



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 104204280 B

(45) 授权公告日 2016. 07. 06

(21) 申请号 201380015165. X

代理人 金玲

(22) 申请日 2013. 02. 28

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

G23C 14/16(2006. 01)

2012-062812 2012. 03. 19 JP

A44C 27/00(2006. 01)

G23C 14/06(2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014. 09. 19

(56) 对比文件

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2013/055493 2013. 02. 28

CN 1116434 A, 1996. 02. 07,

JP 昭 54-85214 A, 1979. 07. 06,

JP 特开 2006274444 A, 2006. 10. 12,

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/140989 JA 2013. 09. 26

JP 平 4-17665 A, 1992. 01. 22,

W0 2010150411 A1, 2010. 12. 29,

(73) 专利权人 西铁城控股株式会社

审查员 董江

地址 日本东京都西东京市田无町六丁目 1
番 12 号

专利权人 西铁城時計株式会社

(72) 发明人 高崎康太郎

(74) 专利代理机构 上海市华诚律师事务所

31210

权利要求书1页 说明书13页 附图11页

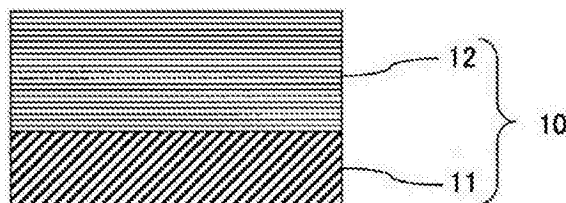
(54) 发明名称

硬质装饰构件

(57) 摘要

提供一种膜硬度高、耐伤性能及耐磨耗性能优异、且明亮度和彩度这样的色调优异的硬质装饰构件。本发明的硬质装饰构件的特征在于,其在基板上形成反应化合物膜,该反应化合物膜为合金与从氮、碳、氧的一种或两种以上中选择的非金属元素的反应化合物膜,该合金为 Cr 与从 Mo、W、Nb、Ta、Ti、Hf、Zr 及 V 的一种或两种以上中选择的金属的合金。提供使耐损伤性、耐磨耗性显著提高,且具有高级感色调的硬质装饰构件,并且可供给可自由控制明亮度和彩度这样的色调的制品。

本发明的硬质装饰构件由作为与金属的紧贴性、明亮度高但硬度低的金属的 Cr 和作为膜硬度、耐腐蚀性高但明亮度、紧贴性低的金属 (Mo、W、Nb、Ta、Ti、Hf、Zr、V) 的合金与氮、碳、氧等的非金属原书的反应化合物膜构成。



1. 一种硬质装饰构件,其特征在于,包含:基材及在所述基材上积层的多层的硬质装饰涂膜,

所述硬质装饰涂膜由合金与氮、碳、氧中的一种或两种以上的非金属元素的反应化合物构成,

所述合金为Cr与从由Mo、W、Nb、Ta、Ti、Hf、Zr及V组成的群中选择的一种或两种以上的合金,

所述多层的所述硬质装饰涂膜包含:在所述基材之上积层的紧贴层、在所述紧贴层之上积层的梯度紧贴层、在所述梯度紧贴层之上积层的耐磨耗层、及在所述耐磨耗层之上积层的着色梯度层,

所述紧贴层的非金属元素为低浓度的氧,

所述梯度紧贴层、所述耐磨耗层及所述着色梯度层的非金属元素由氮、碳、氧中的一种或两种以上构成,

构成所述梯度紧贴层的反应化合物中的非金属元素的含量随着远离所述基材,在厚度方向上呈梯度增加,

构成所述着色梯度层的反应化合物中的非金属元素的含量随着远离基材,在厚度方向上呈梯度增减。

2. 如权利要求1所述的硬质装饰构件,其特征在于,

所述涂膜中的所述非金属元素以由氮构成为主。

3. 如权利要求1所述的硬质装饰构件,其特征在于,

所述耐磨耗层的厚度为 $0.5\sim 4\mu\text{m}$ 。

4. 如权利要求1~3中的任一项所述的硬质装饰构件,其特征在于,

所述Cr的比率为20%wt以上。

5. 如权利要求1~3中的任一项所述的硬质装饰构件,其特征在于,

所述硬质装饰构件的外观颜色为白色或不锈钢色。

6. 一种钟表,其特征在于,

所述钟表的至少一部分包含以权利要求1~5中的任一项所述的硬质装饰构件构成的外饰部件。

7. 一种硬质装饰构件的制造方法,其特征在于,

所述硬质装饰构件是权利要求1~6中的任一项所述的硬质装饰构件,

所述硬质装饰构件的制造方法包含以下工序中的至少一个工序:

通过反应性溅射法来形成所述紧贴层的工序;

通过反应性溅射法来形成所述梯度紧贴层的工序;

通过反应性溅射法来形成所述耐磨耗层的工序;及

通过反应性溅射法来形成所述着色梯度层的工序。

8. 如权利要求7所述的硬质装饰构件的制造方法,其特征在于,

在所述形成梯度紧贴层的工序及所述形成着色梯度层的工序的反应性溅射法中被使用的、包含所述非金属元素的反应气体的量随着时间序列增加或减少。

硬质装饰构件

技术领域

[0001] 本发明涉及具有金属色的钟表外饰部件、眼镜和首饰等饰品、装饰品等的装饰构件和体育用品,特别涉及具有高明亮度、高级色感和优良的长久耐损伤性、耐磨耗性、耐腐蚀性的白色或不锈钢色硬质装饰构件。

背景技术

[0002] 传统上,为提高外饰部件、眼镜、首饰、钟表等饰品、装饰品、体育用品等的耐损伤性,在耐磨耗层之上的为使具有高级感外观,在最外层上形成有高明亮度的白金涂膜。例如,专利文献1中,在基材上形成基础层,在基础层表面上通过干式电镀法形成Ti碳化物膜,在Ti碳化物膜表面通过干式电镀法形成由白金或白金合金构成的装饰膜层。然而,最外层的白金层由于价格高昂,需要做成薄膜,为了抑制该薄白金层剥落时的颜色变化,需要制作淡色的Ti碳化物膜。因此,该Ti碳化物膜的硬度低于普通的碳化钛层硬度(约40%),也就不能得到充分的耐损伤性。

[0003] 另外,如果为了提高耐损伤性,增加与Ti碳化物膜反应的碳量,从而使硬度增加,则耐损伤性增加,但色泽也会变暗。另外,同样为了提高耐损伤性,使作为硬化层的Ti碳化物膜的膜厚度增厚时,由于膜应力的增大,容易产生膜剥离、以及耐腐蚀试验中的点蚀问题,因此难以形成膜厚度在1.0 μ m以上的膜。

[0004] 更进一步说,人皮肤接触白金系涂膜时,会引起过敏问题。

[0005] 因此,作为最外层,提议采用具有良好的明亮度、色调、低飞溅性和耐损伤性且具有高级感的Mo涂膜替换白金系涂膜。然而,由于Mo涂膜抗腐蚀性低,存在不能直接使用的问题。另外,虽然提议采用具有良好的明亮度、色调、低飞溅性且具有高级感的Cr涂膜,但Cr涂膜的膜硬度低,无法充分得到耐损伤性,另外,由于耐腐蚀性非常高,存在制造工序中的剥离困难这样的问题。

[0006] 另一方面,作为最外层,也有提议采用具有高硬度、耐腐蚀性的碳化Nb膜和碳化Ta膜,但由于它们与基材的紧贴性低、膜厚度不能增厚,使得耐损伤性低,明明亮度也低,因而,这些涂膜也存在不能直接使用的问题。

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献1:日本专利特开2004-043959号公报

[0010] 专利文献2:日本专利特开2007-262472号公报

发明内容

[0011] 发明要解决的问题

[0012] 本发明的目的是提供一种通过显著提高耐损伤性、抑制由于损伤和磨损等引起的外观品质下降、且具有高级感的色调的硬质装饰构件,并且提供一种能自由控制膜硬度、耐损伤性能、耐磨耗性能、色调、耐腐蚀性能。

[0013] 解决问题的手段

[0014] 为达到上述目的,本发明的硬质装饰构件采用如下结构。

[0015] (1)一种硬质装饰构件,包含:基材及在基材上积层的单层或多层的硬质装饰涂膜,硬质装饰涂膜由合金与氮、碳、氧中的一种或两种以上的非金属元素的反应化合物构成,合金为Cr与从由Mo、W、Nb、Ta、Ti、Hf、Zr及V组成的群中选择的一种或两种以上的合金。

[0016] (2)上述(1)所记载的硬质装饰构件中,涂膜中的非金属元素以由氮构成为主。

[0017] (3)上述(1)所记载的硬质装饰构件包含多层的硬质装饰涂膜,多层的所述硬质装饰涂膜包含:在基材之上积层的紧贴层、在紧贴层之上积层的梯度紧贴层、在梯度紧贴层之上积层的耐磨耗层、及在耐磨耗层之上积层的着色梯度层,紧贴层的非金属元素为低浓度的氧,梯度紧贴层、耐磨耗层及着色梯度层的非金属元素由氮、碳、氧中的一种或两种以上构成,构成梯度紧贴层的反应化合物中的非金属元素的含量随着远离基材,在厚度方向上呈梯度增加,构成着色梯度层的反应化合物中的非金属元素的含量随着远离基材,在厚度方向上呈梯度增减。

[0018] (4)上述(3)所记载的硬质装饰构件中,耐磨耗层的厚度为0.5~4 μ m。

[0019] (5)上述(1)~(4)中的任一项所记载的硬质装饰构件中,Cr的比率为20%wt以上。

[0020] (6)上述(1)~(5)中的任一项所记载的硬质装饰构件中,硬装饰构件的外观颜色为白色或不锈钢色。

[0021] (7)一种钟表,该钟表的至少一部分包含以(1)~(6)中的任一项所记载的硬质装饰构件构成的外饰部件。

[0022] (8)一种硬质装饰构件的制造方法,该硬质装饰构件是(1)~(7)中的任一项所记载的硬质装饰构件,硬质装饰构件的制造方法包含以下工序中的至少一个工序:通过反应性溅射法来形成紧贴层的工序;通过反应性溅射法来形成梯度紧贴层的工序;通过反应性溅射法来形成耐磨耗层的工序;及通过反应性溅射法来形成着色梯度层的工序。

[0023] (9)上述(8)所记载的硬质装饰构件的制造方法中,在形成梯度紧贴层的工序及形成着色梯度层的工序的反应性溅射法中被使用的、包含非金属元素的反应气体的量随着时间序列增加或减少。

[0024] 发明效果

[0025] 根据本发明,可提供一种抑制由于损伤和磨损等引起的外观品质下降、且具有高级感色调的白色硬质装饰构件,更进一步说,可提供一种能自由控制膜硬度、耐损伤性能、耐磨耗性能、色调、耐腐蚀性能、刻蚀性能的制品。

附图说明

[0026] 图1是示出本发明的硬质装饰构件构造的一例的截面示意图。

[0027] 图2是示出实施例1的硬质装饰构件的截面示意图

[0028] 图3表示改变甲烷气体量而制作的合金碳化物膜的膜硬度的比较。

[0029] 图4表示装饰构件的耐损伤性的比较。

[0030] 图5表示改变甲烷气体量而制作得到的合金碳化物膜的明明亮度的比较。

[0031] 图6表示改变甲烷气体量而制作得到的合金碳化物膜的彩度的比较。

[0032] 图7表示现有例(参考专利文献1而作成)的装饰构件110的截面示意图。

- [0033] 图8表示实施例2的硬质装饰构件的截面示意图。
- [0034] 图9表示实施例2的硬质装饰构件的耐损伤性的比较。
- [0035] 图10表示实施例3的硬质装饰构件的截面示意图。
- [0036] 图11表示改变氮气量而制作的合金氮化物膜的膜硬度的比较。
- [0037] 图12表示改变氮气量而制作的合金氮化物膜的明明亮度的比较。
- [0038] 图13表示改变氮气量而制作的合金氮化物膜的彩度的比较。
- [0039] 图14表示实施例3的硬质装饰构件的耐损伤性的比较。
- [0040] 图15表示实施例4的硬质装饰构件的截面示意图。
- [0041] 图16表示改变氮气量而制作的合金氮化物膜的膜硬度的比较。
- [0042] 图17表示改变氮气量而制作的合金氮化物膜的明明亮度的比较。
- [0043] 图18表示改变氮气量而制作的合金氮化物膜的彩度的比较。
- [0044] 图19表示实施例4的硬质装饰构件的耐损伤性的比较。
- [0045] 图20表示实施例5的硬质装饰构件的截面示意图。
- [0046] 图21表示改变甲烷气体量而制作的合金碳化物膜的膜硬度的比较。
- [0047] 图22表示改变甲烷气体量而制作的合金碳化物膜的明明亮度的比较。
- [0048] 图23表示改变甲烷气体量而制作的合金碳化物膜的彩度的比较。
- [0049] 图24表示实施例5的硬质装饰构件的耐损伤性的比较。

具体实施方式

[0050] <硬质装饰构件>

[0051] 使用图1对本发明的硬质装饰构件的结构进行说明。作为基材,在SUS316L基材11的表明形成由CrMo合金的碳化物组成的耐磨耗层12。

[0052] 本发明的硬质装饰构件中采用合金膜,由此具有如下特征,即根据构成合金的各自的金属的比率,能够自由地控制紧贴性能、膜硬度、耐损伤性能、耐磨耗性能、色调、耐腐蚀性能。

