

肆、聲明事項：

☐ 本案係符合專利法第二十條第一項 ☐ 第一款但書或 ☐ 第二款但書規定之期間，其日期為： 年 月 日。

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 ☒ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本國 2000 年 6 月 27 日 特願 2000-192077（主張優先權）

2.

3.

4.

5.

☐ 主張國內優先權（專利法第二十五條之一）：

【格式請依：申請日；申請案號數 順序註記】

1.

2.

☐ 主張專利法第二十六條微生物：

☐ 國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

玖、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關具有白色覆膜之裝飾品及其製造方法，詳言之，特別是在由耐蝕性不佳的金屬或其合金而成的裝飾品表面，具有廉價而長期耐蝕性優異的白色色調之不銹鋼覆膜的低價格品之裝飾品，及其製造方法。

【先前技術】

在來，裝飾品的錶、項鍊、垂飾、飾針等係因加工性、材料價格等之關係，多使用銅合金。

然而，以此銅合金作為素材所調製的裝飾品，由於耐蝕性不佳之關係，現狀而言，係依濕式電鍍法在此基材表面施予電鍍覆膜。此電鍍覆膜，通常係由作為底子電鍍覆膜的依濕式電鍍法所形成的鎳電鍍覆膜、及在其覆膜表面依濕式電鍍法所形成的最外層電鍍覆膜而成。此最外層電鍍覆膜，係如欲將最外層作成金色的情形，在鎳電鍍覆膜表面依濕式電鍍法形成金電鍍覆膜，又如欲將最外層作成白色的情形，則在鎳電鍍覆膜表面依濕式電鍍法形成鈀(palladium)電鍍覆膜、鈀合金電鍍覆膜或銩(phodium)電鍍覆膜。又，此等電鍍覆膜之厚度一般形成為 1 至 5 μ m 之範圍。

然而，於如上述的裝飾品中，由於為獲得耐蝕性，將含有高價貴金屬的電鍍覆膜形成為最外層電鍍覆膜之故，有裝飾品之價格會高漲的成本面的問題。因而，在低價格品之裝飾品中，最外層電鍍覆膜逐漸放薄，以致在長期間

的耐蝕性成問題。並且，當製造低價格品之裝飾品之際，為能製得最外層穩定而薄的電鍍覆膜，貴金屬電鍍浴之維持管理，在作業上成為大問題。再者，為能製得安定的色調之最外層電鍍覆膜，操作員之熟練度也成為問題。又，至今尚未能製得具有不銹鋼特有之白色色調之最外層電鍍膜的廉價的裝飾品。

因而，業界希望能開發出一種金屬(含合金)特別是由耐蝕性不佳的金屬而成的裝飾品表面具有廉價而長期耐蝕性優異的白色色調之不銹鋼覆膜的低價格之裝飾品以及其製造方法。

【發明內容】

本發明係為解決如上述的以往技術有關的問題者，而以提供於金屬(含合金)特別是由耐蝕性不佳的金屬而成的裝飾品表面具有廉價而長期耐蝕性優異的白色色調之不銹鋼覆膜的低價格品之裝飾品及其製造方法為目的。

具有有關本發明的第 1 之白色覆膜的裝飾品之特徵為係由：

由金屬而成的裝飾品用基材、及

依乾式電鍍法經形成於該基材表面之至少一部分的白色色調之不銹鋼覆膜、
所構成而成者。

前述裝飾品用基材，通常係由碳化鎢或碳化鈮而成。

又，具有有關本發明的第 2 之白色覆膜的裝飾品之特徵為係由：

由非鐵金屬而成的裝飾品用基材、及
經形成於該基材之表面的底子電鍍覆膜、及
依乾式電鍍法經形成於該底子電鍍覆膜表面之至少一
部分的白色色調之不銹鋼覆膜、
所構成而成者。

前述裝飾用品基材，通常係由銅、銅合金、鋁、鋁合
金、鋅、鋅合金、鎂以及鎂合金而成的群中所選出的至少
1 種非鐵金屬而成。

具有有關本發明的第 1 及第 2 白色覆膜的裝飾品中，
可依乾式電鍍法於前述不銹鋼覆膜表面形成有厚度 0.04
至 0.3 μm 之白色色調之貴金屬覆膜。

前述底子電鍍覆膜可作為依濕式電鍍法所形成的至
少 1 層之電鍍覆膜、與依乾式電鍍法所形成的至少 1 層之
電鍍覆膜的多層構造。

前述底子電鍍覆膜，較佳為依濕式電鍍法所形成的由
金、銅、鎳、鉻、錫、鈮、鎳-磷合金、鎳-磷合金以外之
鎳合金、銅-錫-鈮合金、銅-錫-鈮合金以外之銅合金、銅-
錫-鈮合金以外之錫合金、以及銅-錫-鈮合金以外之鈮合金
而成的群中所選出的至少 1 種之金屬而成的覆膜。作為前
述底子電鍍覆膜的鎳-磷合金電鍍覆膜，較佳為經實施時效
硬化(age hardening)處理的硬質覆膜。

又，由防止鎳過敏的觀點而言，較佳為無鎳之底子電
鍍覆膜。如此的底子電鍍覆膜而言，較佳為依濕式電鍍法
所形成的由金、銅、鉻、錫、鈮、銅-錫-鈮合金、銅-錫-

鈮合金以外之銅合金、銅-錫-鈮合金以外之錫合金、以及銅-錫-鈮合金以外之鈮合金而成的群中所選出的至少 1 種不含鎳的金屬而成的覆膜。

作為前述底子電鍍覆膜，較佳為依乾式電鍍法所形成的由碳化鈦、碳化鋇或碳化鉭而成的覆膜。

前述底子電鍍覆膜全體之厚度，通常為在 0.2 至 30 μ m 之範圍內。

具有有關本發明的第 1 及第 2 白色覆膜的裝飾品中，前述白色色調之不銹鋼覆膜，較佳為由沃斯田鐵(austenite)系不銹鋼，其中尤佳為具有碳 0.01 至 0.12 容量%、矽 0.1 至 1.0 容量%、錳 1.0 至 2.5 容量%、鎳 8 至 22 容量%、鉻 15 至 26 容量%之組成的沃斯田鐵系不銹鋼而成者。

又，由防止鎳過敏的觀點而言，較佳為無鎳之白色色調之不銹鋼覆膜。如此的白色色調之不銹鋼覆膜而言，較佳為無鎳之肥粒鐵系(ferrite)系不銹鋼，其中尤佳為具有碳 0.01 至 0.12 容量%、矽 0.1 至 1.0 容量%、錳 1.0 至 2.5 容量%、鉻 14 至 20 容量%、鉬 0.4 至 2.5 容量%之組成的不含鎳的肥粒鐵系不銹鋼而成的覆膜。

前述白色色調之不銹鋼覆膜，係依屬於乾式電鍍法的濺鍍(sputtering)法、電弧法(arc process)或離子電鍍(ion-plating)法所形成者。

具有有關本發明的第 1 或第 2 白色覆膜的裝飾品中，於前述基材表面或底子電鍍覆膜表面，除依乾式電鍍法所形成的白色色調之不銹鋼覆膜之外，尚可依乾式電鍍法形

成有與該不銹鋼覆膜色調不同的至少 1 層電鍍覆膜。

與前述不銹鋼覆膜不同的電鍍覆膜，較佳為由金、金合金、氮化鈦或氮化鋯而成的至少 1 種覆膜。

具有有關本發明的白色覆膜的裝飾品之第 1 製造方法之特徵為包括：

依金屬(含合金)之機械加工形成裝飾品用基材的步驟，及

將該基材表面洗淨、脫脂的步驟，及

將該基材安裝於由濺鍍裝置、雷弧裝置以及離子電鍍裝置中所選出的至少 1 種乾式電鍍裝置內，並在氬氣氛中進行該基材表面之轟擊清淨(bombardment cleaning)的步驟，及

依乾式電鍍法於該基材表面形成白色色調之不銹鋼覆膜的步驟。

前述裝置用基材之形成所用的金屬，通常係碳化鎢或碳化鉭(tantalum carbide)。

又，具有有關本發明的白色覆膜的裝飾品之第 2 製造方法之特徵為包括：

依非鐵金屬(含合金)之機械加工形成裝飾品用基材的步驟，及

將該基材表面洗淨、脫脂的步驟，及

依濕式電鍍法或乾式電鍍法於該基材之表面形成底子電鍍覆膜的步驟，及

將具有該底子電鍍的基材安裝於從濺鍍裝置、電弧裝

置以及離子電鍍裝置中所選出的至少 1 種乾式電鍍裝置內，並在氫氣氛中進行該基材表面所形成的底子電鍍覆膜表面之轟擊清洗的步驟，及

依乾式電鍍法於前述底子電鍍表面形成白色色調之不銹鋼覆膜的步驟。

前述裝飾品用基材之形成所用的非鐵金屬，通常係從銅、銅合金、鋁、鋁合金、鋅、鋅合金、鎂以及鎂合金而成的群中所選出的至少 1 種非鐵金屬。

具有有關本發明的白色覆膜的裝飾品之第 1 及第 2 製造方法中，可於前述之白色色調之不銹鋼覆膜之形成步驟之後，再採用依乾式電鍍法於該不銹鋼覆膜表面形成厚度 0.04 至 0.3 μm 之白色色調之貴金屬覆膜的步驟。

前述底子電鍍覆膜，可為由依濕式電鍍法於前述基材表面所形成的至少 1 層之電鍍覆膜、及依乾式電鍍法於該電鍍覆膜表面所形成的至少 1 層之電鍍覆膜而成的多層構造之覆膜。

前述底子電鍍覆膜，較佳為依濕式電鍍法形成由金、銅、鎳、鉻、錫、鈮、鎳-磷合金、鎳-磷合金以外之鎳合金、銅-錫-鈮合金、銅-錫-鈮合金以外之銅合金、銅-錫-鈮合金以外之錫合金、以及銅-錫-鈮合金以外之鈮合金而成的群中所選出的至少 1 種金屬而成的覆膜。

如前述底子覆膜為鎳-磷合金電鍍覆膜的情形，較佳為對此鎳-磷合金覆膜施予 200 至 450 $^{\circ}\text{C}$ 下 20 至 60 分鐘之時效硬化處理，以使鎳-磷合金電鍍覆膜硬質化。

又，由防止鎳過敏的觀點而言，作為前述底子電鍍覆膜，較佳為依濕式電鍍法形成由金、銅、鉻、錫、鈮、銅-錫-鈮合金、銅-錫-鈮合金以外之銅合金、銅-錫-鈮合金以外之錫合金、以及銅-錫-鈮合金以外之鈮合金而成的群中所選出的至少 1 種不含鎳的金屬而成的覆膜。

作為前述底子電鍍覆膜，較佳為依乾式電鍍法形成碳化鈦、碳化鋯或碳化鈮而成的覆膜。

前述底子電鍍覆膜全體之厚度，通常係在 0.2 至 30 μm 之範圍。

具有有關本發明的白色覆膜的裝飾品之第 1 及第 2 製造方法中，作為前述白色色調之不銹鋼覆膜，較佳為依濺鍍法、電弧法或離子電鍍法形成由沃斯田鐵系不銹鋼，其中尤佳為具有碳 0.01 至 0.12 容量%、矽 0.1 至 1.0 容量%、錳 1.2 至 2.5 容量%、鎳 8 至 22 容量%、鉻 15 至 26 重量%之組成的沃斯田鐵系不銹鋼而成的覆膜。

