos is in een dergelijke dikte, worden gebruikt als materiaal voor de beschermende bekleding. Indien de warmte-uitzettingseigenschap van de film beschermend materiaal met betrekking tot het substraat zodanig is, dat er

brokkeling, scheuring of afschilfering van de film optreedt, moet een tussenkomende laag (of lagen) van andere materialen worden gebruikt, zoals hierna zal worden beschreven, teneinde het tekort aan aanpassing te corrigeren.

- 5 Verschillende soorten samenstelling van helder glas (zoals de hierboven genoemde kitglazen), die thermische uitzettingscoëfficiënten hebben, die naderen aan die van bijv. roestvrij staal, kunnen eveneens worden gebruikt.

- Terwijl de beschermingsfilm 16 kan worden gevormd op het geplateerde substraat 12 door verschillende middelen waaronder elektronenbundelverdamming en chemische dampafzettingstechnieken, verdient radiofrequent verstuiven de voorkeur, omdat verstoven films in het algemeen een uitstekende adhesie vertonen, dicht zijn, en vrij van speldeprikgaten, een bevredigende substraatbedekking geven, en de juiste stoichiometrie vertonen.

- Zoals algemeen bekend zullen transparante films verkleuring veroorzaken als gevolg van optische interferentie of zgn. "Newtonring"-effecten, wanneer de optische
- 20 dikte (het produkt van de werkelijke of mechanische dikte en de brekingsindex) van de film ongeveer van dezelfde orde van grootte is als de lichtgolflengte (3.000 tot 8.000 Å). Het filmdiktegebied, dat het mogelijk maakt voor invallende lichtstralen om dergelijke interferentie-
- 25 kleureffecten te produceren, hangt derhalve af van de brekingsindex van het bekledingsmateriaal en ligt algemeen tussen 0,05 micron (500 Å) en 1,5 micron (15.000 Å) voor de materialen, die zijn opgegeven in tabel A of zijn aangeduid als geschikt. Teneinde een dergelijke ongewenste
- 30 verkleuring van het goudgeplateerde oppervlak van de horlogeband 10 (of ander artikel, dat beschermend is bekleed) te vermijden, moet de dikte van de beschermfilm 16 of minder zijn dan ongeveer 500 Å of groter dan ongeveer 15.000 Å voor deze materialen.

- 35 Aangezien films met diktes minder dan 500 Å te dun zouden zijn om een adequate langdurige afslijtbescherming te geven, dienen films, gevormd van de bovengenoemde materialen bij voorkeur diktes te hebben groter dan ongeveer 15.000 Å. Beschermingsfilms, die
- 40 te dik zijn, kunnen echter ook worden vermeden, aangezien

deze de neiging vertonen tot scheuren of afbladderen van het oppervlak. Aangezien de filmdiktes, waarboven kleurings-effecten door optische interferentie niet te onderscheiden zijn, variëren omgekeerd evenredig aan de brekingsindex van het filmmateriaal, kan een dunnere film van een materiaal met hoge brekingsindex worden gebruikt. Dit is van fabricage-standpunt uit gezien gewenst, aangezien er kortere filmafzettingstijden zijn vereist en het afbladderen wordt verhinderd. De volgende materialen verdienen in dit opzicht de voorkeur, aangezien zij hoge brekingsindices (aangegeven tussen haakjes) bezitten: SiC (2,73), Nb₂O₅ (2,24), Ta₂O₅ (2,21), TiO₂ (2,71), GeO (2,1) en Si₃N₄ (1,87).

Het verstuiwingsrendement geeft een relatieve aanwijzing hoe gemakkelijk een bepaald materiaal kan worden verstoven vanaf een target en bijgevolg hoe snel een beschermingsfilm van dit materiaal kan worden gevormd door verstuiwingsafzetting. Dit is een belangrijke overweging in het geval er sprake is van bekleding in massaproductiehoeveelheden. In het algemeen is derhalve het ideale materiaal voor de beschermende bekleding zowel met het oog op kwaliteit als fabricage een materiaal, dat hoge waarden bezit voor hardheid, brekingsindex en verstuiwingsopbrengst.

25 PROEFGEGEVENS EN SPECIFIEKE VOORBEELDEN

Voorafgaande proeven, uitgevoerd op kleine roestvrij stalen platen, die waren bekleed met een 2,5 micron (25.000 Å) dikke elektro-geplateerde laag van 24 karaats goud hebben aangetoond, dat beschermende bekledingen van SiO₂, Al₂O₃, TiO₂, Si₃N₄ en SiC, die waren gevormd door radiofrequent verstuiwen, een uitstekende adhesie en bescherming van de substraten tegen afslijting vertonen. Een gedeelte van elk van de goudgeplateerde proefplaten was gedurende het afzetten van de beschermingsfilm gemaskeerd teneinde te zorgen voor een onbekleed "goudreferentie"-oppervlak teneinde te kunnen evaluëren. De filmadhesie werd gecontroleerd door een zgn. "kleefband-test", bestaande uit het stevig aandrukken van een stuk "Scotch" kleefband op een met film bekleed gedeelte van de proefplaat en vervolgens de band af te trekken. Dit

is een zeer zware proef, aangezien elk materiaal, dat niet hecht gebonden of stevig verankerd is aan het substraat, zal worden afgetrokken van zijn oppervlak, wanneer de kleefband wordt afgestript. De afslijtbestendigheid werd
5 bepaald door de beklede en onbekte delen van de proefplaten krachtig te wrijven met een vlakgom en vervolgens met staalwol. De verschijning van de beklede delen van de platen werd door zichtwaarneming gewaardeerd door het letten op mogelijke verkleuringseffekten of ongewenst
10 veranderen van de natuurlijke kleur van de goudplatering.

Deze voorafgaande proeven bewezen, dat zeer dunne films van de beproefde materialen in een diktegebied beneden wat vereist is voor het vermijden van optische interferentie-effekten (d.w.z. minder dan ongeveer 0,05
15 micron of $500 \text{ \AA}$) geen adequate langdurige afslijtbescherming zouden geven aan de goudgeplateerde substraten. De verstoven films van SiC hadden een geelbruine tint en veranderden de natuurlijke goudkleur van de monsters in een zekere graad. Dergelijke films kunnen daarom alleen
20 aanvaardbaar zijn, wanneer een geringe verkleuring van het geplateerde oppervlak kan worden getolereerd (of zelfs gewenst is). Hoewel de verstoven films van TiO_2 kleurloos waren en (als gevolg van hun hoge brekingsindex) verstoken van enige optische interferentiekleur, zelfs hoewel
25 zij slechts 1,5 micron of $15.000 \text{ \AA}$ dik waren, gaf de hoge brekingsindex van dit materiaal aan het filmoppervlak een hoge reflectiviteit, die er toe neigde de goudkleur van het substraat te dempen en de verschijning ervan in geringe mate te modificeren. Het Al_2O_3 verstooft heel lang-
30 zaam en zal daarom waarschijnlijk niet geschikt zijn voor massaproductie-operaties.

Experimenten hebben aangetoond, dat het verstuivingsrendement van Si_3N_4 vergelijkbaar is met dat van SiO_2 (0,13 molecuul per ion bij 1 kilovolt target-
35 spanning) en deze twee materialen vormen daarom goede keuzen voor het beschermend bekleden van goudgeplateerde substraten in gevallen waar bekledingstijden en kosten kritische factoren vormen.