[0053] 硬质装饰构件10的硬度、明明亮度、彩度能够根据所需的特性而改变,在需求耐损伤性的情况下能够以显示最大硬度的碳含量来进行调整,在高明明亮度需求的情况下能够以与其相应的碳含量来进行调整。

[0054] 由此,本发明的硬质装饰构件中,解决了现有技术的问题。

[0055] 本发明的硬质装饰构件10由以下构件形成:基材11、基材11表面上形成的耐磨耗层12。

[0056] <基材>

[0057] 上述基材11优选为由金属或陶瓷形成的基材。作为金属(包括合金),具体来说,可举出不锈钢、钛、钛合金、铜、铜合金、钨或经硬质化处理的不锈钢、钛、钛合金等。这些金属可单独使用或组合两种以上使用。另外,关于所述基材11的形状并不限定。

[0058] <耐磨耗层>

[0059] 上述耐磨耗层12由合金与氮、碳、氧的一种或两种以上的非金属元素的反应化合物形成,上述合金为Cr与从由Mo、W、Nb、Ta、Ti、Hf、Zr及V组成的群中选择的一种或两种的合金。香烟则哪种材料,要根据所需求的外观颜色及涂膜的使用环境来决定。又,合金中,除上

述金属以外,还可以含有B、Al、Si、Mn、Co、La、Ce、Y、Sc等金属,其在合金中的比例合计在5wt%以内。

[0060] 耐磨耗层的碳、氮或这些混合元素的含量希望为0~70atm%,

[0061] 耐磨耗层的厚度希望为0.2~4 μm 。另外,硬度可取为HV2000以上。由于耐损伤性能大致取决于耐磨耗层膜厚度、膜硬度,因此,为了提高耐损伤性、耐磨耗性,膜厚度希望为0.2 μm 以上,膜厚度和膜硬度最好尽量高。但是,膜厚度超过4 μm 的话,膜应力的上升所引起的龟裂、剥离的危险性变高、或从成本的方面来看也变得不利,因此。膜厚度希望设为4 μm 以下。

[0062] <制造方法>

[0063] 构成本发明的硬质装饰构件的各积层可通过溅射法、离子电镀法等形成,优选通过反应性溅射法形成。

[0064] 本发明的实施方式中,硬质装饰构件10通过反应性溅射法进行制造。溅射法是一种在排真空的室内一边导入惰性气体(主要是Ar气体),一边在基材和涂膜的构成原子所构成的靶间施加直流或交流的高电压,使离子化的Ar向靶撞击,弹飞的靶物质在基材上形成的方法。通过惰性气体和微量的反应性气体的同时导入,使靶构成原子和反应性气体的化合物涂膜在基材上形成。实施方式的装饰构件10,凭借靶构成原子和反应性气体的选择和量的调整来控制紧贴性、膜硬度和色调,从而进行制造。

[0065] 反应性溅射法对膜质量和膜厚度的控制性高,也容易进行高自动化。另外,由于被溅射的原子能量高,没必要为了提高紧贴性而加热基材,如熔点低的塑料那样的基材也能形成涂膜。另外,由于采用溅飞的靶物质在基材上形成的方法,也能进行高熔点材料成膜,材料能自由选择。更进一步说,通过反应性气体的选择和混合,碳化物膜、氮化物膜、碳氮化物膜、氮氧化物膜、碳氧化物膜、氮氧化碳化物膜等的形成也容易进行。另外,通过靶构成原子的合金化,合金涂膜的形成、合金的碳化物膜、氮化物膜、碳氮化物膜、氮氧化物膜、碳氧化物膜、氧氮化碳化物膜等的形成也成为可能。

[0066] 以上的制造方法中,能得到具有如上所述特性的硬质装饰构件。

[0067] <钟表>

[0068] 本发明所提供的钟表的特征在于,其构成零件的一部分,例如,外饰部件中具有所述的硬质装饰构件。钟表可为光动力钟表、热动力钟表、无线电接受型自我修正的钟表、机械式钟表、一般的电子式钟表中的任何一种。这样的钟表,通过采用所述硬质装饰构件以公知的方法进行制造。钟表通过与衬衫摩擦、与桌子、墙壁等碰撞,容易产生损伤。通过在钟表中形成本发明的硬质装饰构件,使长期不易受到损伤、维持外观非常漂亮的状态成为可能。例如,可将上述的硬质装饰构件用于钟表的座圈、支托、壳体、齿冠、按键及带部等。

[0069] <膜硬度测量方法>

[0070] 采用微小压痕硬度试验机(FISCHER制H100)进行膜硬度测量。测量定子采用维氏压子。将维氏压子以5mN载荷插入试样并保持10秒,然后去除载荷,根据被插入的维氏压子深度,计算出膜硬度。

[0071] <耐损伤性试验方法>

[0072] 耐损伤性试验按如下方式实施。在JIS规定的SUS316L基材上施加装饰膜,使氧化铝颗粒均匀分散的磨损纸在试验样品上进行一定加压接触,经一定次数的擦拭,产生损伤。

对形成损伤的试验样品表面,沿着与划痕方向垂直的方向扫描,测定表面粗糙度,以均方根粗糙度来评价耐损伤性。损伤的发生量越多,损伤的深度越深,均方根粗糙度的数值越大,反之,损伤的发生量越少,损伤的深度越浅,均方根粗糙度的数值越小,因此,根据该耐损伤性试验,能定量地评价耐损伤性。

[0073] <耐腐蚀性的试验方法>

[0074] 铜加速醋酸盐雾试验(CASS试验)是根据JIS-H8502的试验,其是将醋酸酸性的氯化钠溶液中加入氯化铜形成的溶液喷雾,在此气氛中设置48小时,观察装饰膜的剥离和变色,评价耐腐蚀性的试验。

[0075] 人工汗试验是根据ISO12870的试验,其是将氯化钠和乳酸的混合液(人工汗)在55℃下曝气48小时,设置于此气氛中,观察装饰膜的变色程度,评价耐腐蚀性的试验。

[0076] 关于耐碱性方面,使试样在30℃的5%的氢氧化钠溶液中浸泡24小时,观察装饰膜的剥离和变色,评价耐腐蚀性。

[0077] 关于耐次氯酸性方面,使试样在30℃的1%、3%及6%的次氯酸钠水溶液中浸泡3小时,观察装饰膜的剥离和变色,评价耐腐蚀性。

[0078] <色调测量方法>

[0079] 采用KONICA MINOLTA制的SpectraMagic NX来进行装饰构件的色调(明明亮度、彩度)的测量。采用光源D65,测量基于L*a*b*色度图的各膜的L*a*b*,测量明明亮度L*、彩度 $C^* = \sqrt{(a^*^2 + b^*^2)}$,由此测量色调。

[0080] 实施例

[0081] 接下来,基于附图对本发明的实施例进行具体说明。

[0082] [实施例1]

[0083] 在实施例1中,作为溅射靶,使用Cr50wt%的烧结体。如图2所示,作为基材21采用JIS规定的SUS316L材料,以105sccm的流量Ar气体及30sccm的流量所使用的溅射法,在基材21上形成具有1.8μm的厚度的CrMo合金碳化物膜,制作硬质装饰构件20。

[0084] 图3是改变甲烷气体量而制作的CrMo合金碳化物膜的膜硬度与Cr碳化物膜和Mo碳化物膜的膜硬度进行比较的图。并且可知:CrMo合金碳化物膜与Cr碳化物膜比较显示出明显的硬度,并显示出与Mo碳化物膜比较也不逊色的高的硬度。

[0085] 耐伤性能大致由耐磨耗层的硬度、耐磨耗层的膜厚度、与基材的紧贴度、基材的硬度的积所决定。因此,在最高的硬度条件下使膜较厚地形成较好。所以,从膜硬度的观点来说的话,Mo碳化物膜比CrMo合金碳化物膜更优异,但如后所述,Mo碳化物膜的话,因为耐腐蚀性不充分,所以具有不能维持作为外饰部件性能的缺点。又,Cr碳化物的话,因为膜硬度不及HV2000,所以无法期待足够的耐损伤性能。

[0086] 图4是将实施例1中制作的装饰构件20的耐损伤性与以相同膜厚度形成的Mo碳化物膜、Cr碳化物膜、及没有施加硬质膜的SUS316L基材、图7所示的基于专利文献1制作的装饰构件110(最表层为Pt)进行比较的图。根据图4可知,膜硬度高的Mo碳化物膜的耐损伤性最高,又,Cr碳化物膜的耐酸伤性最低,这明显是源于膜硬度的结果。可知CrMo合金碳化物膜兼具Cr和Mo的各自的特征,所以虽然不及Mo碳化物膜,但显示出与Cr碳化物膜相比明显高的耐损伤性能。

[0087] 图5是在CrMo合金碳化物膜中,对改变甲烷气体量而制作的膜的明明亮度进行比

较的图。并可知CrMo合金碳化物膜显示出与Mo碳化物膜相比明显高的明明亮度,又,显示出与Cr碳化物膜相比也不逊色的高的明明亮度。

[0088] 具有高级感的装饰品需求高明明亮度。因此,从明明亮度的观点来说,可以说Cr碳化物膜中甲烷气体量较少的区域最优异。但是,如从图3所知,该区域中CrMo碳化物膜的硬度低,不能得到充分的耐损伤性。并可知通过使Cr和Mo合金化,可得到维持高明明亮度,并具有高硬度的装饰构件。

[0089] 图6是CrMo合金碳化膜中,对改变甲烷气体量而制作的膜的彩度(C*)进行比较的图。CrMo合金碳化物膜的彩度表示Cr碳化物膜与Mo碳化物膜的大致中间值。并可知CrMo硬质装饰构件20的外观色为:L*:82.16、a*:0.57、b*:1.69,所以SUS316L基材的外观色与L*:85.1、a*:0.38、b*:2.34相比大致为相同颜色。

[0090] 表1中,显示了Cr和Mo的合金比率相对应的碳化物膜、氮化物膜、碳氮化物膜的硬度、耐腐蚀性和它们的综合评价。如表1所见,可知根据合金比率,最大硬度、耐腐蚀性有变化,可以根据合金比率对它们自由地进行调整。Mo比率变高时,膜硬度增加,对耐损伤性有利,但Mo的比率为100wt%,或Mo比率高时,基于CASS试验等的耐腐蚀性差,作为装饰构件不能适用。另外,Cr比率高时,明明亮度、耐腐蚀性较高,但膜硬度低,所以耐损伤性变差,作为装饰构件不能适用。通过使Cr和Mo合金化,能弥补膜硬度、明明亮度、耐腐蚀性、紧贴性等各自的缺点。为了得到良好平衡色感、耐损伤性、耐腐蚀性的硬质装饰构件,Cr比率希望为20wt%以上,更希望为30wt%以上。

[0091] [表1]

[0092] 表1

[0093]

Mo 比率 (wt%)	Cr 比率 (wt%)	碳化膜	氮化膜	碳氮 化膜 (50:50)	耐腐蚀性			耐次氯酸性			综合评价
		最大 硬度	最大 硬度	最大 硬度	CASS 48h	人工汗 48h	碱	1%	3%	6%	
0	100	1746	2143	2189	○	○	○	○	○	○	×
50	50	2120	2187	2357	○	○	○	○	○	○	○
70	30	2287	2245		○	○	○	○	○	○	○
80	20	2387	2298		○	○	○	○	△	×	△
100	0	2485	2351	2503	×	○	○	△	×	×	×

[0094] [实施例2]

[0095] 实施例2中,作为溅射靶,与实施例同样地采用Cr50wt%Mo50wt%的烧结体。如图8所示,作为基材31采用JIS规定的SUS316L材料,在基材31上通过溅射法形成0.1μm的CrMo合金低级氧化物所构成的紧贴层32。然后,通过一边微量导入氧气,一边使甲烷气体呈梯度增加,形成0.2μm的CrMo合金碳氧化物膜的梯度紧贴层33。然后,形成2.0μm的由CrMo合金碳化物膜构成的薄膜耐磨耗层34。然后,通过使甲烷气体呈梯度减少,形成0.1μm的CrMo合金碳化物膜的着色梯度层35,制作成硬质装饰构件30。该实施例2得到的硬质装饰构件30的外观颜色,通过Lab颜色空间表示为,L*:83.74,a*:0.37,b*:0.51,与SUS316L基材31的外观颜色L*:85.1,a*:0.38,b*:2.34几乎同色。

[0096] 与硬质装饰构件30的甲烷气体导入量相对的硬度、明明亮度、彩度的变化与实施例1中示出的图3、图5、图6相同。膜硬度随着甲烷气体的导入量的变化形成某种波峰,明明