又，由防止鎳過敏的觀點而言，較佳為無鎳之白色色調之不銹鋼覆膜。作為如此的白色色調之不銹鋼覆膜，較佳為依濺鍍法、電弧法或離子電鍍法形成由無鎳之肥粒鐵系不銹鋼，其中尤佳為具有碳 0.01 至 0.12 容量%、矽 0.1 至 1.0 容量%、錳 1.0 至 2.5 容量%、鉻 14 至 20 容量%、鉬 0.4 至 2.5 容量%之組成的無鎳肥粒鐵系不銹鋼而成的覆膜。

具有有關本發明的白色覆膜的裝飾品之第 1 或第 2 製造方中，於前述基材表面或底子電鍍覆膜表面形成白色色

調之不銹鋼覆膜之後，於該不銹鋼覆膜表面之一部分施予幕罩(masking)處理以於該不銹鋼覆膜及幕罩表面依乾式電鍍法形成與不銹鋼覆膜之色調不同的電鍍覆膜，然後，由於進行為去除前述幕罩及幕罩上之電鍍覆膜的步驟至少1次，而可製得白色色調之不銹鋼覆膜、及與該不銹鋼覆膜之色調不同的至少1層電鍍覆膜作為最外層電鍍覆膜(精加工電鍍覆膜)。

作為前述不銹鋼覆膜之色調不同的電鍍覆膜，較佳為依由濺鍍法、電弧法及離子電鍍法所選出的至少1種乾式電鍍法形成由金、金合金、氮化鈦、氮化鈦(hafnium)或氮化鋇中所選出的金屬而成的至少1種覆膜。

【實施方式】

以下，就具有有關本發明的白色覆膜的裝飾品及其製造方法，加以具體說明。

具有有關本發明的第1白色覆膜的裝飾品，係由裝飾品用基材、及作為最外層覆膜(精加工覆膜)的白色色調之不銹鋼覆膜所構成者。

又，具有有關本發明的第2白色覆膜的裝飾品，係由裝飾品用基材、及底子電鍍覆膜、及作為最外層覆膜(精加工電鍍覆膜)的白色色調之不銹鋼覆膜所構成者。

具有有關本發明的白色覆膜的裝飾品之第1製造方法，係製造具有上述之有關本發明的第1白色覆膜的裝飾品的方法，而具有有關本發明的白色覆膜的裝飾品之第2製造方法，係製造具有上述之有關本發明的第2白色覆膜

的裝飾品的方法。

本發明中，有最外層覆膜之全面係由不銹鋼覆膜所形成的情形、及於最外層覆膜表面之一部分形成有不銹鋼覆膜，而於其他部分形成有與此不銹鋼覆膜不同色調之電鍍覆膜 1 種或 2 種以上的情形。

裝飾品用基材

於具有有關本發明的第 1 白色覆膜的裝飾品所用的裝飾品用基材，通常係由碳化鎢或碳化鈮所形成的基材。

又，具有有關本發明的第 2 白色覆膜的裝飾品所用的裝飾品用基材，通常係由銅、銅合金、鋁、鋁合金、鋅、鋅合金、鎂以及鎂合金而成的群中所選出的至少 1 種之非鐵金屬所形成的基材。

此等裝飾品用基材，係使用在來周知之機械加工從上述金屬或非鐵金屬調製之。

本發明中的裝飾品(含零件)，可例舉手錶外殼、手錶帶、手錶之平底橈(luge)、手錶之背面蓋、皮帶之皮帶扣、戒指、手鐲、耳飾、垂飾、飾針、袖扣、領帶扣、徽章、紀念章、眼鏡等。

具有有關本發明的第 1 白色覆膜的裝飾品中，於裝飾品用基材表面直接依乾式電鍍法形成有白色色調之不銹鋼覆膜。又，具有有關本發明的第 2 白色覆膜的裝飾品中，於經形成於裝飾品用基材表面的底子電鍍覆膜之表面，依乾式電鍍法形成有白色色調之不銹鋼覆膜。

本發明中，於裝飾品用基材表面形成不銹鋼覆膜或底

子電鍍覆膜之前，較佳為預先使用在來周知之有機溶劑等予以洗淨、脫脂。

底子電鍍覆膜

構成具有有關本發明的第 2 白色覆膜的裝飾品的底子電鍍覆膜，係依濕式電鍍法或乾式電鍍法所形成的電鍍覆膜。又，底子電鍍覆膜可為由依濕式電鍍法所形成的至少 1 層之電鍍覆膜、及依乾式電鍍法所形成的至少 1 層之電鍍覆膜而成的 2 層以上之多層構造者。

可例舉：由依濕式電鍍法所形成的金電鍍覆膜(快速(flash)電鍍)、及依乾式電鍍法所形成的鈦電鍍覆膜而成的 2 層構造之底子電鍍覆膜；

由依濕式電鍍法所形成的銅電鍍覆膜、及依濕式電鍍法所形成的銅-錫電鍍覆膜、及依乾式電鍍法所形成的碳化鈦電鍍覆膜而成的 3 層構造之底子電鍍覆膜；

由鈮電鍍覆膜(快速電鍍)、及依乾式電鍍所形成的鈦電鍍覆膜、及依乾式電鍍所形成的碳化鈦電鍍覆膜而成的 3 層構造之底子電鍍覆膜；

由依濕式電鍍法所形成的銅-錫合金電鍍覆膜、及濕式電鍍法所形成的銅-錫-鋅合金電鍍覆膜、及依濕式電鍍法所形成的金觸擊(strike)電鍍覆膜、及依乾式電鍍法所形成的鈦電鍍覆膜而成的 4 層構造之底子電鍍覆膜；

由依濕式電鍍法所形成的銅-錫合金電鍍覆膜、及依濕式電鍍法所形成的銅-錫-鋅合金電鍍覆膜、及依濕式電鍍法所形成的鈮觸擊電鍍覆膜、及依乾式電鍍法所形成的鈦

電鍍覆膜、及依乾式電鍍法所形成的碳化鈦電鍍覆膜而成的 5 層構造之底子電鍍覆膜等。

又，底子電鍍覆膜，可為於裝飾品用基材表面具有依濕式電鍍法所形成的電鍍覆膜 2 層以上的覆膜。

可例舉：由鎳觸擊電鍍覆膜(快速電鍍)、及鎳電鍍覆膜而成的 2 層構造之底子電鍍覆膜；

由鎳電鍍覆膜、及鎳-磷合金電鍍覆膜而成的 2 層構造之底子電鍍覆膜；

由銅電鍍覆膜、及銅-錫-鈮合金電鍍覆膜而成的 2 層構造之底子電鍍覆膜；

由銅-錫合金電鍍覆膜、及銅-錫-鈮合金電鍍覆膜而成的 2 層構造之底子電鍍覆膜；

由銅-錫合金電鍍覆膜、及銅-錫-鋅合金電鍍覆膜而成的 2 層構造之底子電鍍覆膜；

由銅-錫合金電鍍覆膜、及銅-錫-鈮合金電鍍覆膜、及金電鍍覆膜(快速電鍍)而成的 3 層構造之底子電鍍覆膜；

由銅-錫合金電鍍覆膜、及銅-錫-鋅合金電鍍覆膜、及金觸擊電鍍覆膜而成的 3 層構造之底子電鍍覆膜；

由銅-錫合金電鍍覆膜、及銅-錫-鋅合金電鍍覆膜、及鈮觸擊電鍍覆膜而成的 3 層構造之底子電鍍覆膜；

由鎳電鍍覆膜、及鎳-磷合金電鍍覆膜、及鈮-鎳合金電鍍覆膜而成的 3 層構造之底子電鍍覆膜；

由鎳觸擊電鍍覆膜(快速電鍍)、及鎳電鍍覆膜、及鎳-磷合金電鍍覆膜、及鈮-鎳合金電鍍覆膜(快速電鍍)而成的

4 層構造之底子電鍍覆膜；

由鎳觸擊電鍍覆膜(快速電鍍)、及鎳電鍍覆膜、及鎳-磷合金電鍍覆膜、及鈮觸擊電鍍覆膜而成的 4 層構造之底子電鍍覆膜；

由銅電鍍覆膜、及銅-錫合金電鍍覆膜、及銅-錫-鈮合金電鍍覆膜、及鈮電鍍覆膜(快速電鍍)而成的 4 層構造之底子電鍍覆膜；

由銅電鍍覆膜、及銅-錫合金電鍍覆膜、及銅-錫-鋅合金電鍍覆膜、及鈮觸擊電鍍覆膜而成的 4 層構造之底子電鍍覆膜等。

底子電鍍覆膜全體之厚度通常在 0.2 至 30 μm 、較佳在 0.5 至 30 μm 、更佳在 5 至 20 μm 之範圍內。例如由包含銅-錫合金電鍍覆膜、及銅-錫-鋅合金電鍍覆膜的 2 層以上而成的底子電鍍覆膜之情形，銅-錫合金電鍍覆膜之膜厚通常為 1 至 5 μm 、銅-錫-鋅合金電鍍覆膜之膜厚通常為 1 至 5 μm 。

作為上述之依濕式電鍍法所形成的底子電鍍覆膜，具體而言，較佳為由金、銅、鎳、鉻、錫、鈮、鎳-磷合金、鎳-磷合金以外之鎳合金、銅-錫-鈮合金、銅-錫-鈮合金以外之銅合金、銅-錫-鈮合金以外之錫合金、以及銅-錫-鈮合金以外之鈮合金而成的群中所選出的至少 1 種金屬而成的電鍍覆膜。鎳-磷合金電鍍覆膜較佳為經施予時效硬化處理的硬質覆膜。

又，由防止鎳過敏的觀點而言，較佳為依濕式電鍍法

所形成的無鎳之底子電鍍覆膜。具體而言，較佳為由金、銅、鉻、錫、鈮、銅-錫-鈮合金、銅-錫-鈮合金以外之銅合金、銅-錫-鈮合金以外之錫合金、以及銅-錫-鈮合金以外之鈮合金而成的群中所選出的至少 1 種不含鎳的金屬而成的覆膜。

作為鎳-磷合金以外之鎳合金，具體而言，可例舉鎳-鈷合金、鎳-銅合金、鎳-鐵合金、鎳-鈮合金、金-鎳合金、錫-鎳合金等。

作為銅-錫-鈮合金以外之銅合金，具體而言，可例舉銅-錫-鋅合金、銅-錫合金、銅-金合金、銅-銀合金、銅-金-銀合金等。

作為銅-錫-鈮合金以外之錫合金，具體而言，可例舉銅-錫-鋅合金、銅-錫合金、鈮-錫合金、錫-鎳合金、錫-金合金等。

作為銅-錫-鈮合金以外之鈮合金，具體而言，鈮-鎳合金、鈮-鈷合金、鈮-銀合金、鈮-錫合金、鈮-鐵合金、鈮-金合金等。

底子電鍍覆膜，例如鎳電鍍覆膜，係依濕式電鍍法形成於裝飾品用基材表面者，具體而言，可使用含有鎳金屬離子的電鍍液以形成之。

作為本發明的鎳電鍍覆膜之形態，可例舉如下：

第 1 形態

作為本發明的鎳電鍍覆膜之第 1 形態，可例舉於上述基材表面，在含有硫酸鎳($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)150 至 400g/l、最

佳為 250 至 300g/l、氯化鎳($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)20 至 60g/l、最佳為 40 至 50g/l、硼酸(H_3BO_3)10 至 50g/l、最佳為 30 至 40g/l、以及光澤劑[例如江原優吉萊公司製之光澤劑#61(標準添加量 0.5ml/l)、#62(標準添加量 4ml/l)、#63(標準添加量 10ml/l)等的市售品]而成的光澤鎳電鍍液(瓦特浴(Watt's bath))中進行電鍍所形成的光澤鎳電鍍覆膜。