Proefgegevens verkregen met SiO_2 -films van
40 variërende diktes op goudgeplateerde roestvrij staal

8104153

- monsterplaten hebben getoond, dat beschermingsfilms van dit materiaal, die ongeveer 1,4 micron of 14.000 Å dik waren, lichtroze en groene interferentiekleuren vertoonden, die aangaven, dat deze films te dun waren.
- 5 Wanneer films van SiO_2 van 5 micron of 50.000 Å dik werden afgezet op dergelijke goudgeplateerde monsterplaten, scheurden de bekledingen en brokkelden zij af van de substraten als gevolg van de hoge spanningen aanwezig in de dunne films. SiO_2 -films van 3,4 micron (34.000 Å)
- 10 dik gaven een goede hechting aan de goudgeplateerde substraten en vertoonden tevens een uitstekende afslijtbestendigheid op basis van de "vlakgom en staalwol"-proef. De kleur van de beklede platen was niet te onderscheiden van het oorspronkelijke goudgeplateerde substraat. Op
- 15 grond van deze experimentele gegevens is de optimale dikte voor SiO_2 -beschermingsfilm op goudgeplateerde artikelen dienovereenkomstig gelegen binnen het gebied van ongeveer 1,5 tot ongeveer 4 micron (d.w.z. van ongeveer 15.000 tot ongeveer 40.000 Å).
- 20 Overeenkomstige proeven, uitgevoerd aan goudgeplateerde polshorlogebanden 10 van het soort, getoond in fig. 1, bevestigden de voorafgaande eerdere testgegevens, verkregen op plaatmonsters. Deze additionele proeven lieten tevens zien, dat het zeer belangrijk was, of de
- 25 goudgeplateerde substraten goed schoon waren, voorafgaand aan het afzetten van de beschermende film. Sommige van de commercieel verkrijgbare monsterhorlogebanden hadden kennelijk een organische film of bekleding op hun oppervlakken, die kan zijn aangebracht door de fabrikant. Deze
- 30 verontreiniging gaf ongewenste bruine vlekken, wanneer SiO_2 -beschermfilms werden aangebracht, en veroorzaakte tevens het afbrokkelen van de films. Deze bekledingsproblemen werden opgelost door de horlogebanden te onderwerpen aan een reinigingsprocedure, bestaande uit het
- 35 koken van de componenten in een geschikt detergens, afspoelen in gedeïoniseerd water en methylalcohol, en vervolgens drogen in lucht bij ongeveer 120°C.

De extra serie proeven gaf tevens aan, dat de optimale dikte van SiO_2 beschermfilmen voor de

40 goudgeplateerde horlogebanden iets kleiner was dan voor

de goudgeplateerde proefplaten van metaal. Films tussen ongeveer 2 en 3,5 micron dik vertoonden de neiging tot afbladderen van de horlogebanden en er werden geen ongewenste interferentiekleureffekten verkregen, wanneer
5 de filmdikte groter was dan ongeveer 1,4 micron. De optimale dikte voor beschermfilms van SiO_2 in het geval van goudgeplateerde horlogebanden van het soort getoond in fig. 1 ligt dienovereenkomstig binnen het gebied van ongeveer 1,4 tot 2 micron (14.000 tot 20.000 Å).

10 De verschillen in de waargenomen interferentie-effekten van SiO_2 -films, afgezet op de proefplaten van goudgeplateerd metaal en op de goudgeplateerde horlogebanden, kan het gevolg zijn van het feit, dat de proefplaten een gladde oppervlaktebovenlaag bezaten, terwijl
15 de horlogebanden een getextureerde oppervlaktebovenlaag bezaten.

Een zeer belangrijk voordeel, verkregen door de uitvinding vanuit een kostenstandpunt is het feit, dat polshorlogebanden en andere componenten voor horloges
20 (alsook diverse mooie sieraden) kunnen worden voorzien van een veel dunnere platering van goud, zonder dat op enige wijze afbreuk wordt gedaan aan de kwaliteit of verschijning van de componenten of voorwerpen, aangezien natuurlijke verschijning van de goudplatering behouden
25 blijft door de transparante film van beschermend materiaal. Zoals getoond in de fig. 1 en 2 kan dienovereenkomstig een horlogeband 10 van hoge kwaliteit met een roestvrij stalen substraat 12, dat is voorzien van een nikkelbasislaag 13 van ongeveer 1.000 Å dik en vervolgens geplateerd met
30 een laag 14 van goud, die bij benadering 0,5 micron of 1.000 Å dik is (dimensie t_1) worden gemaakt door de dunne laag goud beschermend te bekleden met een film 16 van SiO_2 (of overeenkomstig transparant materiaal), welke ongeveer viermaal zo dik is als de goudplatering; d.w.z.
35 een beschermingsfilm van SiO_2 , die bij benadering 2 micron of 20.000 Å dik is. De relatieve dikte van de goudplatering, bindlaag of basislaag en de beschermingsfilm zijn in wezen zoals getoond in fig. 2. Bijgevolg bedraagt de dikte van de goudplatering 14 slechts een vierde van de
40 dikte van de beschermingsfilm 16, en de dikte van de

nikkel-basislaag 13 is op zijn beurt slechts een vijfde van de dikte van de goudplatering.

Indien het voorwerp of substraat zodanig is, dat het kan worden bekleed met een dunnere goudlaag, die toch de natuurlijke verschijning en kleur van massief goud behoudt, kunnen goudbekledingen worden gebruikt van de orde van ongeveer 0,2 of 0,3 micron (ongeveer 2.000 of 3.000 Å) in combinatie met de beschermingsfilm van de uitvinding.

In tegenstelling hebben gebruikelijke horloge-armbanden 11 (getoond in fig. 3) van goede kwaliteit overeenkomstige substraten 18 van roestvrij staal, waarop een basislaag van nikkel van ongeveer 1.000 Å dik is aangebracht, in het algemeen een goudplatering 20, die ongeveer 10 micron of 100.000 Å dik is (dimensie t_2); d.w.z. 20 maal dikker dan de goudplatering 14. De fig. 2 en 3 zijn op dezelfde schaal getekend, zodat relatieve diktes van de twee goudplateringen 14 en 20 nauwkeurig zijn aangegeven en aangetoond in de tekening.

De uitvinding maakt het derhalve mogelijk, dat de dikte van de goudplateringen gebruikt bij dergelijke horlogecomponenten, wordt gereduceerd met ten minste 95 % (5.000 Å tegen 100.000 Å) en tot 98 % of zo (2.000 Å tegen 100.000 Å) met corresponderende reducties in de fabricagekosten van de horloges. Gezien de hoge kosten van goud en andere edelmetalen, is deze kostenbesparing zeer belangrijk en vormt deze een belangrijk concurrerend voordeel niet alleen in de horloge-industrie, maar ook bij de fabricage van kleine sieraden en dergelijke artikelen, die zijn opgebouwd uit een onedel metaal en voorzien van zware bekledingen of plateringen van een edelmetaal teneinde hun het aanzien daarvan te geven.