亮度随着甲烷气体的导入量缓慢下降。作为硬质装饰构件30的紧贴层32,在图3的甲烷气体导入量为0sccm的条件下,导入5sccm氧气,形成 $0.1\mu\text{m}$ CrMo低级氧化物膜。通过将CrMo低级氧化物膜作为紧贴层32,与CrMo合金膜相比能增加与基材的紧贴性,提高耐损伤性。梯度紧贴层33一边导入3sccm氧气,一边使图3的甲烷气体导入量从0sccm开始呈梯度增加到显示最大硬度的40sccm,由此形成 $0.2\mu\text{m}$ CrMo合金碳化物膜。作为耐磨耗层34,在显示最大硬度的甲烷气体导入量40sccm的条件下,形成 $2.0\mu\text{m}$ CrMo合金碳化物膜。作为着色梯度层35,形成从图3的显示最大硬度的甲烷气体导入量40sccm呈梯度减少到0sccm的 $0.1\mu\text{m}$ CrMo合金碳化物膜。

[0097] 由于实施例2的硬质装饰构件30中的梯度紧贴层33,紧贴层和耐磨耗层之间没有明确的界面,因此,可达到基材和紧贴层的一体化。由于具有梯度紧贴层,充分确保了与紧贴层和耐磨耗层的紧贴性,另外,由于变成了膜应力呈梯度增加的构造,得到了抑制由于应力变形而发生的龟裂、剥离的效果,在提高耐损伤性、耐磨耗性的同时,能使膜硬度高的耐磨耗层增厚形成。由于耐损伤性大致取决于耐磨耗层的硬度、耐磨耗层的膜厚度、与基材的紧贴度的积,因此通过提高与基材的紧贴性,能提高耐损伤性。

[0098] 实施例2的硬质装饰构件30中的着色梯度层35中,通过使碳含量呈梯度减少,如图5、图6所见,以Lab颜色空间表示的L*的上升和C*的下降可呈梯度进行,可将硬质装饰构件30的外观颜色接近作为基材的SUS316L材料。进一步地,着色梯度层35与耐磨耗层34的紧贴性高。因而,着色梯度层35被赋予了损伤也不显眼这样的效果,且即使产生了损伤,也不易剥离。

[0099] 图9是实施例2的硬质装饰构件30的耐损伤性能测量图。将图7所示的基于专利文献1制成的装饰构件110(为外层为Pt)、本发明所涉及的实施例2的硬质装饰构件30、没有形成硬质膜的SUS316L基材的耐损伤性(均方根粗糙度)的测量结果进行比较并示出于图9。由图9可确认,本发明实施例2的硬质装饰构件30相对于没有形成硬质膜的SUS316L基材及基于专利文献1制成的装饰构件110,具有好得多的耐损伤性能。

[0100] 通过采用如实施例2的膜结构,成为膜应力呈梯度上升或下降的结构,所以得到了抑制由于应力变形而发生的龟裂、剥离的效果,在提高耐损伤性、耐磨耗性的同时,通过着色梯度层的存在,在Lab颜色空间表示中明明亮度的上升呈梯度进行,所以能提高更具有高级感的装饰构件。

[0101] [实施例3]

[0102] 实施例3中,作为溅射靶,采用Cr50wt%Nb50wt%的烧结体。如图10所示,作为基材41采用JIS规定的SUS316L材料,在基材41上通过溅射法形成 $0.1\mu\text{m}$ 的CrNb合金低级氧化物所构成的紧贴层42。然后,通过一边微量导入氧气,一边使氮气呈梯度增加,形成 $0.2\mu\text{m}$ 的CrNb合金氮氧化物膜的梯度紧贴层43。然后,形成 $1.8\mu\text{m}$ 的由CrNb合金氮化物膜构成的薄膜耐磨耗层44。然后,通过使氮气呈梯度减少,形成 $0.1\mu\text{m}$ 的CrNb合金氮化物膜的着色梯度层45,制作成硬质装饰构件40。

[0103] 实施例3中得到的硬质装饰构件40的基于Lab颜色空间表示的外观色为L*:83.37、a*:0.05、b*:0.61,与SUS316L基材41的外观色、L*:85.1、a*:0.38、b*:2.34几乎同色。

[0104] 图11是显示保持Ar气体量105sccm不变,将导入氮气量变化时的实施例3的硬质装饰构件40的硬度变化与Cr氮化物膜、Nb氮化物膜的硬度变化进行比较的图。硬质装饰构件

40的变化具有波峰,硬质装饰构件40在氮气量30sccm的条件下显示最大硬度。CrNb合金氮化物膜与Cr氮化物膜相比显示出明显高的硬度,并显示出与Nb氮化物膜相比不逊色的高硬度。

[0105] 图12是示出将改变导入氮气量时的CrNb合金氮化物膜的明明亮度变化与Cr氮化物膜、Nb氮化物膜的明明亮度变化进行比较的图。CrNb合金氮化物膜与Nb氮化物膜相比显示出明显高的明明亮度,又,与Cr氮化物膜相比也显示出不逊色的高明明亮度。

[0106] 具有高级感的装饰品需求高明明亮度。因此,从明明亮度的观点来说,可以说Cr氮化物膜中氮气量较少的区域最优异。但是,如从图11所知,该区域中的Cr氮化物膜的硬度低,不能得到充分的耐损伤性。并可知通过使Cr和Nb合金化,可得到维持高明明亮度,并具有高硬度的装饰构件。

[0107] 图13是示出将改变导入氮气量时的CrNb合金氮化物膜的彩度变化与Cr氮化物膜、Nb氮化物膜的彩度变化进行比较的图。CrNb合金氮化物膜的彩度比低氮气区域中Cr氮化物膜和Nb氮化物膜更低,比高氮气区域中Cr氮化物膜和Nb氮化物膜更高。可知在白色的情况下,因为彩度(C*)接近于0,所以CrNb合金氮化物膜特别是在低氮气区域中显示出更接近白色的颜色。

[0108] 作为实施例3的硬质装饰构件40的紧贴层42,在图11的氮气导入量为0sccm的条件下,通过导入5sccm氧气,形成0.1 μ mCrNb低级氧化物膜。通过将CrNb低级氧化物膜作为紧贴层42,与CrNb合金膜相比能增加与紧贴层42的基材的紧贴性,提高紧贴层42的耐损伤性。作为梯度紧贴层43,一边导入3sccm氧气,一边使图11的氮气导入量从0sccm开始呈梯度增加到显示最大硬度的30sccm,由此形成0.2 μ mCrNb合金氮化物膜。作为耐磨耗层44,在显示最大硬度的氮气导入量30sccm的条件下,形成1.8 μ mCrNb合金氮化物膜。作为着色梯度层45,通过从图11的显示最大硬度的氮气导入量30sccm呈梯度减少到0sccm,形成0.1 μ mCrMo合金氮化物膜。

[0109] 由于实施例3的硬质装饰构件40中的梯度紧贴层43,紧贴层和耐磨耗层之间没有明确的界面,因此,可达到基材和紧贴层的一体化。由于具有梯度紧贴层,充分确保了与紧贴层和耐磨耗层的紧贴性,另外,由于变成了膜应力呈梯度增加的构造,得到了抑制由于应力变形而发生的龟裂、剥离的效果,在提高耐损伤性、耐磨耗性的同时,能使膜硬度高的耐磨耗层增厚形成。由于耐损伤性大致取决于耐磨耗层的硬度、耐磨耗层的膜厚度、与基材的紧贴度的积,因此通过提高与基材的紧贴性,能提高耐损伤性。

[0110] 实施例3的硬质装饰构件40中的着色梯度层45中,通过使氮含量呈梯度减少,如图12、图13所见,以Lab颜色空间表示的L*的上升和C*的下降可呈梯度进行,可将硬质装饰构件40的外观颜色接近作为基材的SUS316L材料。着色梯度层45与耐磨耗层44的紧贴性高。因而,着色梯度层45被赋予了损伤不显眼这样的效果,且即使产生了损伤,也不易剥离。

[0111] 图14是实施例3的硬质装饰构件40的耐损伤性能测量图。将图7所示的基于专利文献1制成的装饰构件110、本发明所涉及的实施例3的硬质装饰构件40、没有形成硬质膜的SUS316L基材的耐损伤性(均方根粗糙度)的测量结果进行比较并示出于图14。由图14可确认,本发明实施例3的硬质装饰构件40相对于没有形成硬质膜的SUS316L基材及基于专利文献1制成的装饰构件110,具有好得多的耐损伤性能。

[0112] 表2中,显示了Cr和Nb的合金比率相对应的碳化物膜、氮化物膜、碳氮化物膜的硬

度、耐腐蚀性和它们的综合评价。如表2所见,根据合金比率,最大硬度、耐腐蚀性有变化,可以根据合金比率对它们的特性自由地进行调整。Cr比率变高时,明明亮度增加,与基材的紧贴性也提高,可形成厚膜,对耐损伤性有利,但在Cr的比率为100wt%的情况下,膜硬度低,因此不能获得高耐损伤性能。又,在Nb比率高的情况下膜硬度变高,对耐损伤性有利,但在Nb比率高的情况下明明亮度低,又,在Nb的比率为100wt%的情况下,与膜的基材的紧贴性差,不能形成厚膜。通过使Cr和Nb合金化,能弥补膜硬度、明明亮度、耐腐蚀性、紧贴性等各自的缺点。为了得到良好平衡色感、耐损伤性、耐腐蚀性的硬质装饰构件,Cr比率希望为20wt%,更希望为30wt%以上。

[0113] [表2]

[0114] 表2

[0115]

Nb 比率 (wt%)	Cr 比率 (wt%)	碳化膜	氮化膜	磷氮 化膜 (50:50)	耐腐蚀性			耐次氯酸性			综合评价
		最大 硬度	最大 硬度	最大 硬度	CASS 48h	人工汗 48h	碱	1%	3%	6%	
0	100	1746	2143	2189	○	○	○	○	○	○	×
50	50	2513	2452	2596	○	○	○	○	○	○	○
70	30	2710	2617		○	○	○	○	○	○	○
80	20	2897	2763		○	○	○	○	○	△	△
100	0	3151	2980	3211	○	○	△	○	△	×	×

[0116] [实施例4]

[0117] 实施例4中,作为溅射靶,采用Cr50wt%W50wt%的烧结体。在图15中,作为基材51采用JIS的2种Ti基材,通过溅射法在基材51上形成0.1 μ m的CrW合金低级氧化物所构成的紧贴层52。然后,通过一边微量导入氧气,一边使氮气呈梯度增加,形成0.2 μ m的CrW合金氮化物膜的梯度紧贴层53。然后,形成1.8 μ m的由CrW合金氮化物膜构成的薄膜耐磨耗层54。然后,通过使氮气呈梯度减少,形成0.15 μ m的CrW合金氮化物膜的着色梯度层55,制作成硬质装饰构件50。

[0118] 基于Lab颜色空间表示,实施例4中得到的硬质装饰构件50的外观颜色为L*:83.42、a*:0.1、b*:0.64,与SUS316L基材41的外观色、L*:85.1、a*:0.38、b*:2.34几乎同色。

[0119] 图16是显示在实施例4的硬质装饰构件50中,保持Ar气体量105sccm不变,将导入氮气量变化时的硬度变化与Cr氮化物膜、W氮化物膜的硬度变化进行比较的图。膜硬度随着氮气导入量而增加,并在氮气量50sccm的条件下显示最大硬度。CrW合金氮化物膜与Cr氮化物膜相比显示出明显高的硬度,又,显示出与W氮化物膜相比不逊色的高硬度。

[0120] 图17是示出将改变导入氮气量时的明明亮度变化与Cr氮化物膜、W氮化物膜的明明亮度变化进行比较的图。CrW合金氮化物膜与W氮化物膜相比显示出明显高的明明亮度,又,在高氮气区域,与Cr氮化物膜相比也显示出更高的明明亮度。

[0121] 具有高级感的装饰品需求高明明亮度。因此,从明明亮度的观点来说,可以说Cr的比率为100wt%,氮气量少的区域最优异。但是,如从图17所知,该区域中的Cr氮化物膜的硬度低,不能得到充分的耐损伤性。并可知通过使Cr和W合金化,可得到维持高明明亮度,并具有高硬度的装饰构件。

[0122] 图18是示出将改变导入氮气量时的彩度变化与Cr氮化物膜、W氮化物膜的彩度变

化进行比较的图。CrW合金氮化物膜的彩度显示出了比Cr氮化物膜和W氮化物膜更低的值。可知在白色的情况下,因为彩度(C*)接近于0,所以CrW合金氮化物膜特别是在低氮气区域中显示出更接近白色的颜色。

[0123] 作为实施例4的硬质装饰构件50的紧贴层52,在图16的氮气导入量为0sccm的条件下,通过导入5sccm氧气,形成0.1 μ mCrW低级氧化物膜。通过将CrW低级氧化物膜作为紧贴层52,与CrW合金膜相比能增加与膜的基材的紧贴性,由此提高耐损伤性。作为梯度紧贴层53,一边导入3sccm氧气,一边使图16的氮气导入量从0sccm开始呈梯度增加到显示最大硬度的50sccm,由此形成0.2 μ mCrW合金氮化物膜。作为耐磨耗层54,在显示最大硬度的氮气导入量50sccm的条件下,形成1.8 μ mCrW合金氮化物膜。作为着色梯度层55,通过从图16的显示最大硬度的氮气导入量50sccm呈梯度减少到10sccm,形成0.15 μ mCrW合金氮化物膜。