此電鍍液，係 pH 為 4.0 至 4.5，較佳為 4.0 至 4.3 之酸性溶液。此鎳電鍍覆膜，使用如上述的電鍍液，並按液溫 40 至 50°C、電流密度(DK)1 至 3A/dm²之條件進行電鍍，即可形成之。

第 2 形態

作為本發明的鎳電鍍覆膜之第 2 形態，可例舉於上述基本材表面，在含有硫酸鎳($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)150 至 400g/l、最佳為 250 至 300g/l、氯化鎳($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)20 至 60g/l、最佳為 40 至 50g/l、硼酸(H_3BO_3)10 至 50g/l、最佳為 30 至 40g/l、以及半光澤劑[例如日鑛金屬公司製之半光澤劑韋貝儂 A(標準添加量 5ml/l)等的市售品]而成的半光澤鎳電鍍液中進行電鍍所形成的半光澤鎳覆膜。

此電鍍液，係 pH 為 4.0 至 4.5，較佳為 4.0 至 4.3 之酸性溶液。此鎳電鍍覆膜，使用如上述的電鍍液，並按液溫 40 至 50°C、電流密度(DK)1 至 3A/dm²之條件進行電鍍，即可形成之。

第 3 形態

作為本發明的鎳電鍍覆膜之第 3 形態，可例舉於上述

基材表面，在含有氯化鎳($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)150 至 300g/l、最佳為 200 至 250g/l、以及鹽酸(HCl)100 至 150g/l、最佳為 $125 \pm 10\text{g/l}$ 而成的鎳觸擊電鍍液中進行電鍍所形成的鎳電鍍覆膜。

此電鍍液，係 pH 為 1.0 以下之酸性溶液。此鎳電鍍覆膜，使用如上述的電鍍液，並按浴溫 $25 \pm 2^\circ\text{C}$ 、電流密度(DK)3 至 5A/dm^2 之條件進行電鍍，即可形成之。

又，如底子電鍍覆膜係鎳-磷合金電鍍覆膜的情形，此覆膜，將依濕式電鍍片形成於裝飾品用基材表面。此覆膜，當形成時係由非晶質的鎳-磷合金所形成者，惟由於進行後述的時效硬化處理，被結晶質化而成為硬質覆膜。此時效硬化處理，可於與最外層電鍍覆膜(精加工電鍍覆膜)形成同時進行，亦可於最外層電鍍覆膜形成後進行，或可於鎳-磷合金電鍍覆膜形成後而依離子電鍍或濺鍍的最外層電鍍覆膜形成前在離子電鍍或濺鍍裝置內進行之。

鎳-磷合金電鍍覆膜中之磷含量，較佳為在 13 至 15 重量%之範圍內。

作為鎳-磷合金電鍍覆膜，可例舉於上述裝飾品用基材表面，在含有硫酸鎳($\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)100 至 200g/l、最佳為 140 至 160g/l、氫氧化鎳 $[\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ 10 至 40g/l、最佳為 20 至 30g/l、次磷酸鈉($\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)1 至 10g/l、最佳為 4 至 6g/l、磷酸(H_3PO_4)50 至 90ml/l、最佳為 65 至 75ml/l、以及檸檬酸鈉 50 至 150g/l、最佳為 90 至 110g/l 而成的電鍍液中進行電鍍所形成的鎳-磷合金電鍍覆膜等。

此電鍍液，係 pH 為 2.8 至 3.2 之酸性溶液。此鎳-磷合金電鍍覆膜，使用如上述的電鍍液、按液溫 60 至 80°C、電流密度(DK)1.0 至 3.0 A/dm²、最佳為 2.0± 0.2 A/dm²之條件進行電鍍，即可形成之。

本發明中，將電鍍液中之次磷酸濃度、構成電鍍液的檸檬酸鈉之濃度、電鍍液之 pH、以及電流密度等為如上述之方式選擇，則可形成磷含量為 13 至 15 重量%的鎳-磷合金電鍍覆膜。

上述次磷酸鈉及磷酸，係作為還原劑使用，而構成鎳-磷合金電鍍覆膜層的磷供給源。

上述氫氧化鎳係作為 pH 調整劑使用，而檸檬酸鈉係作為配位劑使用。

作為依上述之乾式電鍍法所形成的底子電鍍覆膜，具體而言，較佳為由碳化鈦、碳化鋯或碳化鈮而成的白色色調之電鍍覆膜。於形成此等電鍍覆膜之前，可於基材或濕式電鍍覆膜表面依乾式電鍍法形成鈦電鍍覆膜。由於鈦電鍍覆膜之形成，而與此鈦電鍍覆膜相鄰接的基材和乾式電鍍覆膜之間的密合性，或與此鈦電鍍覆膜相鄰接的濕式電鍍覆膜和乾式電鍍覆膜之間的密合性會改善。

作為乾式電鍍法，具體而言，可例舉濺鍍法、電弧法、離子電鍍法、離子束等之物理性沈積法(PVD)、CVD 等。其中特佳為採用濺鍍法、電弧法、離子電鍍法。

最外層覆膜

[不銹鋼覆膜]

作為構成有具有有關本發明的第 1 及第 2 白色覆膜的裝飾品的最外層覆膜，於前述裝飾品用基材或底子電鍍覆膜之表面之至少一部分，依乾式電鍍法形成有具有白色色調的不銹鋼覆膜。

本發明中，於形成此不銹鋼覆膜之前，裝飾品用基材或具有底子電鍍覆膜的裝飾品用基材，較佳為經安裝於由濺鍍裝置、電弧裝置以及離子電鍍裝置中所選出的至少 1 個乾式電鍍裝置內，並於氬氣氛中上述基材或底子電鍍覆膜表面為經轟擊清淨者。

白色色調之不銹鋼覆膜，較佳為由沃斯田鐵系不銹鋼，其中尤佳為由具有碳 0.01 至 0.12 容量%、矽 0.1 至 1.0 容量%、錳 1.0 至 2.5 容量%、鎳 8 至 22 容量%、鉻 15 至 26 容量%之組成的沃斯田鐵系不銹鋼(例如 SUS 310S、SUS 304(JIS 規格))而成的電鍍覆膜。

又，由防止鎳過敏的觀點而言，較佳為無鎳之白色色調之不銹鋼覆膜。如此的白色色調之不銹鋼覆膜而言，較佳為由無鎳的肥粒鐵系不銹鋼，其中尤佳為由具有碳 0.01 至 0.12 容量%、矽 0.1 至 1.0 容量%、錳 1.0 至 2.5 容量%、鉻 14 至 20 容量%、鉬 0.4 至 2.5 容量%之組成的不含鎳的肥粒鐵系不銹鋼(例如 SUS 444(JIS 規格))而成的電鍍覆膜。

於形成此等不銹鋼覆膜之前，可於基材或底子電鍍覆膜表面，依乾式電鍍法形成鈦電鍍覆膜。由於鈦電鍍覆膜之形成，而與此鈦電鍍覆膜相鄰接的基材和不銹鋼覆膜之

間的密合性，或與此鈦電鍍覆膜相鄰接的底子電鍍覆膜和不銹鋼覆膜之間的密合性會改善。

作為形成不銹鋼覆膜之際所採用的乾式電鍍法，較佳為濺鍍法、電弧法、離子電鍍法。

白色色調之不銹鋼覆膜之厚度，通常為 0.1 至 2.0 μm 、較佳為 0.2 至 1.2 μm 、更佳為 0.3 至 .07 μm 。

[與不銹鋼覆膜之色調不同的電鍍覆膜]

具有有關本發明的第 1 或第 2 白色覆膜的裝飾品中，於裝飾品用基材或底子電鍍覆膜表面，除依乾式電鍍法所形成的白色色之不銹鋼覆膜之外，尚可依乾式電鍍法形成與此不銹鋼覆膜之色調不同的至少 1 層電鍍覆膜。

作為最外層覆膜具有如此的白色色調之不銹鋼覆膜之色調不同的電鍍覆膜的裝飾品，例如可依如下之方法調製之。

首先，於裝飾品用基材或底子覆膜表面形成白色色調之不銹鋼覆膜之後，於此不銹鋼覆膜表面之一部分施予遮罩處理，並於此不銹鋼覆膜及幕罩表面依乾式電鍍法形成與不銹鋼覆膜之色調不同的電鍍覆膜，然後，由於至少進行 1 次去除此幕罩及幕罩上之電鍍覆膜的步驟，即可製得由白色色調之不銹鋼覆膜、及與此不銹鋼覆膜之色調不同的至少 1 層電鍍覆膜而成的，具有 2 種以上的色調的最外層覆膜。

作為與上述不銹鋼覆膜之色調不同的電鍍覆膜，較佳為依由濺鍍法、電弧法以及離子電鍍法所選出的至少 1 種

乾式電鍍法形成由金、金合金、氮化鈦或氮化鋯所選出的金屬而成的至少 1 種覆膜。

與不銹鋼覆膜之色調不同的覆膜之厚度，通常為 0.1 至 1.0 μm 、較佳為 0.2 至 0.5 μm 。

[貴金屬覆膜]

具有有關本發明的白色覆膜的裝飾品中，可於前述不銹鋼覆膜表面，依乾式電鍍法形成有厚度 0.04 至 0.3 μm 、較佳為 0.05 至 0.2 μm 之白色色調之貴金屬覆膜。

此貴金屬覆膜，係由鈀、白金、銑(rhodium)、金合金、銀及銀合金而成的群中所選出的貴金屬而成的乾式電鍍覆膜。

作為金合金，具體而言，可例舉呈現白色色調的金含量少的組成之金-鈷合金、金-鈀合金、金-鎳合金等。

又，作為銀合金，具體而言，可例舉銀-銅合金、銀-錫合金等。

由於此貴金屬覆膜之厚度非常薄的關係，即使例如使高價的鈀，因其使用量少之故，不致於招致裝飾品之成本上漲。

作為當形成此貴金屬覆膜之際所採用的乾式電鍍法，較佳為濺鍍法、離子電鍍法。

時效硬化處理

本發明中有時可用為底子電鍍覆膜的鎳-磷合金電鍍覆膜之時效硬化處理，可於與最外層覆膜(白色色調之不銹鋼覆膜或和此覆膜色調不同的電鍍覆膜)之形成同時或於

此最外層覆膜形成後進行之，又，可於鎳-磷合金電鍍覆膜形成後而於依離子電鍍法、濺鍍法或電弧法的最外層覆膜形成前，在離子電鍍、濺鍍或電弧裝置內進行之。

此等時效硬化處理時的處理溫度，通常為 200 至 450℃、較佳為 250 至 430℃、更佳為 300 至 400℃，而處理時間，通常為 20 至 60 分鐘、較佳為 25 至 55 分鐘、更佳為 30 至 50 分鐘。

如將依離子電鍍法、濺鍍法或電弧法的最外層覆膜之形成條件選擇為能與上述時效硬化處理之熱處理條件一致之方式，則可於最外層覆膜之形成同時，實施鎳-磷合金電鍍覆膜之時效硬化處理。

又，如作為依離子電鍍法等之乾式電鍍的最外層覆膜之形成條件，而選擇較上述時效硬化處理之熱處理條件之下限值為低的條件的情形時，則於最外層覆膜形成後，將按上述熱處理條件進行時效硬化處理。

本發明中，由生產性之觀點來看，較佳為與最外層覆膜之形成同時實施鎳-磷合金電鍍覆膜之時效硬化處理。

又，時效硬化處理，較佳為在真空狀態下進行之。

如於非晶質之鎳-磷合金電鍍覆膜上實施如上述的時效硬化處理，則鎳-磷合金電鍍覆膜中之非晶質將被結晶質化而鎳-磷合金電鍍覆膜即成為硬質覆膜。

[發明之效果]