ALTERNATIEVE "BASISLAAG"-UITVOERING (fig. 4)

Verdere proeven op beschermende films voor goudgeplateerde voorwerpen zoals horlogebanden hebben getoond, dat een verdere reductie in de vervaardigingskosten kan worden gerealiseerd door de goudlaag af te zetten op de horlogebanden door middel van verstuiwings-technieken (in plaats van elektroplateren), zodat zowel de goudplatering als de beschermende bekledingsoperaties

opeenvolgend kunnen worden uitgevoerd in de vacuümkamer van het gebruikte radiofrequente verstuivingsapparaat. Experimenten bevestigden, dat dit heel gemakkelijk kon worden bereikt door één target van goud en een andere
5 target van SiO_2 (of ander materiaal, waaruit de beschermingsfilm moet worden gevormd) aan te brengen binnen de vacuümkamer en dan eenvoudig het verstuivingsapparaat te bedienen in twee verschillende bedrijfswijzen, waarbij selectief de targets worden gebombardeerd voor het eerst afzetten
10 van de vereiste laag van verstoven goud op de armbanden van onedel metaal en vervolgens het resulterende goudbeklede oppervlak te bekleden met een film van verstoven SiO_2 , waarbij de vereiste diktes worden verkregen door een juist regelen van de targetspanning, vermogensinvoer,
15 en de tijdsduur van de verstuivingsoperatie bij elke bedrijfswijze.

Een verder voordeel, verkregen door deze methode van achtereenvolgens bekleden was het vermogen om de horlogebanden door verstuiving te bekleden met een laag
20 van 24 karaat goud in plaats van het 14 karaat goud, dat gewoonlijk wordt gebruikt in het elektroplateringsproces. De lagen van verstoven goud hadden daarom een diepere en rijkere goudkleur (als gevolg van het hogere goudgehalte) in vergelijking met horlogebanden met goud-
25 elektrogeplateerde bekledingen, zelfs hoewel de door verstuiving aangebrachte goudlagen veel dunner waren en veel minder goud gebruikten.

Gedurende het verloop van deze proeven werd tevens gevonden, dat zowel de aanhechting als de duurzaamheid
30 van de verstoven goudbekledingen kon worden verbeterd door een zeer dunne laag titaan (Ti) af te zetten op het roestvrij stalen substraat voorafgaand aan het door verstuiving afzetten van de goudlaag. Het gebruik van een verstoven film van Ti van ongeveer $200 \text{ \AA}$ dik maakte
35 het voor een laag van verstoven goud, die minder dan 0,5 micron ($5.000 \text{ \AA}$) dik was, mogelijk om kleefbandproef voor adhesie goed te doorstaan. Een dergelijke voorafgaande of basislaag van Ti maakt het dienovereenkomstig mogelijk om verstoven goudlagen van ongeveer 0,25 of 0,3 micron
40 (2.500 of $3.000 \text{ \AA}$) dik te gebruiken op substraten, hetgeen

een corresponderende verdere vermindering opleverde bij de bekledings- en materiaalkosten zonder daardoor afbreuk te doen aan de verschijning van het voltooide voorwerp voor wat betreft zijn natuurlijke goudglans en verschijning.

5 Een horlogeband 10a (of ander voorwerp) met een substraat 12a van een onedel metaal (bijv. roestvrij staal of iets dergelijks), dat is voorzien van de samengestelde, door verstuiwing aangebrachte bekleding volgens deze uitvoering, is getoond in fig. 4.

10 Zoals valt op te merken, heeft het substraat 12a een dunne basislaag 21 van titaan op zijn oppervlak afgezet teneinde de aanhechting te bevorderen van een laag 22 van verstoven goud, welke op zijn beurt wordt beschermd door een film 16a van SiO_2 of een ander geschikt materiaal,
15 dat in hoofdzaak transparant is en niet op merkbare wijze de natuurlijke verschijning of glans van de goudlaag verandert.

De filmdikte van de adhesie-bevorderende basislaag 21 van titaan is niet in het bijzonder kritisch en kan
20 liggen in het gebied van ongeveer 50 tot 400 Å. Geschikte dunne films van andere metalen zoals chroom, nikkel en nichroomlegeringen, die een overeenkomstige adhesiebevorderend effect bezitten, kunnen eveneens worden gebruikt. Nikkelchroomlegeringen zijn goed bekend in de techniek
25 en bestaan uit ongeveer 80 % (gewichtsprocent) nikkel en ongeveer 20 % chroom.

De fabricage van de horlogeband 10a of een ander voorwerp kan verder worden vergemakkelijkt, indien de basislaag 21 van titaan (of ander metaal) door verstuiwing
30 wordt afgezet op het substraat 12a in een opeenvolgende serie met de daarboven gelegen laag van goud en beschermingsmateriaal in een gemeenschappelijke vacuumkamer van een op de juiste wijze gemodificeerd en geregeld radiofrequent verstuiwingsapparaat.

35 ALTERNATIEVE "BUFFERLAAG"-UITVOERING (fig. 5)

Een andere vorm van samengestelde beschermende bekleding voor goudgeplateerde horlogecomponenten en overeenkomstige voorwerpen is getoond in fig. 5, en werd ontwikkeld teneinde een aanhechtingsprobleem te overwinnen,
40 dat werd ervaren gedurende proefseries waarbij een

produktietype verstuiwingssysteem werd gebruikt, dat werkte met hoge afzetsnelheden. Bij het verstuiven van beschermingsfilms van SiO_2 op goudgeplateerde roestvrij stalen horlogebanden onder gebruikmaking van een dergelijk systeem werd gevonden, dat de beschermende films soms afbladderden van de horlogebanden bij verwijdering uit het verstuiwingsapparaat. Hoewel de exacte redenen van dit probleem niet bekend is, wordt aangenomen, dat dit het gevolg kan zijn van overmatig verhitten van de horlogebanden veroorzaakt door de hoge snelheid, waarmee het verstuiwingsmateriaal werd afgezet, in combinatie met het daarop volgende koelen en een gebrek aan aanpassing in warmte-uitzettingscoëfficiënt tussen de SiO_2 -film en het roestvrij stalen substraat, hetgeen spanningen in de film induceert met als gevolg dit afbladderden.

Er werd gevonden, dat dit probleem kon worden opgelost door gebruik te maken van een extra transparante laag van een geschikt materiaal tussen de SiO_2 -film en het goudgeplateerde roestvrij stalen substraat, welke extra laag is samengesteld uit een materiaal, dat een warmte-uitzettingscoëfficiënt heeft gelegen tussen die van SiO_2 ($8 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$) en die van roestvrij staal ($173 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$). Deze extra laag dient derhalve als buffer of overgangslaag, welke compenseert voor het gebrek aan aanpassing tussen het substraat en de beschermende SiO_2 -film, zonder tussenbeide te komen bij het vermogen van de film om te beschermen en de natuurlijke verschijning van de goudplatering te bewaren.

Het natronkalksilicaatglastype, door Corning Glass Company in de handel gebracht onder de naam Corning Glass No. 0080 (opgegeven in tabel A) is een materiaal, dat in het bijzonder geschikt is om te gebruiken als zo'n bufferlaag, aangezien dit een warmte-uitzettingscoëfficiënt heeft van $92 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ (ongeveer midden tussen die van roestvrij staal en SiO_2 in), en transparant en kleurloos is in de vereiste diktes. Deze glassamenstelling heeft verder een brekingsindex van 1,512 en een Knoop-hardheid van ongeveer 400, zoals aangegeven in de tabel. Evenwel kan elk van de glas-

8104153

soorten opgegeven in tabel A (alook het eerdergenoemde sol-
deerglas) worden gebruikt als een buffermateriaal, aangezien
al deze glassoorten warmte-uitzettingscoëfficiënten hebben,
die veel groter zijn dan die van SiO_2 . Aangezien materialen
5 zoals TiO_2 en Al_2O_3 hoge warmte-uitzettingscoëfficiënten
bezitten, zijn deze eveneens bijzonder geschikt om te
gebruiken als buffermateriaal.