[0124] 由于实施例4的硬质装饰构件50中的梯度紧贴层53,紧贴层和耐磨耗层之间没有明确的界面,因此,可达到基材和紧贴层的一体化。由于具有梯度紧贴层,充分确保了与紧贴层和耐磨耗层的紧贴性,另外,由于变成了膜应力呈梯度增加的构造,得到了抑制由于应力变形而发生的龟裂、剥离的效果,在提高耐损伤性、耐磨耗性的同时,能使膜硬度高的耐磨耗层增厚形成。由于耐损伤性大致取决于耐磨耗层的硬度、耐磨耗层的膜厚度、与基材的紧贴度的积,因此通过提高与基材的紧贴性,能提高耐损伤性。

[0125] 实施例4的硬质装饰构件50中的着色梯度层55中,通过使氮含量呈梯度减少,如图17、图18所见,以Lab颜色空间表示的L*的上升和C*的下降可呈梯度进行,可将硬质装饰构件50的外观颜色接近作为基材的SUS316L材料。着色梯度层55与耐磨耗层54的紧贴性高。因而,着色梯度层55被赋予了损伤也不显眼这样的效果,且即使产生了损伤,也不易剥离。

[0126] 图19是实施例4的硬质装饰构件50的耐损伤性能测量图。将图7所示的基于专利文献1制成的装饰构件110(最外层为Pt)、本发明所涉及的实施例4的硬质装饰构件50、没有形成硬质膜的SUS316L基材的耐损伤性(均方根粗糙度)的测量结果进行比较并示出。由图19可确认,本发明实施例4的硬质装饰构件50相对于没有形成硬质膜的SUS316L基材及基于专利文献1制成的装饰构件110,具有好得多的耐损伤性能。

[0127] 表3中,显示了Cr和W的合金比率相对应的碳化物膜、氮化物膜、碳氮化物膜的硬度、耐腐蚀性和它们的综合评价。如表3所见,根据合金比率,最大硬度、耐腐蚀性有变化,可以根据合金比率对它们自由地进行调整。Cr比率变高时,明明亮度增加,与基材的紧贴性也提高,可形成厚膜,对耐损伤性有利,但在Cr的比率为100wt%的情况下,膜硬度低,不能获得高耐损伤性能。又,在W比率高的情况下膜硬度变高,对耐损伤性有利,但明明亮度低,又,耐次氯酸性差,因此不能适用于装饰构件。并且,在W的比率为100wt%的情况下,膜应力高,因此与基材的紧贴性差,不能形成厚膜。通过使Cr和W合金化,能弥补膜硬度、明明亮度、耐腐蚀性、紧贴性等各自的缺点。为了得到良好平衡色感、耐损伤性、耐腐蚀性的硬质装饰构件,Cr比率希望为20wt%,更希望为30wt%以上。

[0128] [表3]

[0129] 表3

[0130]

W 比率 (wt%)	Cr 比率 (wt%)	碳化膜	氮化膜	碳氮 化膜 (50:50)	耐腐蚀性			耐次氯酸性			综合评价
		最大 硬度	最大 硬度	最大 硬度	CASS 48h	人工汗 48h	碱	1%	3%	6%	
0	100	1746	2143	2189	○	○	○	○	○	○	×
50	50	2544	2532	2601	○	○	○	○	○	○	○
70	30	2777	2727	2698	○	○	○	○	○	○	○
80	20	2989	2777	2814	○	○	○	○	○	△	△
100	0	3174	2863		○	○	△	○	△	×	×

[0131] [实施例5]

[0132] 实施例5中,在图20中,作为溅射靶,采用Cr40wt%Ti60wt%的烧结体。作为基材61采用JIS的2种Ti基材,在基材61上通过溅射法形成0.1 μ m的CrTi合金低级氧化物所构成的紧贴层62。然后,通过一边微量导入氧气,一边使甲烷气体呈梯度增加,形成0.2 μ m的CrTi合金碳化物膜的梯度紧贴层63。然后,形成1.7 μ m的由CrTi合金碳化物膜构成的薄膜耐磨耗层64。然后,通过使甲烷气体呈梯度减少,形成0.1 μ m的CrTi合金碳化物膜的着色梯度层65,制作成硬质装饰构件60。

[0133] 实施例5中得到的硬质装饰构件60的基于Lab颜色空间表示的外观颜色为L*:82.34、a*:0.97、b*:0.77,与SUS316L基材41的外观色、L*:85.1、a*:0.38、b*:2.34几乎同色。

[0134] 图21是显示在实施例5的硬质装饰构件60中,保持Ar气体量105sccm不变,将导入甲烷气体量变化时的硬度变化与Cr碳化物膜、Ti碳化物膜的硬度变化进行比较的图。硬度变化具有硬度波峰,Ti碳化物膜的硬度变化在甲烷气体量25sccm的条件下显示最大硬度。CrTi合金碳化物膜与Cr碳化物膜相比在高甲烷气体区域显示出明显高的硬度。

[0135] 图22是示出将改变导入甲烷气体量时的明明亮度变化与Cr碳化物膜、Ti碳化物膜的明明亮度变化进行比较的图。CrTi合金碳化物膜的明明亮度显示为Cr碳化物膜的明明亮度与Ti碳化物膜的明明亮度的大致中间值,与Ti碳化物膜相比明显高。

[0136] 具有高级感的装饰品需求高明明亮度。因此,从明明亮度的观点来说,可以说Cr的比率为100wt%,甲烷气体量少的区域最优异。但是,如从图21所知,该区域中的Cr碳化物膜的硬度低,不能得到充分的耐损伤性。并可知通过使Cr和Ti合金化,可得到维持高明明亮度,并具有高硬度的装饰构件。

[0137] 图23是示出将改变导入氮气量时的彩度变化与Cr碳化物膜、Ti碳化物膜的彩度变化进行比较的图。CrTi合金碳化物膜的彩度显示为Cr碳化物膜的彩度与Ti碳化物膜的彩度的大致中间值,并在甲烷气体为10sccm的条件下显示最低的值。可知在白色的情况下,因为彩度(C*)接近于0,所以CrTi合金碳化物膜特别是在低氮气区域中显示出更接近白色的颜色。

[0138] 作为实施例5的硬质装饰构件60的紧贴层62,在图21的甲烷气体导入量为0sccm的条件下,通过导入5sccm氧气,形成0.1 μ m的CrTi低级氧化物膜。通过将CrTi低级氧化物膜作为紧贴层62,与CrTi合金膜相比能增加与基材的紧贴性,由此提高耐损伤性。作为梯度紧贴层63,一边导入3sccm氧气,一边使图21的甲烷气体导入量从0sccm开始呈梯度增加到显示最大硬度的25sccm,由此形成0.2 μ m的CrTi合金碳化物膜。作为耐磨耗层64,在显示最大硬

度的甲烷气体导入量25sccm的条件下,形成1.7 μ m的CrTi合金碳化物膜。作为着色梯度层65,通过从图21的显示最大硬度的甲烷气体导入量25sccm呈梯度减少到0sccm,形成0.1 μ mCrTi的合金碳化物膜。

[0139] 由于实施例5的硬质装饰构件60中的梯度紧贴层63,紧贴层和耐磨耗层之间没有明确的界面,因此,可达到基材和紧贴层的一体化。由于具有梯度紧贴层,充分确保了与紧贴层和耐磨耗层的紧贴性,另外,由于变成了膜应力呈梯度增加的构造,得到了抑制由于应力变形而发生的龟裂、剥离的效果,在提高耐损伤性、耐磨耗性的同时,能使膜硬度高的耐磨耗层增厚形成。由于耐损伤性大致取决于耐磨耗层的硬度、耐磨耗层的膜厚度、与基材的紧贴度的积,因此通过提高与基材的紧贴性,能提高耐损伤性。

[0140] 实施例5的硬质装饰构件60中的着色梯度层65中,通过使碳含量呈梯度减少,如图22、图23所见,以Lab颜色空间表示的L*的上升和C*的下降可呈梯度进行,可将硬质装饰构件60的外观颜色接近作为基材的SUS316L材料。着色梯度层65与耐磨耗层64的紧贴性高。因而,着色梯度层65被赋予了损伤也不显眼这样的效果,且即使产生了损伤,也不易剥离。

[0141] 图24是实施例5的硬质装饰构件60的耐损伤性能测量图。将图7所示的基于专利文献1制成的装饰构件110(最外层为Pt)、本发明所涉及的实施例5的硬质装饰构件60、没有形成硬质膜的SUS316L基材的耐损伤性(均方根粗糙度)的测量结果进行比较并示出。由图24可确认,本发明实施例5的硬质装饰构件60相对于没有形成硬质膜的SUS316L基材及基于专利文献1制成的装饰构件110,具有好得多的耐损伤性能。

[0142] 表4中,显示了Cr和Ti的合金比率相对应的碳化物膜、耐腐蚀性和它们的综合评价。Ti或Hf、Zr这样的4A族形成氮化物膜的话呈金色,所以在使4A族合金化的情况下,限定为碳化物膜。如表4所见,根据合金比率,最大硬度、耐腐蚀性有变化,可以根据合金比率对它们自由地进行调整。Cr比率变高时,明明亮度增加。使Cr比率升高的话,与基材的紧贴性也提高,可形成厚膜,对耐损伤性有利,但在Cr的比率为100wt%的情况下,膜硬度低,不能获得高耐损伤性能。又,在Ti比率高的情况下膜硬度高,对耐损伤性有利,但明明亮度低,又,在Ti的比率为100wt%的情况下,膜应力高,因此与基材的紧贴性差,不能形成厚膜。通过使Cr和Ti合金化,能弥补膜硬度、明明亮度、耐腐蚀性、紧贴性等各自的缺点。为了得到良好平衡色感、耐损伤性、耐腐蚀性的硬质装饰构件,Cr比率希望为20wt%。

[0143] [表4]

[0144] 表4

[0145]

Ti 比率 (wt%)	Cr 比率 (wt%)	碳化膜 最大 硬度	耐腐蚀性			耐次氯酸性			综合评价
			CASS 48h	人工汗 48h	碱	1%	3%	6%	
0	100	1746	○	○	○	○	○	○	×
60	40	2199	○	○	○	○	○	○	○
80	20	2544	○	○	○	○	○	○	○
100	0	2612	○	○	△	○	○	○	×

[0146] 产业上的可用性

[0147] 根据本发明,由于提供抑制由损伤和磨耗等引起的外观品质低下且具有高级感色调的硬质装饰构件,并且能自由控制膜硬度、耐腐蚀性能、耐磨耗性能、色调、耐腐蚀性能,因此在产业上的可用性高。

- [0148] 符号说明
- [0149] 10 本发明的实施方式的硬质装饰构件
- [0150] 11 基材
- [0151] 12 耐磨耗层
- [0152] 110 现有例(基于专利文献1制作)的装饰构件
- [0153] 111 基材
- [0154] 112 紧贴层
- [0155] 113 耐磨耗层
- [0156] 114 Pt层
- [0157] 20 实施例1的硬质装饰构件
- [0158] 21 SUS316L基材
- [0159] 22 CrMo合金耐磨耗层
- [0160] 30 实施例2的硬质装饰构件
- [0161] 31 SUS316L基材
- [0162] 32 CrMo合金低级氧化物紧贴层
- [0163] 33 CrMo合金碳氧化物膜梯度紧贴层
- [0164] 34 CrMo合金碳化物膜耐磨耗层
- [0165] 35 CrMo合金碳化物膜着色梯度层
- [0166] 40 实施例3的硬质装饰构件
- [0167] 41 SUS316L基材
- [0168] 42 CrNb合金低级氧化物膜紧贴层
- [0169] 43 CrNb合金氮氧化物膜梯度紧贴层
- [0170] 44 CrNb合金氮化物膜耐磨耗层
- [0171] 45 CrNb合金氮化物膜着色梯度层
- [0172] 50 实施例4的硬质装饰构件
- [0173] 51 Ti基材
- [0174] 52 CrW合金低级氧化物膜紧贴层
- [0175] 53 CrW合金氮氧化物膜梯度紧贴层
- [0176] 54 CrW合金氮化物膜耐磨耗层
- [0177] 55 CrW合金氮化物膜着色梯度层
- [0178] 60 实施例5的硬质装饰构件
- [0179] 61 Ti基材
- [0180] 62 CrTi合金低级氧化物膜紧贴层
- [0181] 63 CrTi合金氮化物膜梯度紧贴层
- [0182] 64 CrTi合金碳化物膜耐磨耗层
- [0183] 65 CrTi合金碳化物膜着色梯度层。