如依本發明，則可提供作為最外層覆膜的廉價且長期耐蝕性優異的白色色調之不銹鋼覆膜、以及具有其覆膜表

面具有白色色調的貴金屬覆膜的低價格品之裝飾品，及其製造方法。

本發明中，作為最外層覆膜，有時除廉價的不銹鋼覆膜之外，作為與不銹鋼覆膜之色調不同的電鍍覆膜，尚可形成由金等的高價貴金屬而成的電鍍覆膜的情形，惟由於此貴金屬電鍍覆膜係形成於裝飾品表面之一部分之故，可得低價格品之裝飾品。

[實施例]

以下，依實施例說明本發明，惟本發明並非係被此等實施例而所限定者。

在此，實施例中的電鍍覆膜之耐蝕性試驗，係依下述方法所進行者。

電鍍覆膜之耐蝕性試驗

電鍍覆膜之耐蝕性試驗，係準照 JIS H8502(凱斯(CASS)試驗(CASS test))進行者。試驗時間訂為 96 小時，其試驗面之耐蝕性評估，係依據評級(rating number)標準圖表而將評級為 9.8 以上時，訂為合格。

實施例 1

首先，將碳化鎢經機械加工所得的手錶外殼用基材，使用有機溶劑予以洗淨、脫脂。

其次，將此基材安裝於濺鍍裝置內，並於氫氣氛中進行基材表面之轟擊清淨。

其次，於此基材表面依濺鍍法(磁元濺鍍方式)按下述成膜條件形成具有厚度 $0.2\mu\text{m}$ 之白色色調的不銹鋼覆膜，

製得手錶外殼。

又，與上述同樣方式，於基材表面形成具有 $2\mu\text{m}$ 之白色色調的不銹鋼覆膜，製得手錶外殼。

成膜條件

靶(Target)：沃斯田鐵系不銹鋼 SUS 304

濺鍍氣體：氬氣

成膜壓力：0.2 至 0.9Pa

靶電力：1.0 至 2.0kW

偏壓電壓：接地至 -300V

就所得的手錶外殼，依照上述方法進行電鍍覆膜之耐蝕性試驗。其結果，評級為 9.8 以上，而為合格。

實施例 2

首先，將黃銅經機械加工所得的手錶外殼用基材，使用有機溶劑予以洗淨、脫脂。

其次，將此基材浸漬於具有下述組成的電鍍液中，按下述電鍍條件進行電鍍，並於基材表面形成厚度 0.1 至 $0.2\mu\text{m}$ 之鎳觸擊電鍍覆膜(快速電鍍)之後水洗之。

<<鎳觸擊電鍍>>

電鍍液之組成

氯化鎳 180g/l

鹽酸 100g/l

電鍍條件

pH <1(具體而言，為 0.3 至 1 以下)

液溫 常溫

電流密度(DK) 3 至 5 A/dm²

時間 30 至 60 秒

接著，將具有此鎳觸擊電鍍覆膜的手錶外殼用基材浸漬於具有下述組成的電鍍液中，按下述之電鍍條件進行電鍍，並將厚度 2μm 之鎳電鍍覆膜形成於鎳觸擊電鍍覆膜表面之後水洗之。

<<鎳電鍍>>

電鍍液之組成

硫酸鎳 250 g/l

氯化鎳 75 g/l

硼酸 50 g/l

光澤劑(江原優吉萊公司製之光澤劑^{#61}) 0.5 ml/l

電鍍條件

pH 3.6 至 4.0

液溫 40 至 50°C

電流密度(DK) 3 A/dm²

其次，將此基材安裝於濺鍍裝置內，並於氫氣氛中進行基材表面之轟擊清淨。

其次，於此基材表面所形成的鎳電鍍覆膜表面，依濺鍍法按下述成膜條件形成具有厚度 0.5μm 之白色色調的不銹鋼覆膜，製得手錶外殼。

成膜條件

靶：沃斯田鐵系不銹鋼 SUS 304

濺鍍氣體：氫氣

成膜壓力：0.2 至 0.9Pa

靶電力：1.0 至 2.0kW

偏壓電壓：接地至 -300V

就所得的手錶外殼，依照上述方法進行電鍍覆膜之耐蝕性試驗。其結果，評級為 9.8 以上，而為合格。

實施例 3

首先，將黃銅經機械加工所得的手錶外殼用基材，使用有機溶劑予以洗淨、脫脂。

其次，將此基材浸漬於具有下述組成的電鍍液中，按下述電鍍條件進行電鍍，並於基材表面形成厚度 0.1 至 0.2 μm 之鎳觸擊電鍍覆膜(快速電鍍)之後水洗之。

<<鎳觸擊電鍍>>

電鍍液之組成

氯化鎳 180g/l

鹽酸 100g/l

電鍍條件

pH <1(具體而言，為 0.3 至 1 以下)

液溫 常溫

電流密度(DK) 3 至 5A/dm²

時間 30 至 60 秒

接著，將具有此鎳觸擊電鍍覆膜的手錶帶用基材浸漬於具有下述組成的電鍍液中，按下述之電鍍條件進行電鍍，並將厚度 2 μm 之鎳電鍍覆膜形成於鎳觸擊電鍍覆膜表面之後水洗之。

<< 鎳電鍍 >>

電鍍液之組成

硫酸鎳	250 g/l
氯化鎳	75 g/l
硼酸	50 g/l
光澤劑(江原優吉萊公司製之光澤劑 ^{#61}) 0.5 ml/l	

電鍍條件

pH	3.6 至 4.0
液溫	40 至 50°C
電流密度(DK)	3 A/dm ²

接著，將具有此鎳電鍍覆膜的手錶帶用基材浸漬於具有下述組成的電鍍液中，按下述之電鍍條件進行電鍍，並將厚度 2μm 之鎳-磷合金電鍍覆膜形成於鎳電鍍覆膜表面之後水洗之。

<< 鎳-磷合金電鍍 >>

電鍍液之組成

硫酸鎳	40 至 50 g/l
氫氧化鎳	10 至 20 g/l
次磷酸鈉	3 至 10 g/l
磷酸	10 至 20 g/l
檸檬酸鈉	30 至 50 g/l

電鍍條件

pH	2.6 至 3.2
液溫	55°C

電流密度(DK) 2 A/dm^2

接著，將具有此鎳-磷合金電鍍覆膜的手錶帶用基材浸漬於具有下述組成的電鍍液中，按下述之電鍍條件進行電鍍，並將厚度 0.1 至 $0.2\mu\text{m}$ 之鈹-鎳合金電鍍覆膜(快速電鍍)形成於鎳-磷合金電鍍覆膜表面之後水洗、乾燥之。

<<鈹-鎳合金電鍍>>

電鍍液之組成

鈹	7.5 g/l
鎳	12.5 g/l

電鍍條件

pH	8
液溫	32°C
電流密度(DK)	1.0 A/dm^2
比重(Be)	12.5
成膜速度	4.2 分鐘/ $1\mu\text{m}$

其次，將此基材安裝於濺鍍裝置內，並於氬氣氛中進行基材表面之轟擊清淨。

其次，於此基材表面所形成的鈹-鎳合金電鍍覆膜表面，依濺鍍法按下述成膜條件形成具有厚度 $0.5\mu\text{m}$ 之白色色調的不銹鋼覆膜。

成膜條件

靶：沃斯田鐵系不銹鋼 SUS 304

濺鍍氣體：氬氣

成膜壓力： 0.2 至 0.9 Pa

靶電力：1.0 至 2.0kW

偏壓電壓：接地至 -300V

接著，於此裝置內，按 250℃、30 分鐘之條件對上述
鎳-磷合金電鍍覆膜實施熱處理(時效硬化處理)，製得手錶
帶。

所得的手錶帶之表面硬度(HV；維氏(Vickers)硬度
計、25g、保持時間 10 秒鐘)為 650。

又，與上述同樣方式，形成具有厚度 2μm 之白色色調
的不銹鋼覆膜，再按與上述同樣條件對鎳-磷合金鍍覆膜實
施熱處理，製得手錶帶。

所得的手錶帶表面硬度(HV；維氏硬度計、25g、保持
時間 10 秒鐘)為 650。

就所得的手錶帶，依上述方法進行電鍍覆膜之耐蝕性
試驗。其結果，評級為 9.8，而為合格。

實施例 4

首先，將黃銅經機械加工所得的手錶帶用基材，使用
有機溶劑予以洗淨、脫脂。

其次，將此基材浸漬於具有下述組成的電鍍液中，按
下述電鍍條件進行電鍍，並於基材表面形成厚度 2μm 之銅
-錫合金電鍍覆膜之後水洗之。

<<銅-錫合金電鍍>>

電鍍液之組成

銅	15 g/l
錫	15 g/l

鋅	1 g/l
氰化鉀(單體)	30±2 g/l

電鍍條件

pH	12.7
液溫	50℃
電流密度(DK)	2 A/dm ²
成膜速度	3 分鐘/1μm

其次，將此具有銅-錫合金電鍍覆膜的手錶帶用基材浸漬於具有下述組成的電鍍液中，按下述電鍍條件進行電鍍，並於銅-錫合金電鍍覆膜表面形成厚度 2μm 之銅-錫-鈰合金電鍍覆膜之後水洗之。

<<銅-錫-鈰合金電鍍>>

電鍍液之組成

錫酸鈉·三水合物($\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)	
(Sn 換算量 26.7g/l)	60 g/l
氰化銅(Cu)	
(Cu 換算量 14.2g/l)	20 g/l
氰化鈰鉀水合物($\text{K}_2\text{Pd}(\text{CN})_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)	
(Pd 換算量 9.3g/l)	30 g/l
胺基磺酸($\text{NH}_2\text{SO}_2\text{H}$)	10 g/l
氰化鉀(單體)	30 g/l
氫氧化鉀	60 g/l

電鍍條件

pH	12.5 至 13
----	-----------

液溫	50 至 55℃
電流密度(DK)	2 A/dm ²
成膜速度	0.33 μm/分鐘

接著，將具有此銅-錫-鈦合金電鍍覆膜的手錶帶用基材浸漬於具有下述組成的電鍍液中，按下述電鍍條件進行電鍍，並於銅-錫-鈦合金電鍍覆膜表面形成厚度 0.1 至 0.2 μm 之金觸擊電鍍覆膜(快速電鍍)。

<<金觸擊電鍍>>

電鍍液之組成

金	3 至 5 g/l
硫酸	10 g/l

電鍍條件

pH	<1(具體而言，0.3 至 1 以下)
液溫	25℃
電流密度(DK)	3 至 5 A/dm ²
時間	30 秒鐘

接著，將此基材安裝於濺鍍裝置內，於氫氣氛中進行基材表面之轟擊清淨。

接著，依濺鍍法按下述成膜條件於此基材表面所形成的金觸擊電鍍覆膜表面形成具有厚度 0.5 μm 之白色色調的不銹鋼覆膜，製得手錶帶。

成膜條件

靶：	無鎳之肥粒鐵系不銹鋼 SUS 444
濺鍍氣體：	氫氣

成膜壓力：	0.2 至 0.9Pa
靶電力：	1.0 至 2.0kW
偏壓電壓：	接地至 -300V

就所得的手錶帶，依上述方法進行電鍍覆膜之耐蝕性試驗。其結果，評級為 9.8 以上而為合格。

實施例 5

首先，將鋅經機械加工所得的手錶帶用基材，使用有機溶劑予以洗淨、脫脂。

其次，將此手錶帶用基材浸漬於具有下述組成的電鍍液中，依下述之電鍍條件進行電鍍，並於此基材表面形成厚度 8 μ m 之銅電鍍覆膜之後水洗之。

<<銅電鍍>>

電鍍液組成

焦磷酸銅	100g/l
焦磷酸鉀	340g/l
檸檬酸銨	10g/l
氨	3g/l

電鍍條件

pH	8.5
液溫	50℃
電流密度(DK)	3A/dm ²

接著，將具有此銅電鍍覆膜的基材浸漬於具有下述組成的電鍍液中，按下述電鍍條件進行電鍍，並於基材表面形成厚度 2 μ m 之銅-錫合金電鍍覆膜之後水洗之。

<<銅-錫合金電鍍>>

電鍍液之組成

銅	15 g/l
錫	15 g/l
鋅	1 g/l
氰化鉀(單體)	30±2 g/l

電鍍條件

pH	12.7
液溫	50°C
電流密度(DK)	2 A/dm ²
成膜速度	3 分鐘/1μm

接著，將具有此銅-錫合金電鍍覆膜的手錶帶用基材浸漬於具有下述組成的電鍍液中，按下述電鍍條件進行電鍍，並於銅-錫合金電鍍覆膜形成厚度 2μm 之銅-錫-鈀合金電鍍覆膜之後水洗之。