Proeven hebben aangetoond, dat roestvrij stalen
horlogebanden, voorzien van een goudlaag (of geplaatd
10 of verstoven) van bij benadering van 5.000 Å dik, kunnen
worden voorzien van een verstoven samengestelde transpa-
rante beschermingsbekleding, die uitstekende adhesie geeft
en duurzaamheid en bestaat uit een laag van Corning Glass
No. 7059 van ongeveer 1,5 micron dik (15.000 Å), welke
15 bedekt was door een film van SiO_2 van ongeveer 0,5 micron
(5.000 Å) dik. De relatieve diktes van de overgangs- of
bufferlaag van glas en de SiO_2 -film zijn niet kritisch
en kunnen aanzienlijk afwijken van de genoemde waarden.
Zo kan bijv. de filmdikte van het SiO_2 liggen in het
20 gebied van ongeveer 0,2 micron tot ongeveer 2 micron
(2.000 Å tot 20.000 Å), terwijl de bufferlaag van glas
kan zijn van ongeveer 1 tot 4 micron dik (10.000 tot
40.000 Å). De gecombineerde dikte van de beschermingsfilm
en de bufferlaag moeten evenwel voldoende zijn om het
25 optreden van optische interferentie-effekten en ongewenste
kleuring van het goud-beklede oppervlak van het voorwerp
te voorkomen.

Zoals getoond in fig. 5 bestaat een horlogeband
10b of een ander voorwerp volgens deze uitvoering uit
30 substraat 12b van roestvrij staal (of een ander onedel
metaal), een basislaag of bindlaag 13b van nikkel of
iets dergelijks, een dunne platering 14b van goud (of een
ander edelmetaal), welke beschermend wordt afgeschermd
tegen krassen en andere schade door een in hoofdzaak
35 transparante en kleurloze samengestelde bekleding, die
bestaat uit de bufferlaag 24 van een geselecteerde glassoort
en een veel dunnere laag 25 van SiO_2 of een ander geschikt
afslijtbestendig materiaal.

ALTERNATIEVE MEERVOUDIGE "BUFFERLAAG"-UITVOERING (fig. 6)

De uitvinding is niet beperkt tot het gebruik van een enkelvoudige laag van een buffermateriaal voor het corrigeren van het niet aan elkaar aangepast zijn van de warmte-uitzettings- en samentrekkings-eigenschappen van het goudgeplateerde substraat en de beschermingsfilm, maar omvat binnen zijn kader het gebruik van twee of meer bufferlagen voor dit doel. Een meervoudige bufferlaag-uitvoering 10c is getoond in fig. 6.

Zoals getoond omvat deze uitvoering een substraat 12c van een onedel metaal, de gebruikelijke zeer dunne basis- of bindlaag 13c van nikkel of iets dergelijks, een goudplatering 14c van gereduceerde dikte, twee bufferlagen 26, 27 van twee verschillende in hoofdzaak transparante kleurloze materialen, die thermische uitzettingscoëfficiënten hebben, welke een tweestapsovergang geven van de hoge uitzettingscoëfficiënt van het geplateerde substraat 12c naar de veel lagere van de transparante beschermingsfilm 28.

In het geval van een roestvrij stalen goudgeplateerd substraat en een beschermende film van SiO_2 vormt een eerste bufferlaag van natronkalksilicaatglas (No. 0080 glas) en een tweede bufferlaag van Corning Glass No. 7059 een goede combinatie van buffermaterialen, aangezien deze een gebalanceerde overgang leveren van 173 naar 92 tot 46 naar 8 (in termen van de uitzettingscoëfficiënten van de resp. materialen beginnende met het substraat).

De diktes van de bufferlagen zijn niet kritisch, maar zij moeten uiteraard voldoende dun zijn om de samengestelde bekleding te houden beneden ongeveer $40.000 \text{ \AA}$ of zo. Zij kunnen van gelijke dikte zijn (zoals getoond in fig. 6) of de relatieve dikte ervan kan worden gevarieerd en gecorreleerd met de uitzettingscoëfficiënten van de speciale materialen teneinde een optimale gradatie van spanningskrachten aan het grensoppervlak van het substraat en de beschermende film te geven. In fig. 6 is evenwel de totale dikte van de getoonde samengestelde bekleding (d.w.z. bufferlagen 26, 27 en de beschermingsfilm 28) gelijk aan de dikte van de samengestelde bekleding,

8104153

gebruikt in de enkelvoudige bufferlaaguitvoering, getoond in fig. 5. Dit verdient de voorkeur, aangezien hierdoor de verstuiwingsbekledingstijden tot een minimum worden gereduceerd.

5 ALTERNATIEVE ENKELVOUDIGE BEKLEDINGSUITVOERING (fig. 7)

De uitvinding is eveneens geschikt voor toepassing bij het beschermend bekleden van voorwerpen, die geheel bestaan uit een materiaal (bijv. messing of zilver), dat snel degradeert of mat wordt door chemische aantasting
10 door zuurstof of verontreinigingen in de atmosfeer, waarin zij worden gebruikt.

Zoals getoond in fig. 7 vormt bij deze uitvoering het ongeplateerde voorwerp 10d zelf (een zilveren schaal of blad, of een messing naamplaat bijvoorbeeld) het
15 substraat 12d, dat is voorzien van de in hoofdzaak transparante en kleurloze beschermingsfilm 30 van SiO_2 (of een ander geschikt afslijtbestendig materiaal zoals die, opgegeven in tabel A en in de tekst onmiddellijk volgende op deze tabel). De dikte van de film 30 moet
20 evenals bij de vorige uitvoeringen op de juiste wijze zijn gecorreleerd met de brekingsindex van het speciale beschermingsmateriaal teneinde optische interferentie-effecten en daaruit resulterende ongewenste kleuring te vermijden, welke anders zou worden voortgebracht door
25 invallende lichtstralen. Aangezien het hiervoor genoemde kitglas een warmte-uitzettingscoëfficiënt van $117 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ heeft, kan dit eveneens worden gebruikt voor het vormen van de beschermingsfilm 30 in die gevallen, waarin het voorwerp bestaat uit een metaal, dat eveneens een hoge
30 uitzettingscoëfficiënt heeft. Een beschermingsfilm van dit soort glas (of één van de andere glassoorten opgegeven in tabel A) is geschikt om te gebruiken op zilveren schalen, messing herdenkingsplaten of messing naamplaten, gebruikt op gebouwen e.d., in het bijzonder omdat
35 dergelijke voorwerpen niet aan ernstige afslijting zijn onderworpen gedurende normaal gebruik.

Indien de beschermingsfilm 30 bestaat uit een veel harder materiaal zoals TiO_2 , SiO_2 , MgO e.d., kan deze worden gebruikt in samenhang met horlogebanden of
40 horlogekasten, die bestaan uit massief messing en niet

zijn bekleed of geplaatd met goud of een ander edelmetaal. Experimentele proeven hebben aangetoond, dat verstoven SiO_2 -films zeer goed hechten aan messing voorwerpen en een lichaamskleur voortbrengen, die zeer overeenkomstig is aan goud. SiO_2 -films van 2,58 micron dik (25.800 Å) waren vrij van vlekken en afslijtbestendig, wanneer zij via verstuiving waren afgezet op een schone messing horlogekast.