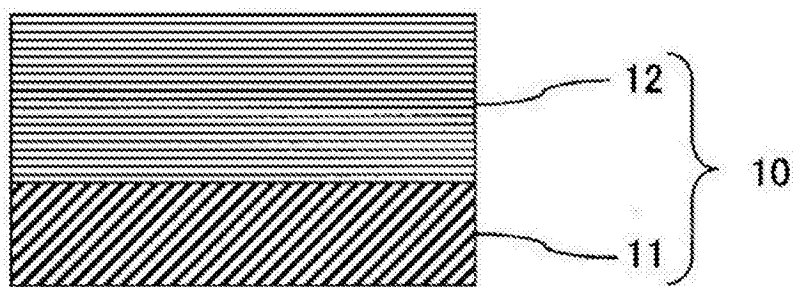


图1

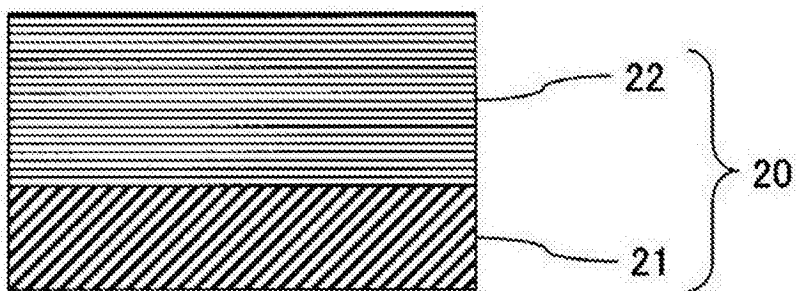


图2

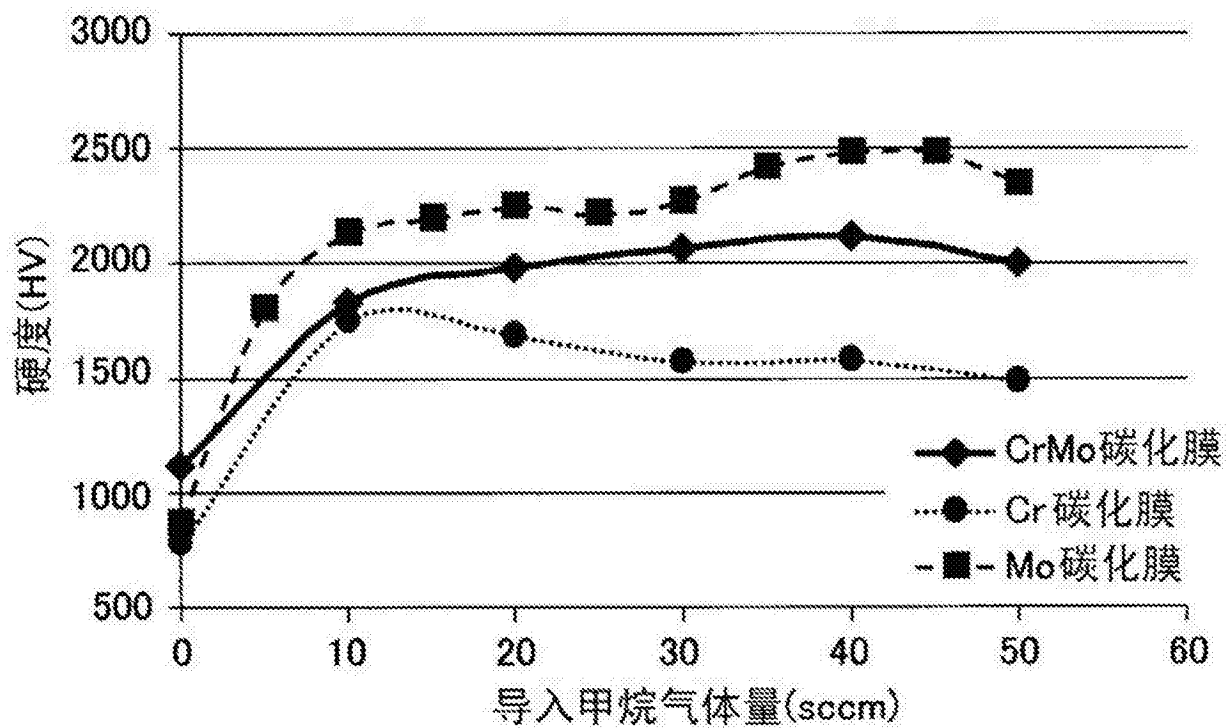


图3

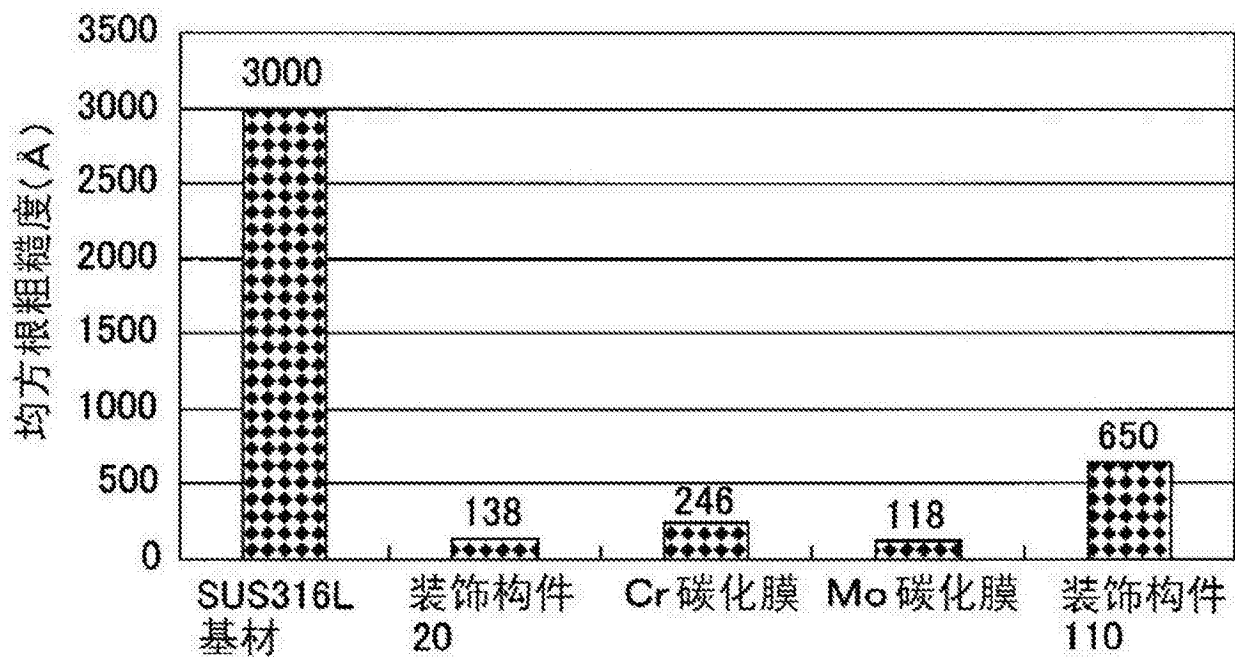


图4

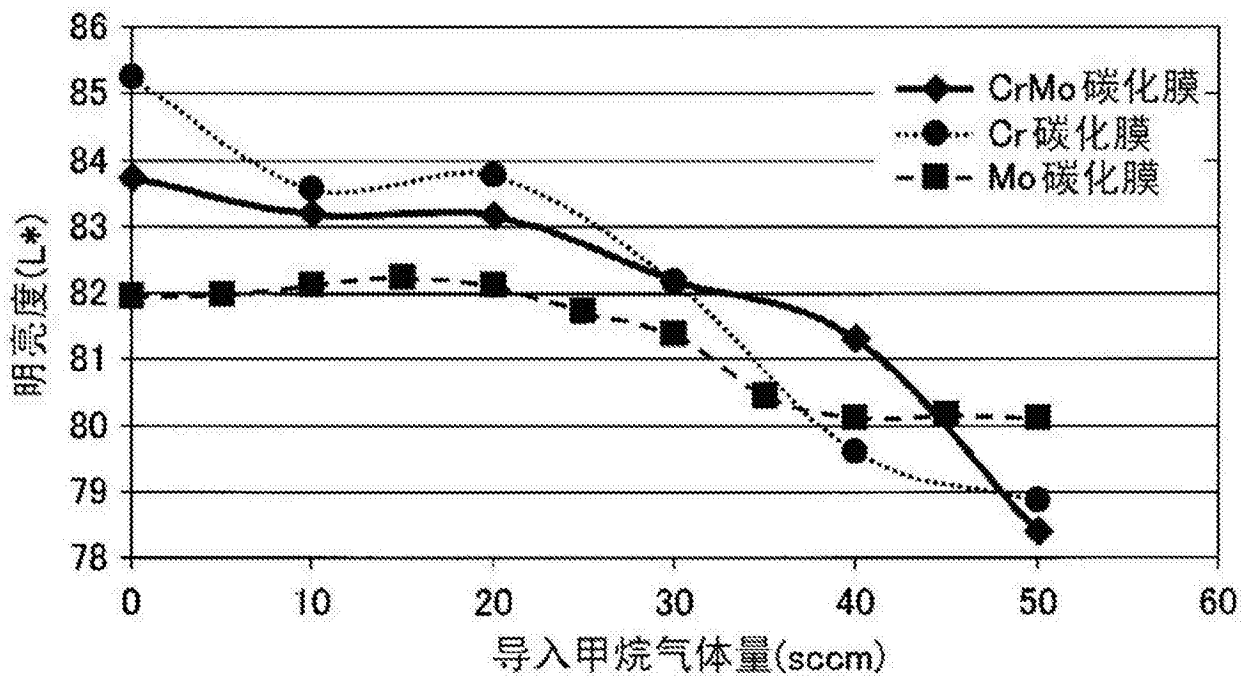


图5

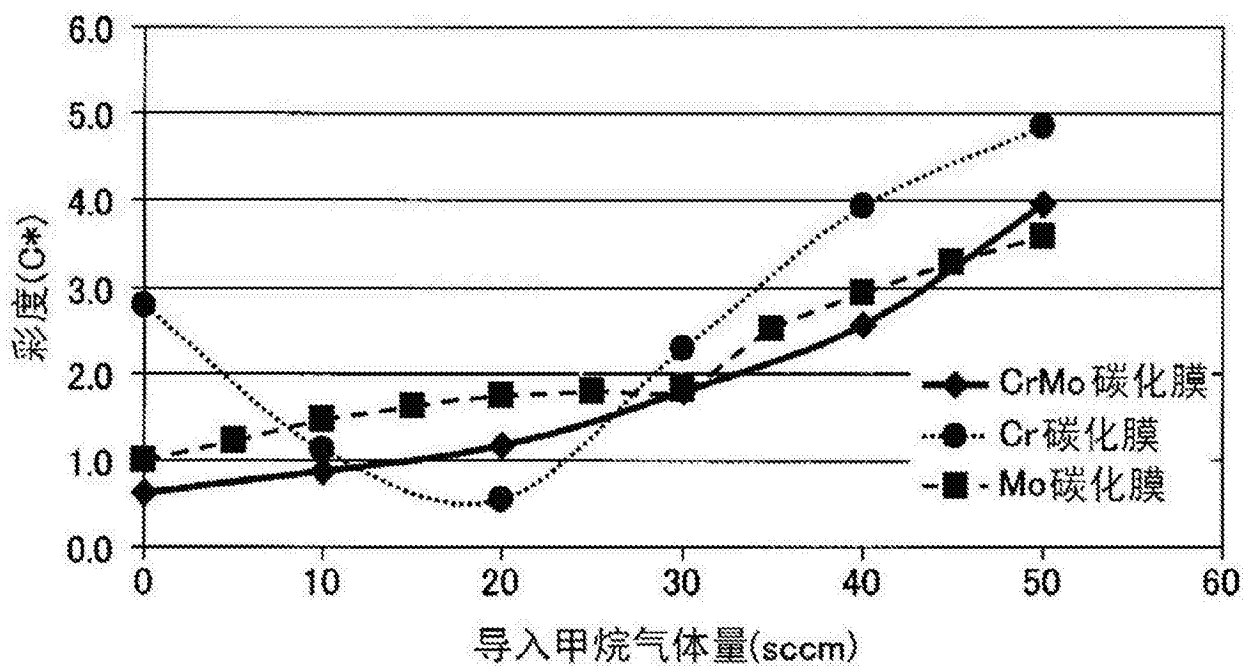


图6