<<銅-錫-鈀合金電鍍>>

電鍍液之組成

錫酸鈉·三水合物(Na ₂ SnO ₃ ·3H ₂ O)	
(Sn 換算量 26.7g/l)	60 g/l
氰化銅(Cu)	
(Cu 換算量 14.2g/l)	20 g/l
氰化鈀鉀水合物(K ₂ Pd(CN) ₄ ·3H ₂ O)	
(Pd 換算量 9.3g/l)	30 g/l
胺基磺酸(NH ₂ SO ₂ H)	10 g/l

氰化鉀(單體) 30 g/l

氫氧化鉀 60 g/l

電鍍條件

pH 12.5 至 13

液溫 50 至 55℃

電流密度(DK) 2 A/dm²

成膜速度 0.33 μm/分鐘

接著，將具有此銅-錫-鈮合金電鍍覆膜的手錶帶用基材浸漬於具有下述組成的電鍍液中，按下述電鍍條件進行電鍍，並於銅-錫-鈮合金電鍍覆膜表面形成厚度 0.2 μm 之鈮觸擊電鍍覆膜(快速電鍍)之後水洗之。

<<鈮觸擊電鍍>>

電鍍液之組成

純鈮 1 至 3 g/l

電鍍條件

pH 8

液溫 32℃

電流密度(DK) 3 至 5 A/dm²

時間 30 秒鐘

接著，將此基材安裝於濺鍍裝置內，並於氫氣氛中進行基材表面之轟擊清淨。

接著，於此基材表面所形成的鈮觸擊電鍍覆膜表面，依濺鍍法按下述成膜條件形成具有厚度 1.0 μm 之白色色調的不銹鋼覆膜，製得手錶帶。

成膜條件

靶：	無鎳之肥粒鐵系不銹鋼 SUS 444
濺鍍氣體：	氬氣
成膜壓力：	0.2 至 0.9Pa
靶電力：	1.0 至 2.0kW
偏壓電壓：	接地至 -300V

就所得的手錶帶，依上述方法進行電鍍覆膜之耐蝕性試驗。其結果，評級為 9.8 以上而為合格。

實施例 6

首先，將鋅合金(組成：鋁=3.5 至 4.3%、銅=0.75 至 1.25%、鎂=0.02 至 0.08%、剩餘部分為鋅)經機械加工所得的手錶外殼用基材，使用有機溶劑予以洗淨、脫脂。

其次，將此手錶外殼用基材，浸漬於具有下述組成的電鍍液中，按下述電鍍條件進行電鍍，並於此基材表面形成厚度 8 μ m 之銅電鍍覆膜之後水洗之。

<<銅電鍍>>

電鍍液組成

焦磷酸銅	100g/l
焦磷酸鉀	340g/l
檸檬酸銨	10g/l
氨	3g/l

電鍍條件

pH	8.5
液溫	50℃

電流密度(DK) 3 A/dm^2

接著，將具有此銅電鍍覆膜的基材浸漬於具有下述組成的電鍍液中，按下述電鍍條件進行電鍍，並於基材表面形成厚度 $2\mu\text{m}$ 之銅-錫合金電鍍覆膜之後水洗之。

<<銅-錫合金電鍍>>

電鍍液之組成

銅	15 g/l
錫	15 g/l
鋅	1 g/l
氰化鉀(單體)	$30\pm 2\text{ g/l}$

電鍍條件

pH	12.7
液溫	50°C
電流密度(DK)	2 A/dm^2
成膜速度	3 分鐘/ $1\mu\text{m}$

接著，將具有此銅-錫合金電鍍覆膜的手錶外殼用基材安裝於離子電鍍裝置內，於氫氣氛中進行基材表面之轟擊清淨。

接著，於此基材表面所形成的銅-錫合金電鍍覆膜表面，依離子電鍍法(熱陰極法)按下述成膜條件形成具有厚度 $0.2\mu\text{m}$ 之白色色調的碳化鈦電鍍覆膜。

成膜條件

蒸發原：	鈦
氣體：	C_2H_4 和 CH_4 與 C_6H_6 的混合氣體

成膜壓力：0.15 至 0.65Pa

陽極電壓：40 至 60V

偏壓電壓：接地至 -200V

燈絲電流(filament current)：50A

E/B(電子束)：10kV、0.25 至 0.35mA

接著，於此基材表面所形成的碳化鈦電鍍覆膜表面，依離子電鍍法按下述成膜條件形成具有厚度 $0.3\mu\text{m}$ 之白色色調的不銹鋼覆膜，製得手錶外殼。

成膜條件

蒸發原：無鎳之肥粒鐵系不銹鋼 SUS444

氣體：氬氣

成膜壓力：0.15 至 0.65Pa

陽極電壓：40 至 50V

偏壓電壓：接地至 -200V

燈絲電流：50A

E/B(電子束)：10kV、0.2 至 0.3mA

就所得的手錶外殼，依上述方法進行電鍍覆膜之耐蝕性試驗。其結果，評級為 9.8 以上而為合格。

實施例 7

首先，將鎂合金(組成：鋁=8.3 至 11.0%、鋅=0.3 至 1.0%、錳=0.13 至 0.5%、其餘為鎂)經機械加工所得的耳飾用基材，使用有機溶劑予以洗淨、脫脂。

接著，將此耳環用基材浸漬於具有下述組成的電鍍液中，按下述電鍍條件進行電鍍，並於此基材表面形成厚度

8 μ m 之銅電鍍覆膜之後水洗之。

<<銅電鍍>>

電鍍液組成

焦磷酸銅	100g/l
焦磷酸鉀	340g/l
檸檬酸銨	10g/l
氬	3g/l

電鍍條件

pH	8.5
液溫	50℃
電流密度(DK)	3A/dm ²

接著，將具有此銅電鍍覆膜的基材浸漬於具有下述組成的電鍍液中，按下述電鍍條件進行電鍍，並於基材表面形成厚度 2 μ m 之銅-錫-鈰合金電鍍覆膜之後水洗之。

<<銅-錫-鈰合金電鍍>>

電鍍液之組成

錫酸鈉·三水合物($\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)

(Sn 換算量 26.7g/l)	60g/l
------------------	-------

氰化銅(CuCN)

(Cu 換算量 14.2g/l)	20g/l
------------------	-------

氰化鈰鉀水合物($\text{K}_2\text{Pd}(\text{CN})_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)

(Pd 換算量 9.3g/l)	30g/l
-----------------	-------

胺基磺酸($\text{NH}_2\text{SO}_2\text{H}$)

10g/l

氰化鉀(單體)

30g/l

氫氧化鉀

60 g/l

電鍍條件

pH	12.5 至 13
液溫	50 至 55℃
電流密度 (DK)	2 A/dm ²
成膜速度	0.33 μm/分鐘

接著，將此基材安裝於離子電鍍裝置內，於氫氣氛中進行基材表面之轟擊清淨。

接著，於此基材表面所形成的銅-錫-鈮合金電鍍覆膜表面，依離子電鍍法按下述之成膜條件形成具有厚度 1.2 μm 之白色色調的不銹鋼覆膜，製得耳飾。

成膜條件

蒸發原：	無鎳之肥粒鐵系不銹鋼 SUS444
氣體：	氫氣
成膜壓力：	0.15 至 0.65 Pa
陽極電壓：	40 至 50 V
偏壓電壓：	接地至 -200 V
燈絲電流：	50 A
E/B：	10 kV、0.2 至 0.3 mA

就所得的耳飾，依上述方法進行電鍍覆膜之耐蝕性試驗。其結果，評級為 9.8 以上而為合格。

實施例 8

首先，將黃銅經機械加工所得的項鏈用基材，使用有機溶劑予以洗淨、脫脂。

接著，將此基材浸漬於具有下述組成的電鍍液中，按下述之電鍍條件進行電鍍，於基材表面形成厚度 0.1 至 0.2 μm 之鎳觸擊電鍍覆膜(快速電鍍)之後水洗之。

<<鎳觸擊電鍍>>

電鍍液之組成

氯化鎳 180g/l

鹽酸 100g/l

電鍍條件

pH <1(具體而言，為 0.3 至 1 以下)

液溫 常溫

電流密度(DK) 3 至 5A/dm²

時間 30 至 60 秒鐘

接著，將具有此鎳觸擊電鍍覆膜的手錶外殼用基材浸漬於具有下述組成的電鍍液中，按下述之電鍍條件進行電鍍，於鎳觸擊電鍍覆膜表面形成厚度 4 μm 之鎳電鍍覆膜之後水洗之。

<<鎳電鍍>>

電鍍液之組成

硫酸鎳 250g/l

氯化鎳 75g/l

硼酸 50g/l

光澤劑(江原優吉萊公司製之光澤劑^{#61}) 0.5ml/l

電鍍條件

pH 3.6 至 4.0

液溫 40 至 50℃

電流密度(DK) 3 A/dm²

接著，將此基材安裝於濺鍍裝置內，於氬氣氛內進行基材表面之轟擊清淨。

接著，於此基材表面所形成的鎳電鍍覆膜表面，依濺鍍法按下述之成膜條件形成具有厚度 1.0μm 之白色色調的不銹鋼覆膜。

成膜條件

靶： 沃斯田鐵系不銹鋼 SUS 304

濺鍍氣體： 氬氣

成膜壓力： 0.2 至 0.9Pa

靶電力： 1.0 至 2.0kW

偏壓電壓： 接地至 -300V

接著，於項鍊用基材表面所形成的不銹鋼覆膜表面之所希望的部分，印刷由環氧系樹脂而成的有機幕罩劑以形成幕罩層。

接著，將形成有幕罩層的項鍊用基材，使用異丙醇洗淨之後配置於濺鍍裝置內，並於項鍊用基材表面所形成的不銹鋼覆膜之表面以及幕罩層之表面依濺鍍法按下述成膜條件形成厚度 0.2μm 之氮化鈦覆膜。

成膜條件

靶： 鈦(Ti)

濺鍍氣體： 氬氣

成膜壓力： 0.2 至 0.9Pa

靶電力：1.0 至 2.0kW

偏壓電壓：接地至 -300V

接著，由於浸漬於乙基甲基甲酮(EMK)中添加有甲酸及過氧化氫的剝離溶液而使幕罩層膨潤，並依舉離(lift-off)法剝離幕罩層以及在其上所形成的氮化鈦覆膜，製得形成有由具有白色色調的不銹鋼覆膜與具有金色色調的氮化鈦覆膜而成的雙色調(two tones)之最外層覆膜(精加工電鍍覆膜)的項鏈。