ALTERNATIEVE "MULTI-DUNNE-FILM"-UITVOERING (fig. 8)

10 Een andere vorm samengestelde laag, die nog dunnere bekledingen en geringere hoeveelheden goud of andere edelmetalen mogelijk maakt bij gebruik op substraten van een onedel metaal, is getoond in fig. 8. Volgens deze uitvoering is een voorwerp 10e (bijv. een armband voor een polshorloge of een sieraad), dat
15 bestaat uit een onedel metaal (bijv. roestvrij staal of iets dergelijks, dat dienst doet als substraat 12e) bekleed met een basislaag 13e van titanium of een dergelijk materiaal en vervolgens met een veelvoud van
20 zeer dunne films 31, 33 35, 37 van verstoven goud (of een ander edelmetaal) en een veelvoud van tussengeplaatste dunne films 32, 34 36, 38 van verstoven SiO_2 (of een ander transparant en inert beschermingsmateriaal). De reeks van alternatief aangebrachte
25 door verstuiving afgezette films van goud en SiO_2 vormt een zeer harde en duurzame samengestelde bekleding, waarvan het buitenoppervlak bestaat uit een SiO_2 -film 38 en waarvan het binnenoppervlak een laag 31 van goud is, welke is gebonden aan het met de basislaag beklede substraat 12e. Terwijl een totaal van acht tussengeplaatste en overlappende films 31-38 zijn getoond in fig. 8,
30 kan elk geschikt of vereist aantal worden gebruikt (zoals aangegeven door de "openbrekingen" in de samengestelde bekleding). Proeven uitgevoerd met substraten met een totaal van tien van dergelijke films gaven
35 bevredigende resultaten.

De afwisselende films kunnen zeer dun zijn (bijv. minder dan ongeveer 100 Å dik) en bieden verschillende voordelen in die zin, dat zij de verstuivings-
40 tijden sterk reduceren (en zodoende de totale bekledings-

kosten), maar toch een voorwerp 10e produceren met een glans, die de natuurlijke aanblik heeft van goud, maar uitstekende afslijtbestendige eigenschappen heeft en feitelijk een zeer kleine totaal-hoeveelheid goudmetaal
5 bevat. Als de topfilms wegslijten ten gevolge van hun uitzonderlijke dunheid, levert de volgende laag (goud of SiO_2) de gewenste goudglansverschijning.

De totale hoeveelheid goud in dergelijke multifilm samengestelde bekledingen kan nog verder worden
10 gereduceerd door de goudfilms dunner te maken dan de films van beschermend materiaal, bijv. goudfilms, die ongeveer 50 Å dik zijn in combinatie met SiO_2 -films van ongeveer 100 Å dik. Bijgevolg zou een samengestelde bekleding met een totaal van 40 van dergelijke films
15 een totale dikte hebben van slechts 3.000 Å (waarbij de gezamenlijke of totale filmdikte van de goudfilms slechts 1.000 Å is, hetgeen een zeer geringe hoeveelheid goud vereist).

Aangezien de tussengeplaatste beschermende
20 films zo dun zijn, kunnen zij geen optische interferentie-effekten of verkleuring voortbrengen van de ondergelegen goudfilms en kunnen zij zeer snel door verstuiving worden afgezet. Afbrokkelen of afbladderende van de films is eveneens geen probleem, aangezien de verstoven materialen
25 innig aan elkaar gebonden zijn en niet voldoende dik of bros zijn om spanningen te creëren als gevolg van niet aangepast zijn van warmte-uitzettingsscoëfficiënten, hetzij met betrekking tot de tussengeplaatste films zelf, of met betrekking tot het onedel metaalsubstraat.

30 Hoewel de combinatie van tussengeplaatste films van SiO_2 en goud zijn genoemd in de juist beschreven uitvoering, zal het de vakman duidelijk zijn, dat diverse andere combinaties van materialen kunnen worden gebruikt, in afhankelijkheid van het type voorwerp, dat betrokken
35 is (bijv. afwisselende films van zilver en spinel of een geschikt glas, afwisselende films van platina en TiO_2 of MgO , enz.).

HORLOGEKAST-UITVOERING (fig. 9)

De uitvinding is niet beperkt tot het beschermend
40 bekleden van armbanden of banden voor horloges, maar omvat

binnen zijn kader de voorziening van transparante slijtbestendige bekledingen (bestaande uit één of meer films) op andere componenten van polshorloges zoals horlogekasten 40 van het type getoond in fig. 9. Dergelijke kasten kunnen of bestaan uit een goudgeplateerd onedel metaal (bijv. roestvrij staal of messing) of zij kunnen bestaan uit een metaal zoals messing, dat niet is geplateerd met goud, maar een lichaamskleur heeft, die zeer overeenkomstig is aan die van goud.

10 De verschillende beschermingsfilms en samengestelde beschermingsbekledingen van de uitvinding kunnen dienovereenkomstig worden gebruikt op elk fabrikaatsartikel, dat een metalen oppervlak heeft, dat wordt gedegradeerd of gemat door chemische aantasting uit de 15 atmosfeer of ten gevolge van verontreinigingen in de atmosfeer, waarin dit artikel wordt gebruikt. De films en bekledingen kunnen ook worden gebruikt op voorwerpen zoals sieraden en decoratieve componenten, die een substraat hebben, dat bestaat uit een onedel metaal 20 (bijv. roestvrij staal of iets dergelijks), en is bekleed met een relatief zacht metaal (bijv. goud), dat gemakkelijk wordt gekrast en slechte "slijt"-eigenschappen bezit.

Een ander meer beperkt maar toch belangrijk voordeel, dat wordt verkregen door de beschermende films 25 en bekledingen volgens de uitvinding, ligt in de preventie van allergische reacties, welke sommige personen ervaren, wanneer zij ringen of kettingen enz. dragen, die bestaan uit een bepaald metaal of metaallegering. Aangezien alle metalen, die zijn opgegeven, chemisch inert en stabiel 30 zijn, isoleert een dunne film van zo'n materiaal de huid van de drager van zo'n voorwerp fysisch van het reactieveroorzakende metaal en maakt het bijgevolg mogelijk, dat de ring of ander artikel wordt gedragen zonder enige ongewenste biologische effecten of reacties. Dit geldt 35 in het bijzonder in het geval van de glas of glasachtige filmvormende materialen, eerder in deze beschrijving opgegeven of genoemd.

SPECIFIEK VOORBEELD VAN HET VERSTUIVINGSBEKLEDINGSPROCES

In het onderstaande volgt een specifiek voorbeeld 40 van de wijze, waarop de in hoofdzaak transparante

8104153

afslijtbestendige films of bekledingen volgens de uitvinding worden aangebracht op voorwerpen of substraten door verstuivingsafzetting onder gebruikmaking van experimentele apparatuur. De voorwerpen of substraten
5 worden ingebracht in een radiofrequent verstuivingsapparaat samen met een geschikt target van het gekozen bekledingsmateriaal, bijv. een 15 cm diameter target van SiO_2 . De verstuivingskamer wordt vervolgens geëvacueerd tot een druk van ongeveer 5×10^{-7} torr en gevuld met
10 ongeveer $1,4 \times 10^{-2}$ torr van een mengsel van 90 % argon en 10 % zuurstof, dat dienst doet als verstuivingsgas. Een radiofrequente targetspanning van 750 volt wordt vervolgens aangelegd aan het target, zodat de vermogens-
15 ingang ongeveer 200 watt bedraagt. Het verstuivingsapparaat werd gedurende ongeveer 10 uur onder deze condities bedreven, en films van SiO_2 met een dikte van 1,5 tot 2,0 micron (15.000 tot 20.000 Å) werden afgezet op het
20 substraat. Indien een produktietype magnetron radiofrequent verstuivingsapparaat werd gebruikt, kon de tijd, vereist voor het afzetten van SiO_2 films van dergelijke diktes, worden gereduceerd tot ongeveer 1 of 2 uur.