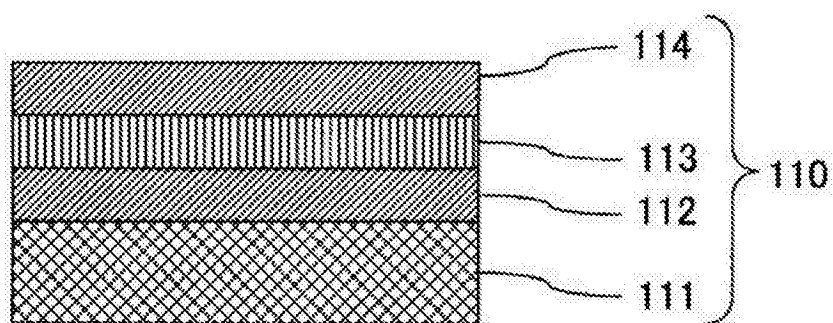


图7

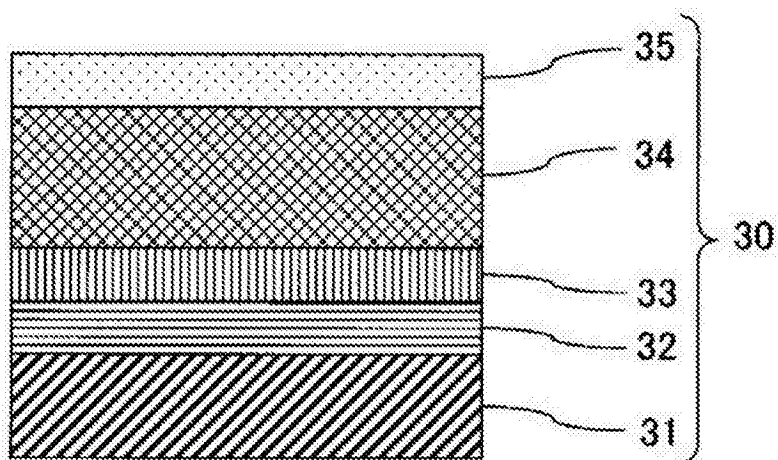


图8

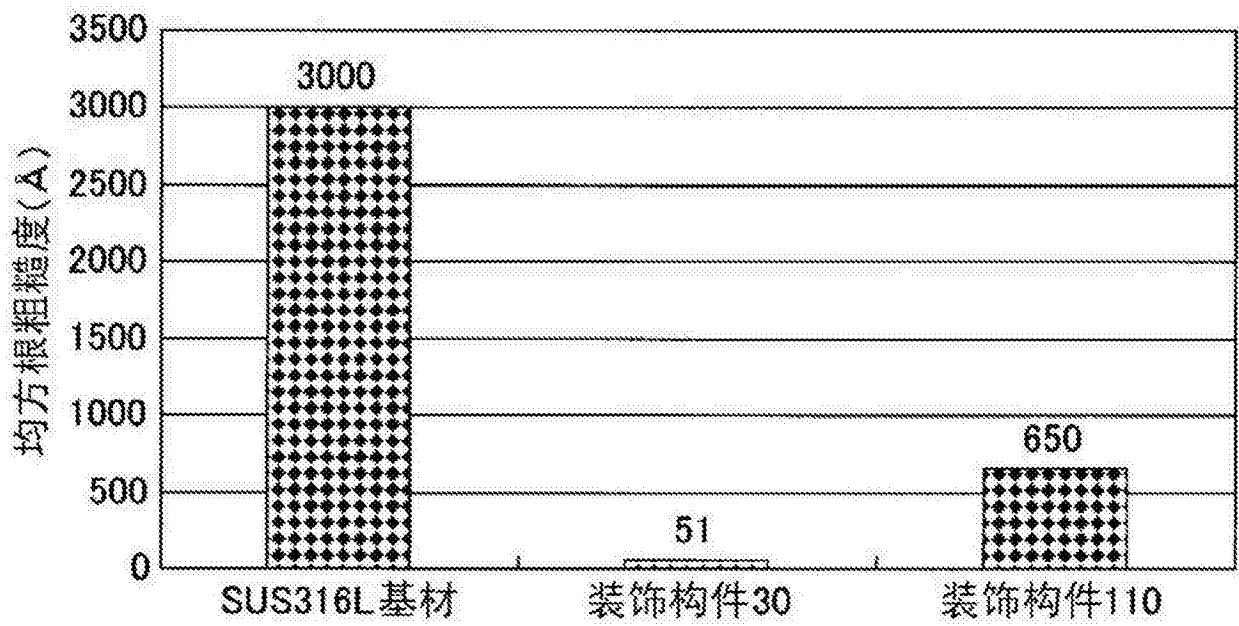


图9

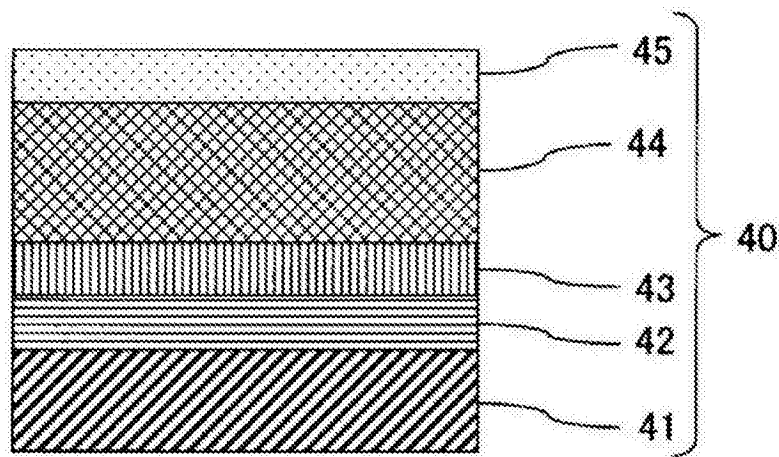


图10

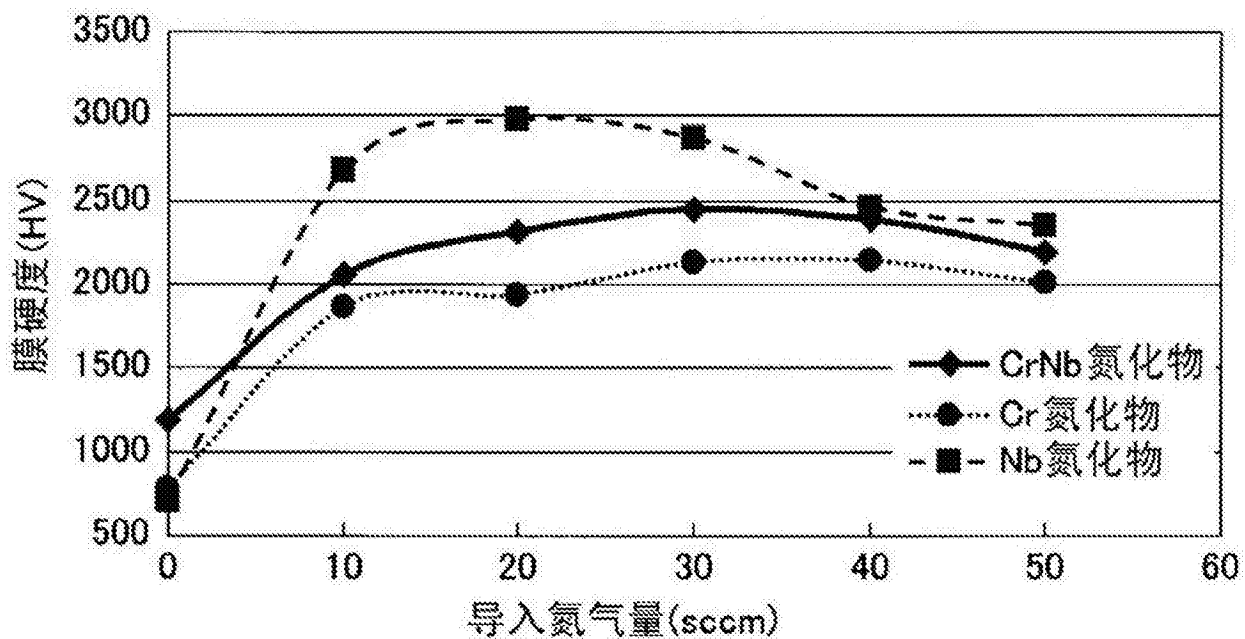


图11

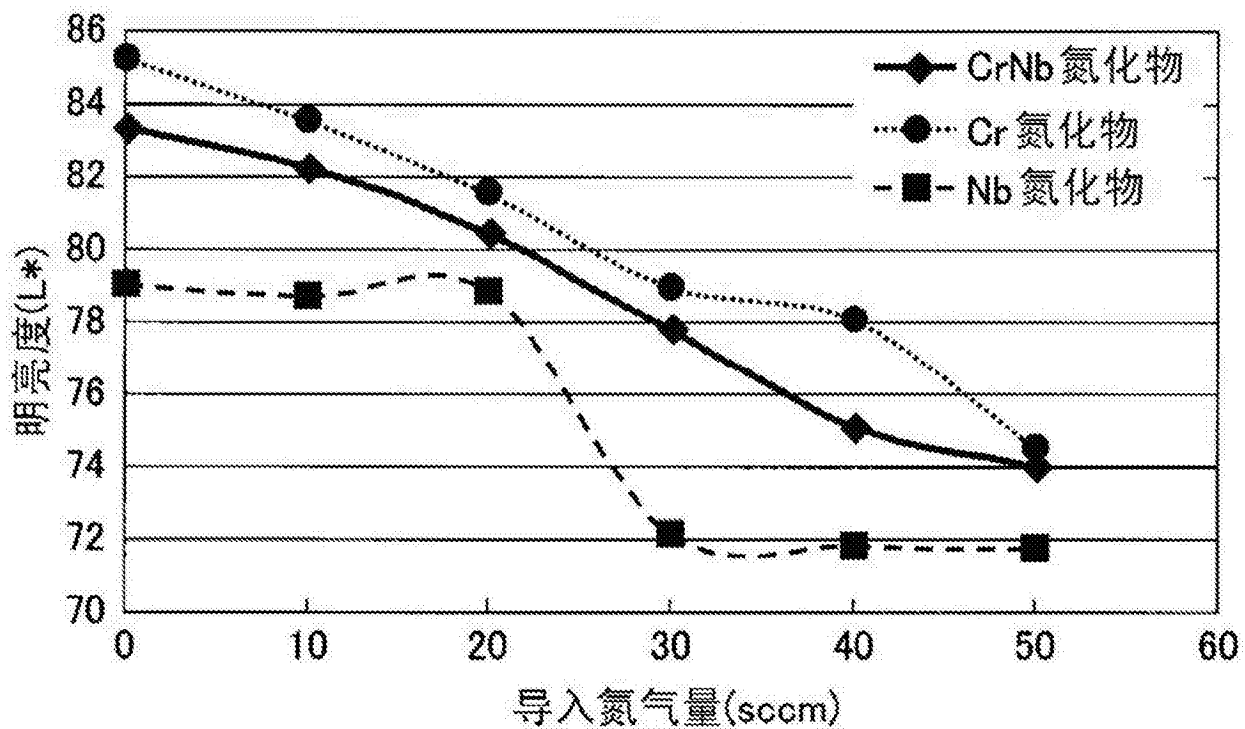


图12