就所得的項鏈，依上述方法進行電鍍覆膜之耐蝕性試驗。其結果，評級為 9.8 以上而為合格。

實施例 9

首先，將黃銅經機械加工所得的手錶帶用基材，使用有機溶劑予以洗淨、脫脂。

接著，將此基材浸漬於具有下述組成的電鍍液中，按下述電鍍條件進行電鍍，於基材表面形成厚度 0.1 至 0.2 μ m 之鎳觸擊電鍍覆膜(快速電鍍)之後水洗之。

<<鎳觸擊電鍍>>

電鍍液之組成

氯化鎳 180g/l

鹽酸 100g/l

光澤劑(江原優吉萊公司製之光澤劑#61) 0.5ml/l

電鍍條件

pH <1(具體而言，為 0.3 至 1 以下)

液溫 常溫

電流密度(DK) 3 至 5 A/dm²

時間 30 至 60 秒鐘

接著，將具有此鎳觸擊電鍍覆膜的手錶帶用基材浸漬於具有下述組成的電鍍液中，按下述電鍍條件進行電鍍，並於鎳觸擊電鍍覆膜表面形成厚度 2μm 之鎳電鍍覆膜之後水洗之。

<<鎳電鍍>>

電鍍液之組成

硫酸鎳 250g/l

氯化鎳 75g/l

硼酸 50g/l

光澤劑(江原優吉萊公司製之光澤劑^{#61}) 0.5ml/l

電鍍條件

pH 3.6 至 4.0

液溫 40 至 50°C

電流密度(DK) 3 A/dm²

接著，將具有此鎳電鍍覆膜的手錶帶用基材浸漬於具有下述組成的電鍍液中，按下述之電鍍條件進行電鍍，於鎳電鍍覆膜表面形成厚度 2μm 之鎳-磷合金電鍍覆膜之後水洗之。

<<鎳-磷合金電鍍>>

電鍍液之組成

硫酸鎳 40 至 50g/l

氫氧化鎳 10 至 20g/l

次磷酸鈉	3 至 10 g/l
磷酸	10 至 20 g/l
檸檬酸鈉	30 至 50 g/l

電鍍條件

pH	2.6 至 3.2
液溫	55°C
電流密度(DK)	2 A/dm ²

接著，將具有此鎳-磷合金電鍍覆膜的手錶帶用基材浸漬於具有下述組成的電鍍液中，按下述之電鍍條件進行電鍍，於鎳-磷合金電鍍覆膜表面形成厚度 0.1 至 0.2 μm 之鈰-鎳合金電鍍覆膜(快速電鍍)之後水洗、乾燥之。

<<鈰-鎳合金電鍍>>

電鍍液之組成

鈰	7.5 g/l
鎳	12.5 g/l

電鍍條件

pH	8
液溫	32°C
電流密度(DK)	1.0 A/dm ²
比重(Be)	12.5
成膜速度	4.2 分鐘/1 μm

接著，將此基材安裝於濺鍍裝置內，於氫氣氛中進行基材表面之轟擊清淨。

接著，於此基材表面所形成的鈰-鎳合金電鍍覆膜表

面，依濺鍍法按下述成膜條件形成厚度 0.2 至 0.5 μm 之鈦電鍍覆膜。

成膜條件

靶：	鈦
濺鍍氣體：	氬氣
成膜壓力：	0.2 至 0.9Pa
靶電力：	1.0 至 2.0kW
偏壓電壓：	接地至 -300V

接著，於此基材表面所形成的鈦電鍍覆膜表面，依濺鍍法按下述之成膜條件形成厚度 0.4 μm 之碳化鈦電鍍覆膜。

成膜條件

靶：	鈦
濺鍍氣體：	C_2H_4 和 CH_4 與 C_6H_6 的混合氣體
成膜壓力：	0.2 至 0.9Pa
靶電力：	1.0 至 2.0kW
偏壓電壓：	接地至 -300V

接著，於此基材表面所形成的碳化鈦電鍍覆膜表面，依濺鍍法按下述之成膜條件形成具有厚度 0.3 μm 之白色色調的不銹鋼覆膜，製得手錶帶。

成膜條件

靶：	沃斯田鐵系不銹鋼 SUS 304
濺鍍氣體：	氬氣
成膜壓力：	0.2 至 0.9Pa

靶電力：1.0 至 2.0kW

偏壓電壓：接地至 -300V

就所得的手錶帶，依上述方法進行電鍍覆膜之耐蝕性試驗。其結果，評級為 9.8 以上而為合格。

實施例 10

實施例 9 中，作為鈦電鍍覆膜、碳化鈦電鍍覆膜以及不銹鋼覆膜之形成方法除採用電弧法而不用濺鍍法以外，其餘則與實施例 9 同樣方式形成鈦電鍍覆膜、碳化鈦電鍍覆膜以及具有 $0.3\mu\text{m}$ 之白色色調的不銹鋼覆膜，製得手錶帶。此等的電弧法之成膜條件為如下所述。

鈦電鍍覆膜之成膜條件

靶：鈦
 氣體：氬氣
 成膜壓力：1.0 至 3.0Pa
 靶電流：80 至 100A
 偏壓電壓：-50 至 -200V

碳化鈦電鍍覆膜之成膜條件

靶：鈦
 氣體： CH_4 和 C_2H_4 與 C_6H_6 的混合氣體
 成膜壓力：1.0 至 3.0Pa
 靶電流：80 至 100A
 偏壓電壓：-50 至 -200V

不銹鋼覆膜之成膜條件

靶：沃斯田鐵系不銹鋼 SUS 304

氣體：	氬氣
成膜壓力：	1.0 至 3.0Pa
靶電流：	80 至 100A
偏壓電壓：	-50 至 -200V

就所得的手錶帶，依上述方法進行電鍍覆膜之耐蝕性試驗。其結果，評級為 9.8 以上而為合格。

實施例 11

實施例 9 中，作為鈦電鍍覆膜、碳化鈦電鍍覆膜以及不銹鋼覆膜之形成方法除採用離子電鍍方法而不用濺鍍法以外，其餘則與實施例 9 同樣之方式，形成鈦電鍍覆膜、碳化鈦電鍍覆膜以及具有厚度 $0.3\mu\text{m}$ 之白色色調的不銹鋼覆膜，製得手錶帶。此等的離子電鍍法之成膜條件為如下所述。

鈦電鍍覆膜之成膜條件

蒸發原：	鈦
氣體：	氬氣
成膜壓力：	0.15 至 0.65Pa
陽極電壓：	40 至 50V
偏壓電壓：	
接地至 -200V	
燈絲電流：	50A
E/B：	10kV、0.25 至 0.35mA

碳化鈦電鍍覆膜之成膜條件

蒸發原：	鈦
------	---

氣體：	CH ₄ 和 C ₂ H ₄ 與 C ₆ H ₆ 的混合氣體
成膜壓力：	0.15 至 0.65 Pa
陽極電壓：	40 至 50 V
偏壓電壓：	
接地至 -200 V	
燈絲電流：	50 A
E/B：	10 kV、0.25 至 0.35 mA

不銹鋼覆膜之成膜條件

蒸發原：	沃斯田鐵系不銹鋼 SUS 304
氣體：	氬氣
成膜壓力：	0.15 至 0.65 Pa
陽極電壓：	40 至 50 V
偏壓電壓：	
接地至 -200 V	
燈絲電流：	50 A
E/B：	10 kV、0.2 至 0.3 mA

就所得的手錶帶，依上述方法進行電鍍覆膜之耐蝕性試驗。其結果，評級為 9.8 以上而為合格。

實施例 12

首先，將黃銅經機械加工所得的手錶外殼用基材，使用有機溶劑予以洗淨、脫脂。

接著，將此基材浸漬於具有下述組成的電鍍液中，按下述電鍍條件進行電鍍，於基材表面形成厚度 0.1 至 0.2 μm 之鎳觸擊電鍍覆膜(快速電鍍)之後水洗之。

<< 鎳觸擊電鍍 >>

電鍍液之組成

氯化鎳	180g/l
-----	--------

鹽酸	100g/l
----	--------

電鍍條件

pH	<1(具體而言，為 0.3 至 1 以下)
----	-----------------------

液溫	常溫
----	----

電流密度(DK)	3 至 5 A/dm ²
----------	-------------------------

時間	30 至 60 秒
----	-----------

接著，將具有此鎳觸擊電鍍覆膜的手錶外殼用基材浸漬於具有下述組成的電鍍液中，按下述之電鍍條件進行電鍍，於鎳觸擊電鍍覆膜表面形成厚度 2μm 之鎳電鍍覆膜之後水洗之。

< 鎳電鍍 >>

電鍍液之組成

硫酸鎳	250g/l
-----	--------

氯化鎳	75g/l
-----	-------

硼酸	50g/l
----	-------

光澤劑(江原優吉萊公司製之光澤劑^{#61})0.5ml/l

電鍍條件

pH	3.6 至 4.0
----	-----------

液溫	40 至 50℃
----	----------

電流密度(DK)	3 A/dm ²
----------	---------------------

接著，將具有此鎳電鍍覆膜的手錶外殼用基材浸漬於

具有下述組成的電鍍液中，按下述電鍍條件進行電鍍，於鎳電鍍覆膜表面形成厚度 $2\mu\text{m}$ 之鎳-磷合金電鍍覆膜之後水洗之。

<<鎳-磷合金電鍍>>

電鍍液之組成

硫酸鎳	40 至 50 g/l
氫氧化鎳	10 至 20 g/l
次磷酸鈉	3 至 10 g/l
磷酸	10 至 40 ml/l
檸檬酸鈉	30 至 50 g/l

電鍍條件

pH	2.6 至 3.2
液溫	55°C
電流密度(DK)	$2\text{A}/\text{dm}^2$

接著，將具有此鎳-磷合金電鍍覆膜的手錶外殼用基材浸漬於具有下述組成的電鍍液中，按下述電鍍條件進行電鍍，於鎳-磷合金電鍍覆膜表面形成厚度 0.1 至 $0.2\mu\text{m}$ 之鈹-鎳合金電鍍覆膜(快速電鍍)之後水洗、乾燥之。

<<鈹-鎳合金電鍍>>

電鍍液之組成

鈹	7.5 g/l
鎳	12.5 g/l

電鍍條件

pH	8
----	---

液溫	32℃
電流密度(DK)	1.0 A/dm ²
比重(Be)	12.5
成膜速度	4.2 分鐘/1μm

接著，將此基材安裝於濺鍍裝置內，於氬氣氛中進行基材表面之轟擊清淨。

接著，於此基材表面所形成的鈮-鎳合金電鍍覆膜表面，依濺鍍法按下述成膜條件形成厚度 0.2 至 0.5μm 之鈦電鍍覆膜。

成膜條件

靶：	鈦
濺鍍氣體：	氬氣
成膜壓力：	0.2 至 0.9Pa
靶電力：	1.0 至 2.0kW
偏壓電壓：	接地至 -300V

接著，於此基材表面所形成的鈦電鍍覆膜表面，依濺鍍法按下述之成膜條件形成具有厚度 0.3μm 之白色色調的不銹鋼覆膜，製得手錶外殼。

成膜條件

靶：	沃斯田鐵系不銹鋼 SUS 304
濺鍍氣體：	氬氣
成膜壓力：	0.2 至 0.9Pa
靶電力：	1.0 至 2.0kW
偏壓電壓：	接地至 -300V

就所得的手錶外殼，依上述方法進行電鍍覆膜之耐蝕性試驗。其結果，評級為 9.8 以上，而為合格。

實施例 13

實施例 12 中，作為鈦電鍍覆膜及不銹鋼覆膜之形成方法，除採用電弧法而不用濺鍍法以外，其餘則與實施例 12 同樣方式，形成鈦電鍍覆膜及具有厚度 0.3μm 之白色色調的不銹鋼覆膜，製得手錶外殼。此等的電弧法之成膜條件為如下所述。