Het zal de vakman duidelijk zijn, dat de operationele parameters van het verstuivingsapparaat kunnen worden ingesteld in overeenstemming met de verstuivingsrendementen
25 enz. van de verschillende bekledingsmaterialen, zodat films van de vereiste diktes voor elk van de beschreven uitvoeringen gemakkelijk en efficiënt kunnen worden afgezet.

ADDITIONELE SPECIFIEKE VOORBEELDEN VAN VERSCHILLENDE UITVOERINGEN

30 In toevoeging aan de experimentele proefmonsters en gegevens die eerder werden gegeven, zullen thans specifieke voorbeelden volgen van additionele uitvoeringen, die zijn vervaardigd en geëvalueerd:

Fig. 2 uitvoering: Een roestvrij stalen horloge-
35 band werd eerst bekleed met een basislaag van Ti van 260 Å dik, welke via verstuiving was afgezet in een kamer, geëvacueerd tot een druk van 4×10^{-7} torr en vervolgens gevuld met argon (het verstuivingsgas) tot een druk van $1,4 \times 10^{-2}$ torr. De Ti-film werd afgezet
40 in ongeveer 11 min. onder gebruikmaking van een radio-

frequent targetspanning van 950 volt en een vermogensingang van rond 200 watt. Een goudfilm van $4900 \text{ \AA}$ dik werd vervolgens door verstuiwing afgezet (zonder de horlogeband uit de kamer te verwijderen) door het bedienen van het
5 verstuiwingsapparaat gedurende 20 min.) met een 24 karaats goudtarget (bij een targetspanning van 750 volt en een 100 watt vermogensingang. Een beschermende film van SiO_2 van ongeveer $20.000 \text{ \AA}$ dik werd vervolgens door verstuiwing afgezet door het apparaat te bedienen bij een
10 targetspanning van 750 volt en een 200 watt vermogensingang gedurende 10 uur (onder gebruikmaking van een SiO_2 -target). De bekledingen hechtten zeer goed aan het substraat, en de SiO_2 -film was kleurloos en doorstond de afslijt- en adhesietesten, die eerder werden beschreven
15 goed.

Fig. 5 uitvoering: Een roestvrij stalen horlogeband, die tevoren was geëlektroplateerd met goud op de gebruikelijke manier, werd voorzien van een bufferlaag van Corning Glass No. 7059 (handelsnaam), welke 1,5
20 micron ($15.000 \text{ \AA}$) dik was, en vervolgens bekleed met een beschermingsfilm van SiO_2 van 0,5 micron ($5.000 \text{ \AA}$) dik door een radiofrequent verstuiwingsapparaat opeenvolgend bedienen met twee verschillende target. De verstuiwingskamer werd eerst geëvacueerd tot een druk van 6×10^{-7} torr
25 en vervolgens gevuld met een verstuiwingsgas bestaande uit 90 % argon en 10 % zuurstof met een druk van $1,4 \times 10^{-2}$ torr. De bufferlaag van glas werd afgezet door het apparaat te bedienen bij een targetspanning van 450 volt en een vermogensingang van 300 watt gedurende $4\frac{1}{2}$ uur,
30 en de SiO_2 -film werd afgezet onder gebruikmaking van een targetspanning van 750 volt, waarbij het apparaat gedurende 3 uur werd bedreven met een 200 watt ingang.

Fig. 7 uitvoering: Een messing horlogekast werd bekleed met een transparante kleurloze beschermingsfilm van SiO_2 van 2,58 micron ($25.800 \text{ \AA}$) dik door eerst
35 de verstuiwingskamer te evacuëren tot een druk van 5×10^{-7} torr, deze vervolgens te vullen met een verstuiwingsgas bestaande uit 90 % argon en 10 % zuurstof bij een druk van $1,4 \times 10^{-2}$ torr en het apparaat te
40 bedienen gedurende 15 uur met een 200 watt ingang en

750 volt aangelegd aan het SiO_2 -target. De SiO_2 -film hechtte goed, had geen visuele defekten en doorstond de bovengenoemde kleefband en afslijtproeven.

- Het zal de vakman duidelijk zijn, dat, wanneer
- 5 de edelmetaalbekleding of platering op het voorwerp uit goud bestaat, dit niet hoeft te bestaan uit zuiver (24 karaat) goud, maar ook een geschikte goudlegering (bijv. 10 karaats of 14 karaats goud enz.) kan zijn.

- conclusies -

C o n c l u s i e s

1. Fabrikaatsartikel met een metalen oppervlak, dat onderhevig is aan oppervlaktegradatie ten gevolge van één of meer oorzaken zoals afslijtbeschadiging, omgevingsdegradatie zoals corrosie, matwording en dergelijke gedurende normaal gebruik van het artikel, m e t h e t k e n m e r k, dat het is beschermd tegen een dergelijke degradatie door een bekleding, bestaande uit een dunne, in hoofdzaak transparante film van een materiaal, dat van voldoende hardheid is om afslijtbestendig te zijn gedurende normaal gebruik, welke beschermingsfilm een vastgestelde dikte heeft, die in correlatie staat met de brekingsindex van het materiaal van de film volgens een vastgestelde relatie, zodat de film, behalve dat deze nagenoeg transparant is, in hoofdzaak verstoken is van kleurwerking als gevolg van interferentie-effekten, die anders zouden worden veroorzaakt door invallend licht op het artikel.

2. Artikel volgens conclusie 1, m e t h e t k e n m e r k, dat het materiaal, waaruit de film bestaat, een Knoop-hardheid heeft van ten minste 400.

3. Artikel volgens conclusie 1, of 2, m e t h e t k e n m e r k, dat het materiaal waaruit de film bestaat een brekingsindex heeft in het gebied van ongeveer 1,4 tot ongeveer 2,8.

4. Artikel volgens één der voorgaande conclusies, m e t h e t k e n m e r k, dat het materiaal van de film een Knoop-hardheid heeft in het gebied van ongeveer 400 tot ongeveer 2500 en een brekingsindex in het gebied van ongeveer 1,4 tot 2,8.

5. Artikel volgens één der voorgaande conclusies, m e t h e t k e n m e r k, dat het materiaal, waaruit de film bestaat, een diëlektrisch type materiaal is, gekozen uit de groep in wezen bestaande uit SiO_2 , SiC , Si_3N_4 , TiO_2 , Al_2O_3 , MgO , GeO_2 , Ta_2O_5 , Nb_2O_5 , en spinel.

6. Artikel volgens één der voorgaande conclusies, met het kenmerk, dat het materiaal, waaruit de film bestaat, een glas omvat van de groep bestaande uit natronkalksilicaat, borosilicaat, aluminoborosilicaat, en loodsoldeertype glassoorten.

7. Beschermend artikel volgens conclusie 5 of 6, met het kenmerk, dat de beschermingsfilm een door verstuiwing aangebrachte laag omvat van respectievelijk de genoemde diëlektrische materialen of de genoemde glassoorten.

8. Artikel volgens één der voorgaande conclusies, met het kenmerk, dat het beschermingsmateriaal bestaat uit SiO_2 met een filmdikte in het gebied van ongeveer 14.000 Å tot ongeveer 40.000 Å.