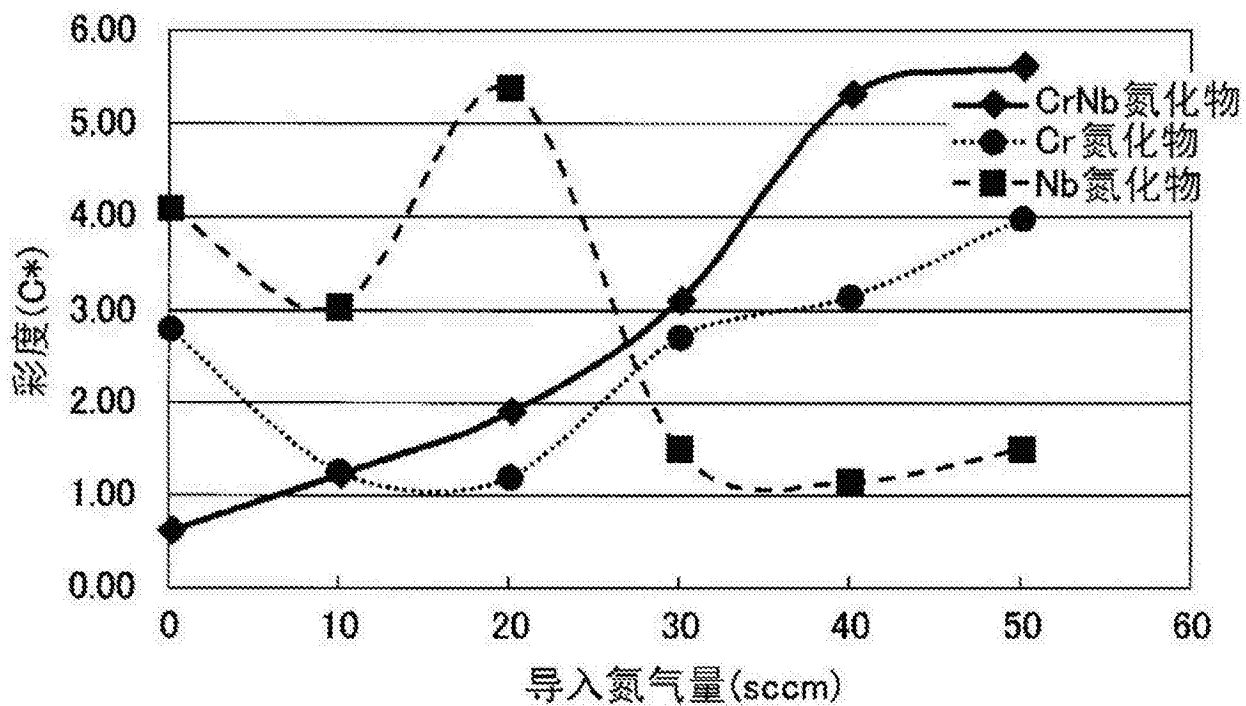


图13

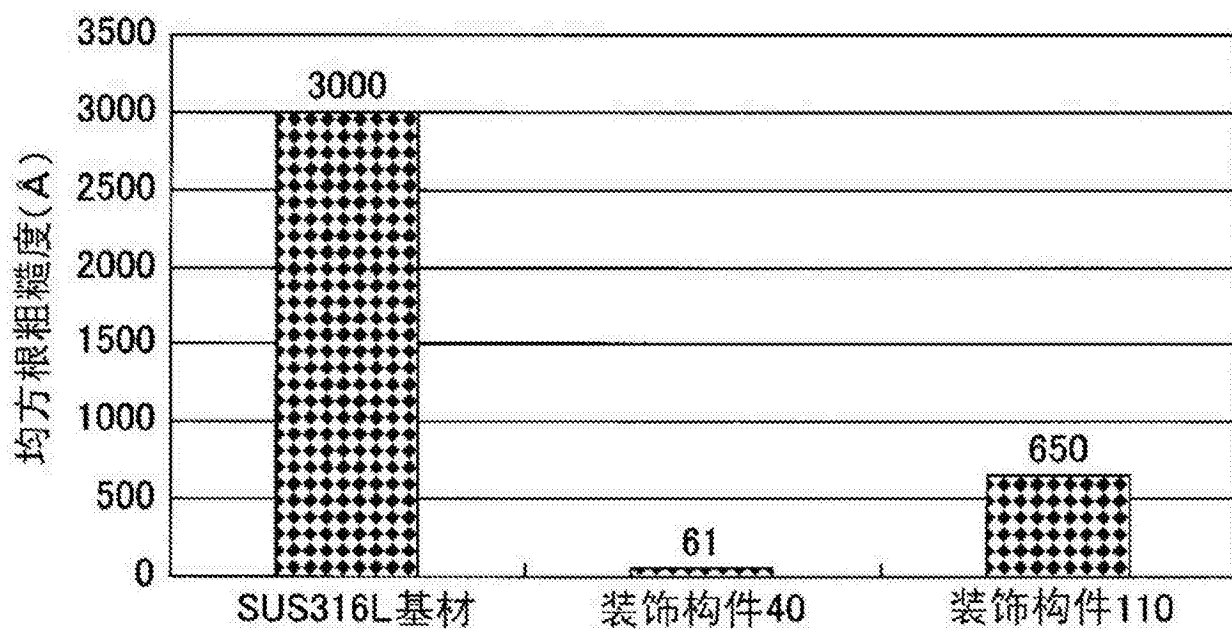


图14

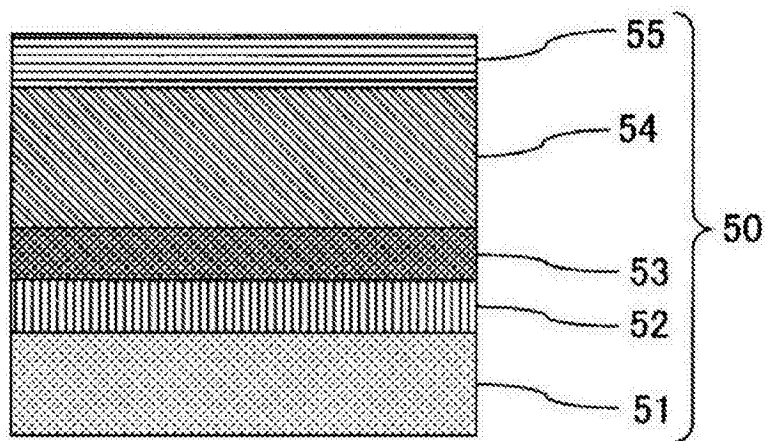


图15

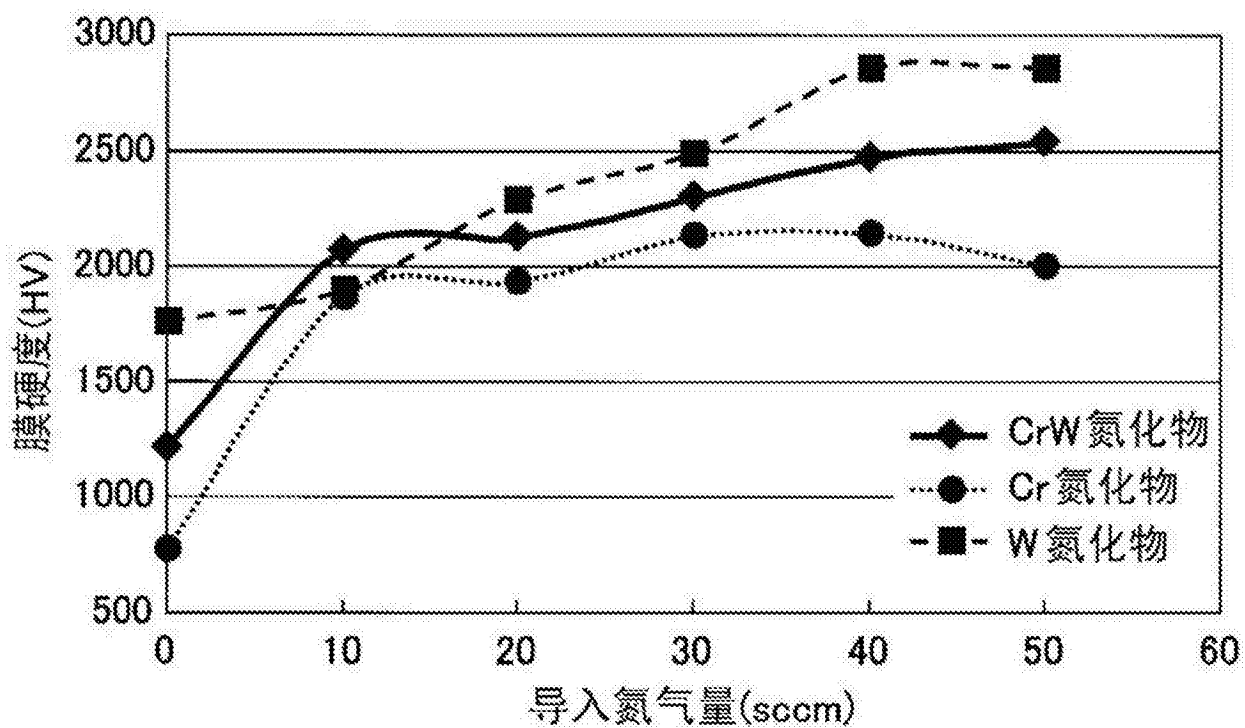


图16

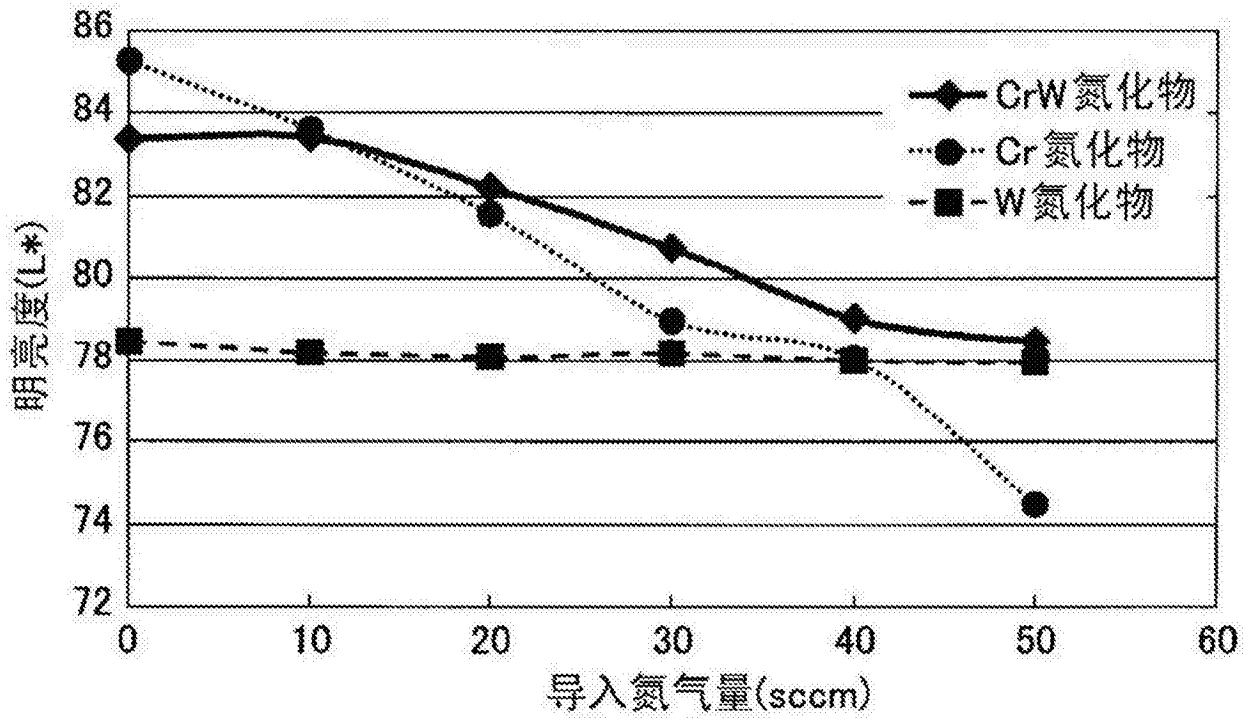


图17

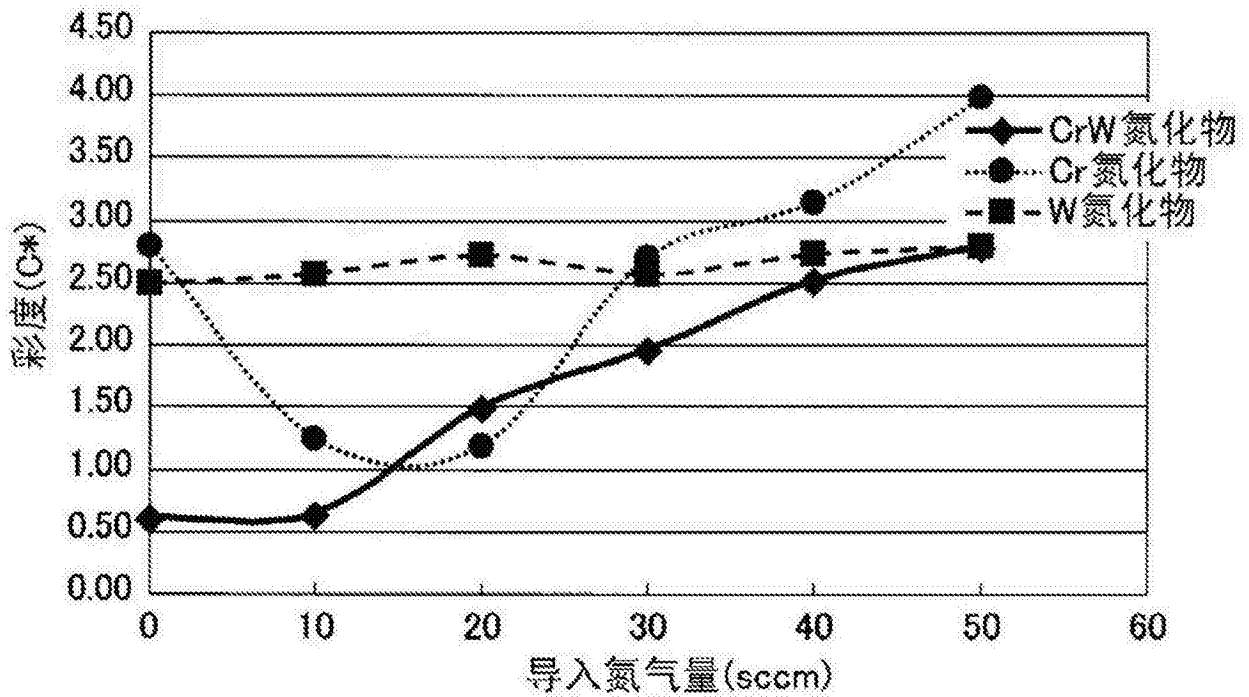


图18