鈦電鍍覆膜之成膜條件

靶：	鈦
氣體：	氬氣
成膜壓力：	1.0 至 3.0Pa
靶電流：	80 至 100A
偏壓電壓：	-50 至 -200V

不銹鋼覆膜之成膜條件

靶：	沃斯田鐵系不銹鋼 SUS 304
氣體：	氬氣
成膜壓力：	1.0 至 3.0Pa
靶電流：	80 至 100A
偏壓電壓：	-50 至 -200V

就所得的手錶外殼，依上述方法進行電鍍覆膜之耐蝕性試驗。其結果，評級為 9.8 以上，而為合格。

實施例 14

實施例 12 中，作為鈦電鍍覆膜及不銹鋼覆膜之形成方

法，除採用離子電鍍法而不用濺鍍法以外，其餘則與實施例 12 同樣方式，形成鈦電鍍覆膜及具有厚度 $0.3\mu\text{m}$ 之白色色調的不銹鋼覆膜，製得手錶外殼。此等的離子電鍍法之成膜條件為如下所述。

鈦電鍍覆膜之成膜條件

蒸發原：	鈦
氣體：	氬氣
成膜壓力：	0.15 至 0.65Pa
陽極電壓：	40 至 60V
偏壓電壓：	
接地至 -200V	
燈絲電流：	50A
E/B：	10kV、0.25 至 0.35mA

不銹鋼覆膜之成膜條件

蒸發原：	沃斯田鐵系不銹鋼 SUS 304
氣體：	氬氣
成膜壓力：	0.15 至 0.65Pa
陽極電壓：	40 至 50V
偏壓電壓：	
接地至 -200V	
燈絲電流：	50A
E/B：	10kV、0.2 至 0.3mA

就所得的手錶外殼，依上述方法進行電鍍覆膜之耐蝕性試驗。其結果，評級為 9.8 以上，而為合格。

實施例 15

首先，將鋅經機械加工所得的手錶帶用基材，使用有機溶劑予以洗淨、脫脂。

接著，將此手錶帶用基材浸漬於具有下述組成的電鍍液中，依下述之電鍍條件進行電鍍，於此基材表面形成厚度 2μm 之銅-錫合金電鍍覆膜之後水洗之。

<<銅-錫合金電鍍>>

電鍍液之組成

銅	15 g/l
錫	15 g/l
鋅	1 g/l
氰化鉀(單體)	30±2 g/l

電鍍條件

pH	12.7
液溫	50℃
電流密度(DK)	2 A/dm ²
成膜速度	3 分鐘/1μm

其次，將此具有銅-錫合金電鍍覆膜的手錶帶用基材浸漬於具有下述組成的電鍍液中，依下述之電鍍條件進行電鍍，於銅-錫合金電鍍覆膜表面形成厚度 2μm 之銅-錫-鈹合金電鍍覆膜之後水洗之。

<<銅-錫-鈹合金電鍍>>

電鍍液之組成

錫酸鈉·三水合物(Na₂SnO₃·3H₂O)

(Sn 換算量 26.7g/l)	60 g/l
氰化銅	
(Cu 換算量 14.2g/l)	20 g/l
氰化鈀鉀水合物 ($K_2Pd(CN)_4 \cdot 3H_2O$)	
(Pd 換算量 9.3g/l)	30 g/l
胺基磺酸 (NH_2SO_2H)	10 g/l
氰化鉀(單體)	30 g/l
氫氧化鉀	60 g/l

電鍍條件

pH	12.5 至 13
液溫	50 至 55°C
電流密度(DK)	2 A/dm ²
成膜速度	0.33 μm/分鐘

接著，將具有此銅-錫-鈀合金電鍍覆膜的手錶帶用基材浸漬於具有下述組成的電鍍液中，依下述電鍍條件進行電鍍，於銅-錫-鈀合金電鍍覆膜表面形成厚度 0.2 μm 之鈀觸擊電鍍覆膜(快速電鍍)之後水洗之。

<<鈀觸擊電鍍>>

電鍍液之組成

純鈀	1 至 3 g/l
----	-----------

電鍍條件

pH	8
液溫	32°C
電流密度(DK)	3 至 5 A/dm ²

時間 30 秒鐘

接著，將此基材安裝於濺鍍裝置內，於氬氣氛中進行
基材表面之轟擊清淨。

接著，於此基材表面所形成的鈮觸擊電鍍覆膜表面，
依濺鍍法按下述成膜條件形成厚度 0.2 至 0.5 μ m 之鈦電鍍
覆膜。

成膜條件

靶：	鈦
濺鍍氣體：	氬氣
成膜壓力：	0.2 至 0.9Pa
靶電力：	1.0 至 2.0kW
偏壓電壓：	接地至 -300V

接著，於此基材表面所形成的鈦電鍍覆膜表面，依濺
鍍法按下述成膜條件形成厚度 0.4 μ m 之碳化鈦電鍍覆膜。

成膜條件

靶：	鈦
濺鍍氣體：	C ₂ H ₄ 和 CH ₄ 與 C ₆ H ₆ 的混合氣體
成膜壓力：	0.2 至 0.9Pa
靶電力：	1.0 至 2.0kW
偏壓電壓：	接地至 -300V

接著，於此基材表面所形成的碳化鈦電鍍覆膜表面，
依濺鍍法按下述之成膜條件形成具有厚度 0.5 μ m 之白色色
調的不銹鋼覆膜，製得手錶帶。

成膜條件

靶：	無鎳之肥粒鐵系不銹鋼 SUS444
濺鍍氣體：	氬氣
成膜壓力：	0.2 至 0.9Pa
靶電力：	1.0 至 2.0kW
偏壓電壓：	接地至 -300V

就所得的手錶帶，依上述方法進行電鍍覆膜之耐蝕性試驗。其結果，評級為 9.8 以上，而為合格。

實施例 16

實施例 15 中，作為鈦電鍍覆膜、碳化鈦電鍍覆膜以及具有白色色調的不銹鋼覆膜之形成方法除採用電弧法而不用濺鍍法以外，其餘則與實施例 15 同樣之方式形成鈦電鍍覆膜、碳化鈦電鍍覆膜以及具有厚度 0.5 μ m 之白色色調的不銹鋼覆膜，製得手錶帶。此等的電弧法之成膜條件為如下所述。

鈦電鍍覆膜之成膜條件

靶：	鈦
氣體：	氬氣
成膜壓力：	1.0 至 3.0Pa
靶電流：	80 至 100A
偏壓電壓：	-50 至 -200V

碳化鈦電鍍覆膜之成膜條件

靶：	鈦
氣體：	C ₂ H ₄ 和 CH ₄ 與 C ₆ H ₆ 的混合氣體
成膜壓力：	1.0 至 3.0Pa

靶電流：80 至 100A
 偏壓電壓：-50 至 -200V

不銹鋼覆膜之成膜條件

靶：無鎳之肥粒鐵系不銹鋼 SUS 444
 氣體：氬氣
 成膜壓力：1.0 至 3.0Pa
 靶電流：80 至 100A
 偏壓電壓：-50 至 -200V

就所得的手錶帶，依上述方法進行電鍍覆膜之耐蝕性試驗。其結果，評級為 9.8 以上而為合格。

實施例 17

實施例 15 中，作為鈦電鍍覆膜、碳化鈦電鍍覆膜以及不銹鋼覆膜之形成方法除採用離子電鍍法而不用濺鍍法以外，其餘則與實施例 15 同樣方式形成鈦電鍍覆膜、碳化鈦電鍍覆膜以及具有厚度 0.5 μ m 之白色色調的不銹鋼覆膜，製得手錶帶。此等的電鍍法之成膜條件為如下所述。

鈦電鍍覆膜之成膜條件

蒸發原：鈦
 氣體：氬氣
 成膜壓力：0.15 至 0.65Pa
 陽極電壓：40 至 60V
 偏壓電壓：
 接地至 -200V
 燈絲電流：50A

E/B : 10kV、0.25 至 0.35mA

碳化鈦電鍍覆膜之成膜條件

蒸發原 : 鈦
 氣體 : C_2H_4 和 CH_4 與 C_6H_6 的混合氣體
 成膜壓力 : 0.15 至 0.65Pa
 陽極電壓 : 40 至 60V
 偏壓電壓 :

接地至 -200V

燈絲電流 : 50A

E/B : 10kV、0.25 至 0.35mA

不銹鋼覆膜之成膜條件

蒸發原 : 無鎳之肥粒鐵系不銹鋼 SUS444
 氣體 : 氬氣
 成膜壓力 : 0.15 至 0.65Pa
 陽極電壓 : 40 至 50V
 偏壓電壓 :

接地至 -200V

燈絲電流 : 50A

E/B : 10kV、0.2 至 0.3mA

就所得的手錶帶，依上述方法進行電鍍覆膜之耐蝕性試驗。其結果，評級為 9.8 以上，而為合格。

實施例 18

首先，將鋅經機械加工所得的手錶外殼用基材，使用有機溶劑予以洗淨、脫脂。

接著，將此手錶外殼用基材浸漬於具有下述組成的電鍍液中，按下述電鍍條件進行電鍍，於此基材表面形成厚度 $2\mu\text{m}$ 之銅-錫合金電鍍覆膜之後水洗之。

<<銅-錫合金電鍍>>

電鍍液之組成

銅	15 g/l
錫	15 g/l
鋅	1 g/l
氰化鉀(單體)	30 ± 2 g/l

電鍍條件

pH	12.7
液溫	50°C
電流密度(DK)	$2\text{A}/\text{dm}^2$
成膜速度	3 分鐘/ $1\mu\text{m}$

接著，將具有此銅-錫合金電鍍覆膜的手錶外殼用基材浸漬於具有下述組成的電鍍液中，依下述之電鍍條件進行電鍍，於銅-錫合金電鍍覆膜表面形成厚度 $2\mu\text{m}$ 之銅-錫-鈹合金電鍍覆膜之後水洗之。

<<銅-錫-鈹合金電鍍>>

電鍍液之組成

錫酸鈉·三水合物($\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)	
(Sn 換算量 26.7 g/l)	60 g/l
氰化銅	
(Cu 換算量 14.2 g/l)	20 g/l

氰化鉍鉀水合物 ($K_2Pd(CN)_4 \cdot 3H_2O$)

(Pd 換算量 9.3 g/l) 30 g/l

胺基磺酸 (NH_2SO_2H) 10 g/l

氰化鉀 (單體) 30 g/l

氫氧化鉀 60 g/l

電鍍條件

pH 12.5 至 13

液溫 50 至 55°C

電流密度 (DK) 2 A/dm²

成膜速度 0.33 μm/分鐘

接著，將具有此銅-錫-鉍合金電鍍覆膜的手錶外殼用基材浸漬於具有下述組成的電鍍液中，按下述之電鍍條件進行電鍍，於銅-錫-鉍合金電鍍覆膜表面形成厚度 0.1 至 0.2 μm 之金觸擊電鍍覆膜(快速電鍍)之後水洗之。

<<金觸擊電鍍>>

電鍍液之組成

金 3 至 5 g/l

硫酸 10 g/l

電鍍條件

pH <1(具體而言，0.3 至 1 以下)