9. Artikel volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat het metalen oppervlak het oppervlak is van een metaalsubstraat, dat een warmte-uitzettingscoëfficiënt heeft groter dan het materiaal, waaruit de beschermingsfilm bestaat, dat het van een beschermingsbekleding voorziene artikel verder ten minste één laag heeft van een materiaal, dat nagenoeg kleurloos en transparant is en een warmte-uitzettingscoëfficiënt heeft groter dan die van het beschermingsmateriaal en kleiner dan die van het metaalsubstraat, en dat er ten minste één laag is tussengeplaatst tussen de beschermingsfilm en het substraat om te dienen als buffermiddel voor het reduceren van spanningen veroorzaakt door het verschil in warmte-uitzettingscoëfficiënten van het substraat en de beschermende film, waardoor de adhesie van de beschermingsfilm wordt verhoogd.

10. Artikel volgens conclusie 9, met het kenmerk, dat het buffermiddel bestaat uit een enkelvoudige laag van vastgesteld spanning-reducerend materiaal.

11. Artikel volgens conclusie 9, met het

8104153

k e n m e r k, dat het buffermiddel een aantal lagen omvat van spanning-reducerend materiaal, waarbij het materiaal in elke laag een verschillende warmte-uitzettings-coëfficiënt heeft.

5 12. Artikel volgens conclusie 9, m e t h e t
k e n m e r k, dat het metaaloppervlak van het substraat
een bekleding van edelmetaal heeft, en dat het buffermiddel
bestaat uit twee lagen van spanning-reducerende glasachtige
10 materialen, die een gegradeerde overgang geven van de
warmte-uitzettingseigenschap van het beklede substraat
tot die van de beschermingsfilm.

13. Artikel volgens conclusie 9, m e t h e t
k e n m e r k, dat de dikte van het buffermateriaal groter
is dan die van de beschermingsfilm en voldoende is
15 in samenhang met de filmdikte om ongewenste kleuring van
het beklede artikel door optische interferentie-effekten
ten gevolge van invallende lichtstralen te voorkomen.

14. Artikel volgens conclusie 13, m e t h e t
k e n m e r k, dat een laag van adhesieverhogend materiaal
20 is aangebracht tussen het onedel metaalsubstraat en de
bekleding van edelmetaal, welke adhesieverhogende laag
een dikte heeft, die minder is dan die van de edelmetaal-
bekleding.

15. Artikel volgens conclusie 14, m e t h e t
25 k e n m e r k, dat de bekleding van edelmetaal bestaat
uit een geëlektroplateerde laag van goud en dat de
adhesieverhogende laag bestaat uit een bindlaag van nikkel.

16. Artikel volgens conclusie 14, m e t h e t
k e n m e r k, dat de bekleding van edelmetaal bestaat
30 uit een verstoven laag van goud of een goudlegering,
en dat de adhesieverhogende laag bestaat uit een basislaag
van titaan, chroom, nikkel of een nikkelchroomlegering.

17. Artikel volgens conclusie 1, m e t h e t
k e n m e r k, dat dit bestaat uit een onedel metaal,

waarvan ten minste een gedeelte is bedekt door een
samengestelde bekleding bestaande uit een reeks van
elkaar overlappende afwisselend aangebrachte dunne films
van (a) een metaal, dat verschillend is van het onedele
5 metaal en (b) een gekozen niet-metallisch materiaal, dat
nagenoeg transparant is en een voldoende hardheid heeft
om een slijtbestendige film te vormen,

waarbij de eerste film in de reeks bestaat uit
een film van het genoemde metaal, dat is verbonden aan
10 het basismetaleel, en de laatste film in de reeks een
slijtbestendige nagenoeg transparante film is van het
genoemde niet-metallische materiaal, dat derhalve het
buitenoppervlak van het beklede deel van het artikel vormt.

18. Artikel volgens conclusie 17, met het
15 kenmerk, dat de genoemde dunne films van metaal
bestaan uit een edelmetaleel, en

dat de genoemde dunne, nagenoeg transparante
slijtbestendige films bestaan uit een niet-metallisch
materiaal van de groep in wezen bestaande uit SiO_2 ,
20 SiC , Si_3N_4 , TiO_2 , Al_2O_3 , MgO , Ta_2O_5 , Nb_2O_5 , GeO_2 , spinel
en geselecteerde glassoorten.

19. Artikel volgens conclusie 17, met het
kenmerk, dat de dunne nagenoeg transparante
slijtbestendige films bestaan uit SiO_2 ,

25 dat de dunne films van metaal bestaan uit goud
of een goudlegering, en

dat elk van de films van SiO_2 en goud een dikte
hebben minder dan ongeveer 100 Å.

20. Artikel volgens conclusie 19, met het
30 kenmerk, dat het artikel een sieraad of een component
voor een polshorloge is, en dat de goud of goudlegerings-
bekleding een dikte heeft, die niet groter is dan 5.000 Å.

21. Polshorlogecomponent volgens conclusie 20,
met het kenmerk, dat de component een horloge-
band is.

22. Polshorlogecomponent volgens conclusie 20,
m e t h e t k e n m e r k, dat de component een horloge-
kast is.

23. Werkwijze voor het bekleden van een metalen
5 voorwerp met een verschillend metaal en het voorzien van
het beklede oppervlak van het artikel met ten minste één
beschermende film van een gekozen niet-metallisch slijt-
bestendig materiaal, dat niet in wezen de kleur of
verschijning van het beklede oppervlak verandert,
10 g e k e n m e r k t d o o r:

het plaatsen van het metalen artikel in de
bekledingskamer van een radiofrequent type verstuivings-
apparaat samen met een hoeveelheid van het op het artikel
af te zetten metaal en een hoeveelheid van het afslijt-
15 bestendige materiaal, waaruit de beschermingsfilm moet
worden gevormd,

het evacuëren van de kamer en na het introduceren
van een verstuivingsgas daarin het bedienen van het
verstuivingsapparaat in een eerste bedrijfswijze zodanig,
20 dat een verstoven laag van het bekledingsmetaal wordt
afgezet op het artikel, en

terwijl het met metaal beklede artikel nog steeds
in de bekledingskamer is, het bedienen van het ver-
stuivingsapparaat volgens een tweede bedrijfswijze,
25 zodat een verstoven film van het afslijtbestendige
materiaal wordt afgezet op het metaal-beklede oppervlak
van het artikel,

waarbij de tweede verstuivingsoperatie een
zodanige tijdsduur heeft, dat de afgezette beschermingsfilm
30 van afslijtbestendig materiaal nagenoeg transparant is
en een voldoende dikte heeft om verkleuringseffekten te
voorkomen, die het gevolg zijn van optische interferentie
veroorzaakt door invallende lichtstralen.

24. Werkwijze volgens conclusie 23, m e t h e t
35 k e n m e r k,

dat het metalen artikel bestaat uit een
onedel metaal en het metaal, waarmee het wordt bekleed
bestaat uit een edelmetaal, en

8104153

dat het afslijtbestendige materiaal, waaruit de beschermingsfilm bestaat, een materiaal is uit de groep, bestaande in wezen uit SiO_2 , SiC , Si_3N_4 , TiO_2 , MgO , Al_2O_3 , Ta_2O_5 , Nb_2O_5 , GeO_2 , spinel, en geselecteerde glassoorten
5 die een Knoop-hardheid hebben van ten minste ongeveer 400.

25. Werkwijze volgens conclusie 23, m e t h e t k e n m e r k, dat het metalen artikel een component is voor een polshorloge, dat bestaat uit roestvrij staal of messing, en is bekleed met een laag van goud of goudlegering,
10 welke is afgezet door de eerste verstuivingsoperatie.