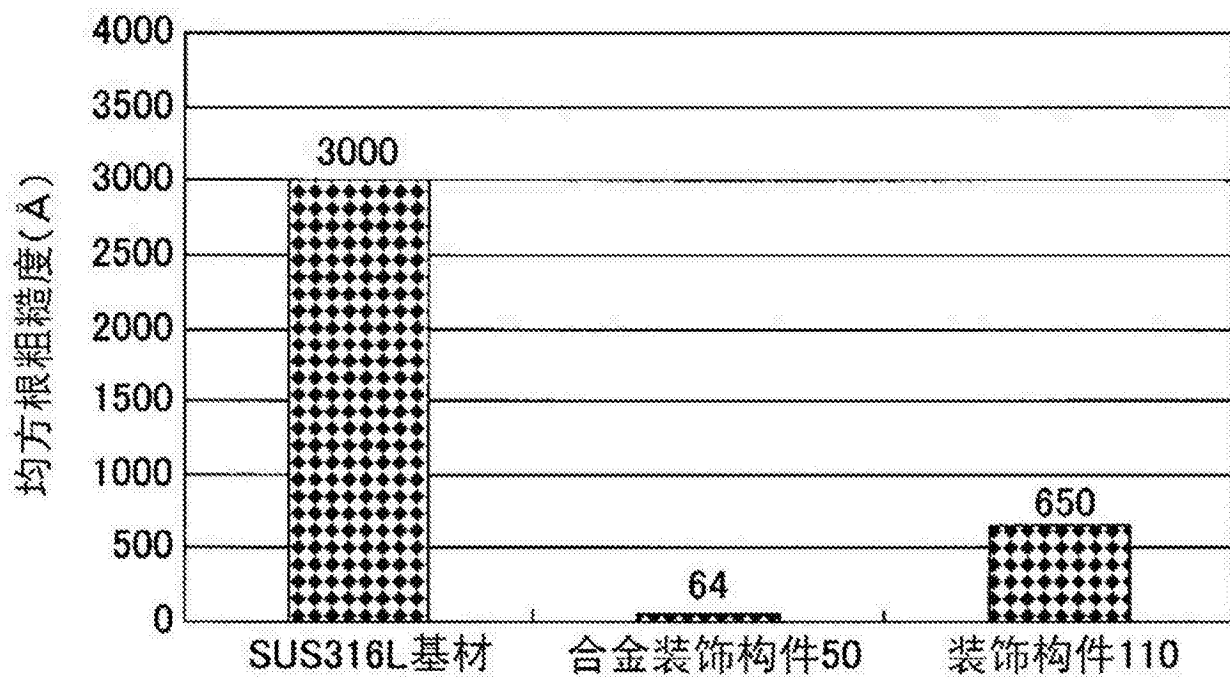


图19

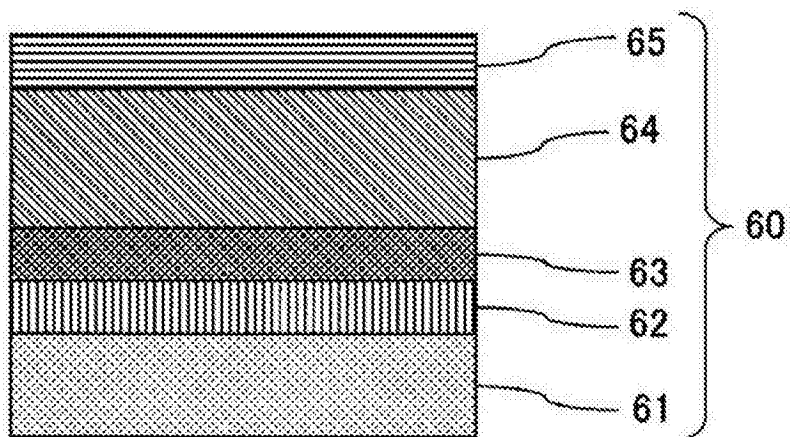


图20

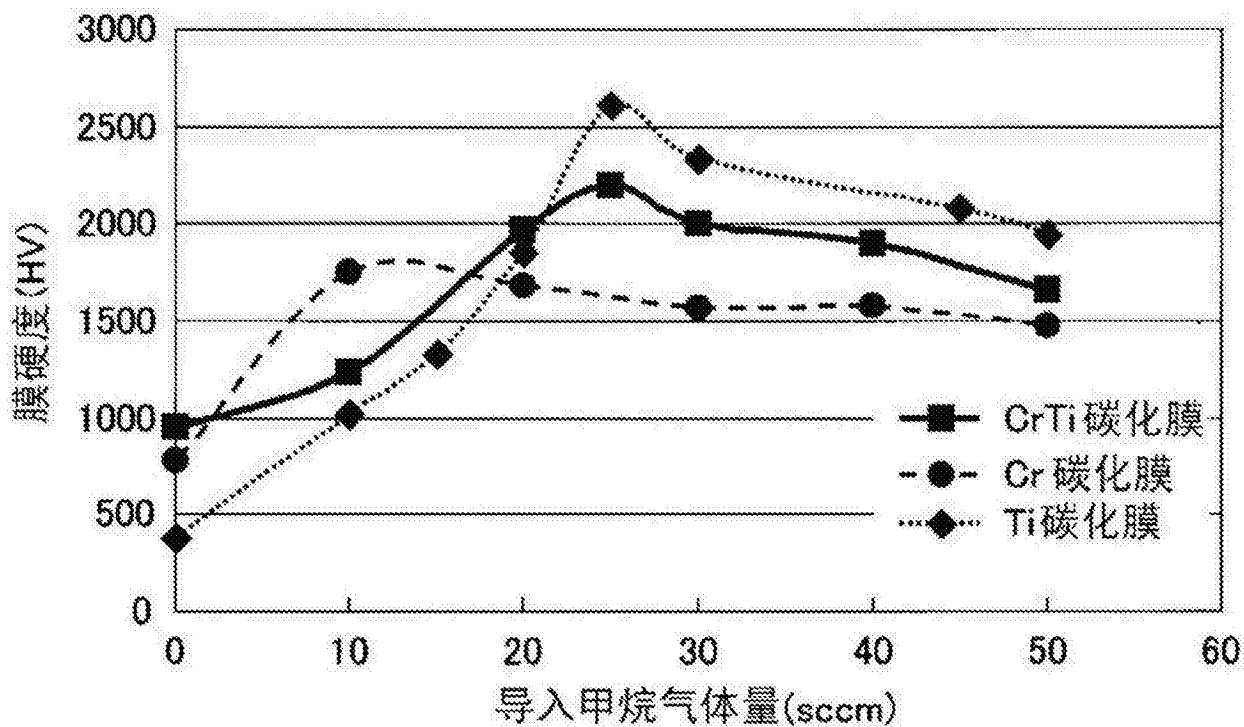


图21

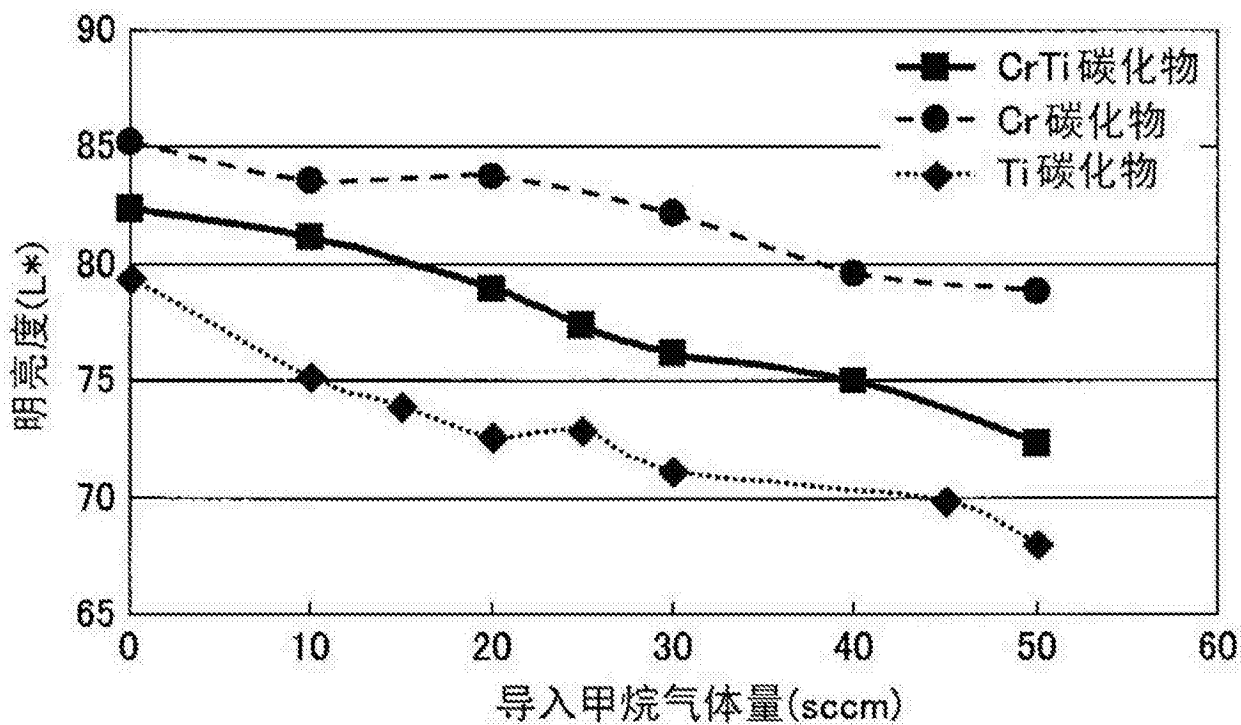


图22

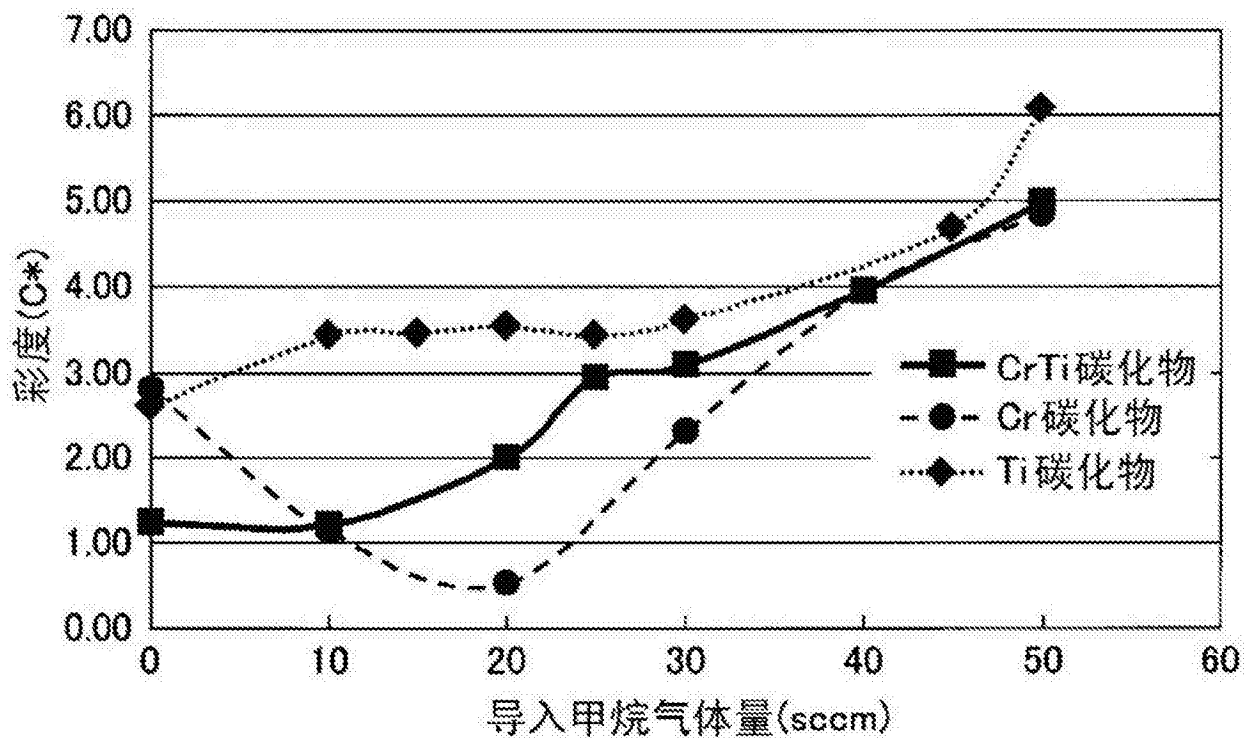


图23

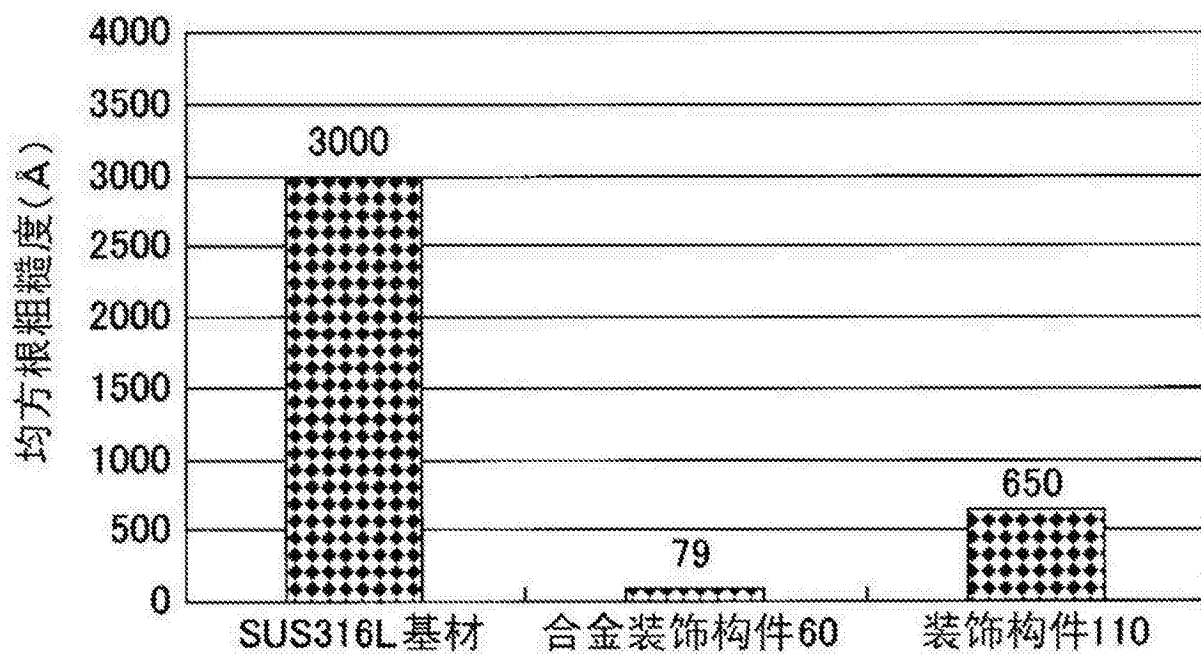


图24