26. Werkwijze volgens conclusie 25, m e t h e t k e n m e r k, dat de verstoven laag van goud of goudlegering een dikte heeft, die niet groter is dan ongeveer 5.000 Å, en dat de beschermingsfilm van afslijtbestendig materiaal
15 bestaat uit SiO_2 en een dikte heeft van tussen ongeveer 14.000 Å en 40.000 Å.

27. Werkwijze volgens conclusie 23, m e t h e t k e n m e r k, dat deze de stap omvat van het tevoren bekleden van het metalen artikel met een basisbindlaag
20 van metaal voorafgaand aan het bekleden met het genoemde verschillende metaal.

28. Werkwijze volgens conclusie 24, m e t h e t k e n m e r k, dat deze de stap omvat van het afzetten van het genoemde edele metaal en de beschermingsfilm
25 in een aantal afwisselende lagen, waarbij de laatste laag van de beschermingsfilm is.

I.

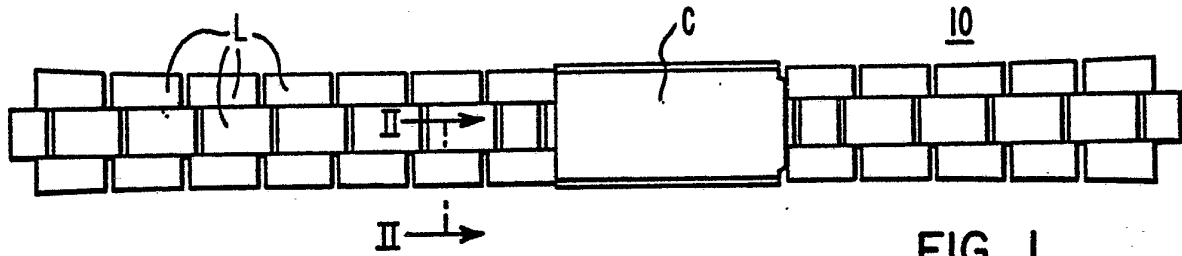


FIG. 1

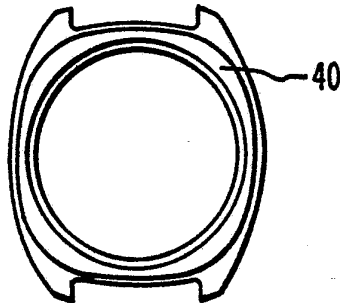
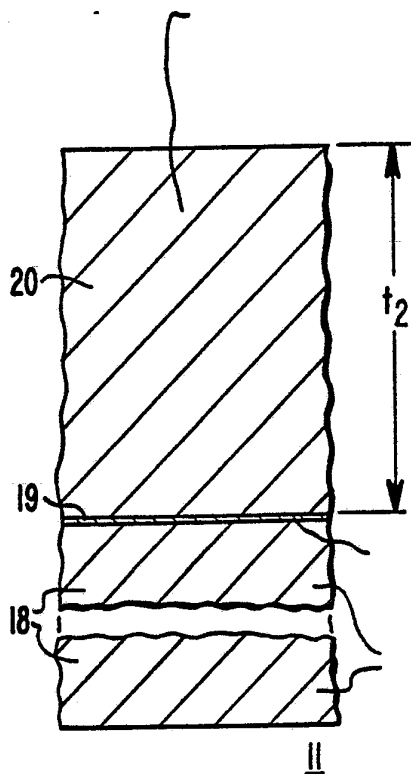


FIG. 9



104153 FIG. 3

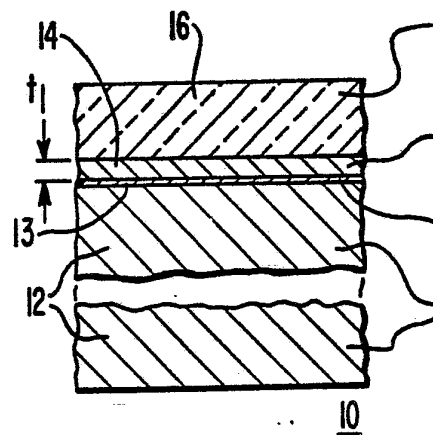


FIG. 2

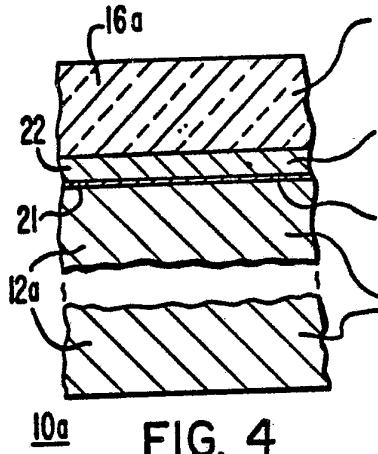


FIG. 4

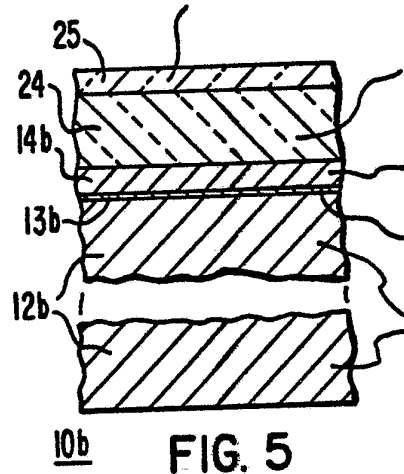


FIG. 5

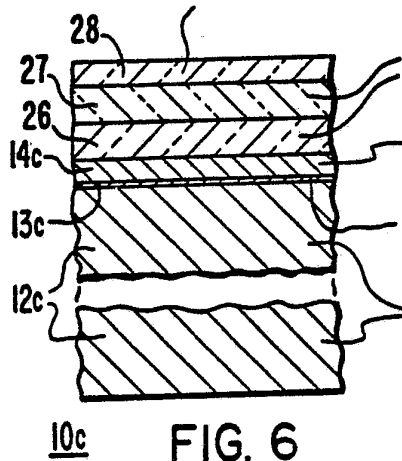


FIG. 6

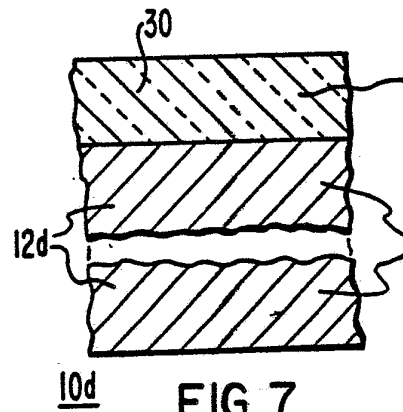


FIG. 7

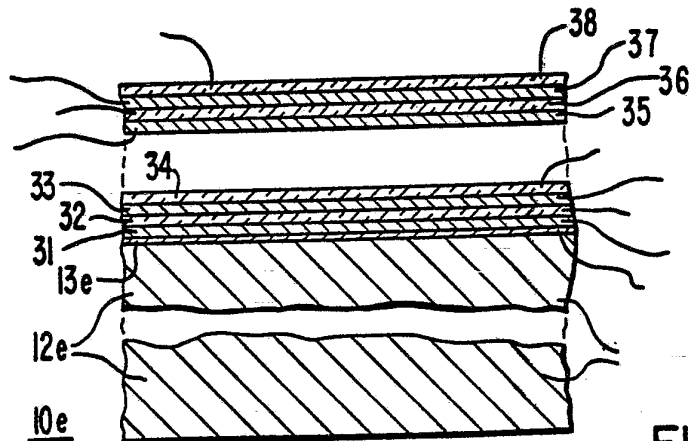


FIG. 8

8104153