液溫 20 至 35°C

電流密度 (DK) 3 至 5 A/dm²

時間 30 秒鐘

將著，將此基材安裝於濺鍍裝置內，於氫氣氛中進行

基材表面之轟擊清淨。

接著，於此基材表面所形成的金觸擊電鍍覆膜表面，依濺鍍法按下述成膜條件形成厚度 0.2 至 0.5 μm 之鈦電鍍覆膜。

成膜條件

靶：	鈦
濺鍍氣體：	氬氣
成膜壓力：	0.2 至 0.9Pa
靶電力：	1.0 至 2.0kW
偏壓電壓：	接地至 -300V

接著，於此基材表面所形成的鈦電鍍覆膜表面，依濺鍍法按下述成膜條件形成具有厚度 0.3 μm 之白色色調的不銹鋼覆膜，製得手錶外殼。

成膜條件

靶：	無鎳之肥粒鐵系不銹鋼 SUS444
濺鍍氣體：	氬氣
成膜壓力：	0.2 至 0.9Pa
靶電力：	1.0 至 2.0kW
偏壓電壓：	接地至 -300V

就所得的手錶外殼，依上述方法進行電鍍覆膜之耐蝕性試驗。其結果，評級為 9.8 以上，而為合格。

實施例 19

實施例 18 中，作為鈦電鍍覆膜及不銹鋼覆膜之形成方法除採用電弧法而不用濺鍍法以外，其餘則與實施例 18

同樣方式形成鈦電鍍覆膜及具有厚度 $0.3\mu\text{m}$ 之白色色調的不銹鋼覆膜，製得手錶外殼。此等的電弧法之成膜條件為如下所述。

鈦覆膜之成膜條件

靶：	鈦
氣體：	氬氣
成膜壓力：	1.0 至 3.0Pa
靶電流：	80 至 100A
偏壓電壓：	-50 至 -200V

不銹鋼覆膜之成膜條件

靶：	無鎳之肥粒鐵系不銹鋼 SUS444
氣體：	氬氣
成膜壓力：	1.0 至 3.0Pa
靶電流：	80 至 100A
偏壓電壓：	-50 至 -200V

就所得的手錶外殼，依上述方法進行電鍍覆膜之耐蝕性試驗。其結果，評級為 9.8 以上，而為合格。

實施例 20

實施例 18 中，作為鈦電鍍覆膜及不銹鋼覆膜之形成方法除採用離子電鍍法而不用濺鍍法以外，其餘則與實施例 12 同樣方式形成鈦電鍍覆膜及具有厚度 $0.3\mu\text{m}$ 之白色色調的不銹鋼覆膜，製得手錶外殼。此等的離子電鍍法之成膜條件為如下所述。

鈦電鍍覆膜之成膜條件

蒸發原：	鈦
氣體：	氬氣
成膜壓力：	0.15 至 0.65Pa
陽極電壓：	40 至 60V
偏壓電壓：	
接地至 -200V	
燈絲電流：	50A
E/B：	10kV、0.25 至 0.35mA

不銹鋼覆膜之成膜條件

蒸發原：	無鎳之肥粒鐵系不銹鋼 SUS444
氣體：	氬氣
成膜壓力：	0.15 至 0.65Pa
陽極電壓：	40 至 50V
偏壓電壓：	接地至 -200V
燈絲電流：	50A
E/B：	10kV、0.2 至 0.3mA

就所得的手錶外殼，依上述方法進行電鍍覆膜之耐蝕性試驗。其結果，評級為 9.8 以上，而為合格。

實施例 21

首先，將黃銅經機械加工所得的手錶帶用基材，使用有機溶劑予以洗淨、脫脂。

接著，將此基材浸漬於具有下述組成的電鍍液中，按下述電鍍條件進行電鍍，於基材表面形成厚度 3 μ m 之銅-錫合金電鍍覆膜(合金比：Cu 75 重量%、Sn 20 重量%、Zn

5 重量%)之後水洗之。在此，銅-錫合金電鍍覆膜中，通常包括含有少量鋅者。

<<銅-錫合金電鍍>>

電鍍液之組成

氰化銅	15g/l(換算為 Cu)
錫酸鈉	15g/l(換算為 Sn)
氰化鋅	1g/l(換算為 Zn)
KOH(氫氧化鉀)	20 g/l
KCN(氰化鉀)(單體)	30g/l

光澤劑 B(商品名)(日本新金屬公司製)10ml/l

電鍍條件

pH	12.5(50℃時)
液溫	50℃
電流密度(DK)	2.0A/dm ²
電解時間	12 分鐘

電鍍液之攪拌 依陰極鎖扣裝置(cathode

locker)方法的齒條(rack)之旋轉

接著，將具有此銅-錫合金電鍍覆膜的手錶帶用基材浸漬於具有下述組成的電鍍液中，依下述電鍍條件進行電鍍，於銅-錫合金電鍍覆膜表面形成厚度 2.5μm 之銅-錫-鋅合金電鍍覆膜(合金比：Cu 50 重量%、Sn 35 重量%、Zn 15 重量%)之後水洗之。

<<銅-錫-鋅合金電鍍>>

電鍍液之組成

氰化銅	8.5g/l(換算為 Cu)
錫酸鈉	34.0g/l(換算為 Sn)
氰化鋅	1g/l(換算為 Zn)
KOH	20 g/l
KCN (單體)	30g/l
光澤劑 1-1(商品名)(日本德克莎公司製)	0.5ml/l
光澤劑 2(商品名)(日本德克莎公司製)	0.5ml/l

電鍍條件

pH	13.0(於 60℃ 時)
液溫	60.0℃
電流密度(DK)	2.0A/dm ²
電解時間	15 分鐘

接著，將具有此銅-錫-鋅合金電鍍覆膜的手錶帶用基材浸漬於具有下述組成的電鍍液中，依下述電鍍條件進行電鍍，於銅-錫-鋅合金電鍍覆膜表面形成厚度 0.1 至 0.2 μ m 之金觸擊電鍍覆膜(快速電鍍)之後水洗之。

<<金觸擊電鍍>>

電鍍液之組成

氰化金鉀(KAu(CN) ₄)	2.0g/l(換算為 Au)
硫酸(10%水溶液)	10g/l

電鍍條件

pH	0.3 至 1
液溫	室溫
電流密度(DK)	3A/dm ²

電解時間

15 秒鐘

接著，將此基材安裝於濺鍍裝置內，於氫氣氛中進行基材表面的轟擊清淨。

接著，於此基材表面所形成的金觸擊電鍍覆膜表面，依濺鍍法按下述成膜條件形成具有厚度 $0.5\mu\text{m}$ 之白色色調的不銹鋼覆膜，製得手錶帶。

成膜條件

靶：	沃斯田鐵系不銹鋼 SUS 310S
濺鍍氣體：	氫氣
成膜壓力：	0.2 至 0.9Pa
靶電力：	1.0 至 2.0kW
偏壓電壓：	接地至 -300V

就所得的手錶帶，依上述方法進行電鍍覆膜之耐蝕性試驗。其結果，評級為 9.8 以上，而為合格。

實施例 22

首先，將鋅經機械加工所得的手錶帶用基材，使用有機溶劑予以洗淨、脫脂。

接著，將此手錶帶用基材浸漬於具有下述組成的電鍍液中，依下述電鍍條件進行電鍍，於此基材表面形成厚度 $8\mu\text{m}$ 之銅電鍍覆膜之後水洗之。

<<銅電鍍>>

電鍍液組成

焦磷酸銅	100g/l
焦磷酸鉀	340g/l

檸檬酸銨 10 g/l

氨 3 g/l

電鍍條件

pH 8.5

液溫 50℃

電流密度(DK) 3 A/dm²

接著，將具有此銅電鍍覆膜的基材浸漬於具有下述組成的電鍍液中，依下述電鍍條件進行電鍍，於基材表面形成厚度 3μm 之銅-錫合金電鍍覆膜(合金比：Cu 75 重量%、Sn 20 重量%、Zn 5 重量%)之後水洗之。

<<銅-錫合金電鍍>>

電鍍液之組成

氰化銅 15 g/l(換算為 Cu)

錫酸鈉 15 g/l(換算為 Sn)

氰化鋅 1 g/l(換算為 Zn)

KOH 20 g/l

KCN(單體) 30 g/l

光澤劑 B(商品名)(日本新金屬公司製) 10 ml/l

電鍍條件

pH 12.5(50℃時)

液溫 50℃

電流密度(DK) 2.0 A/dm²

電解時間 12 分鐘

電鍍液之攪拌 依陰極鎖扣裝置方式的齒條

之旋轉

接著，將具有此銅-錫合金電鍍覆膜的手錶帶用基材浸漬於具有下述組成的電鍍液中，依下述電鍍條件進行電鍍，於銅-錫合金電鍍覆膜表面形成厚度 $2.5\mu\text{m}$ 之銅-錫-鋅合金電鍍覆膜(合金比：Cu 50 重量%、Sn 35 重量%、Zn 15 重量%)之後水洗之。

<<銅-錫-鋅合金電鍍>>

電鍍液之組成

氰化銅	8.5g/l(換算為 Cu)
錫酸鈉	34.0g/l(換算為 Sn)
氰化鋅	1g/l(換算為 Zn)
KOH	20 g/l
KCN(單體)	50g/l
光澤劑 1-1(商品名)(日本德克莎公司製)	0.5ml/l
光澤劑 2(商品名)(日本德克莎公司製)	0.5ml/l

電鍍條件

pH	13.0(於 60°C 時)
液溫	60.0°C
電流密度(DK)	$2.0\text{A}/\text{dm}^2$
電解時間	15 分鐘

接著，將具有此銅-錫-鋅合金電鍍覆膜的手錶帶用基材浸漬於具有下述組成的電鍍液中，依下述電鍍條件進行電鍍，於銅-錫-鈦合金電鍍覆膜表面形成厚度 $0.2\mu\text{m}$ 之鈦觸擊電鍍覆膜(快速電鍍)之後水洗之。

<<鈮觸擊電鍍>>

電鍍液之組成

純鈮	1 至 3 g/l
----	-----------

電鍍條件

pH	8
液溫	32°C
電流密度(DK)	3 至 5 A/dm ²
時間	30 秒鐘

接著，將此基材安裝於濺鍍裝置內，並於氬氣氛中進行基材表面之轟擊清淨。

接著，於此基材表面所形成的鈮觸擊電鍍覆膜表面，依濺鍍法按下述成膜條件形成具有厚度 1.0μm 之白色色調的不銹鋼覆膜，製得手錶帶。

成膜條件

靶：	沃斯田鐵系不銹鋼 SUS 310S
濺鍍氣體：	氬氣
成膜壓力：	0.2 至 0.9 Pa
靶電力：	1.0 至 2.0 kW
偏壓電壓：	接地至 -300 V

就所得的手錶帶，依上述方法進行電鍍覆膜之耐蝕性試驗。其結果，評級為 9.8 以上，而為合格。

實施例 23

首先，將鎂合金(組成：Al=8.3 至 11.0%、Zn=0.3 至 1.0%、Mn=0.13 至 0.5%、其餘為 Mg)經機械加工所得的耳

飾用基材使用有機溶劑予以洗淨、脫脂。

接著，將此耳飾用基材浸漬於具有下述組成的電鍍液中，依下述電鍍條件進行電鍍，於此基材表面形成厚度 $8\mu\text{m}$ 之銅電鍍覆膜之後水洗之。

<<銅電鍍>>

電鍍液組成

焦磷酸銅	100 g/l
焦磷酸鉀	340 g/l
檸檬酸銨	10 g/l
氨	3 g/l

電鍍條件

pH	8.5
液溫	50℃
電流密度(DK)	3 A/dm ²

接著，將具有此銅電鍍覆膜的基材浸漬於具有下述組成的電鍍液中，依下述電鍍條件進行電鍍，於基材表面形成厚度 $2.5\mu\text{m}$ 之銅-錫-鋅合金覆膜(合金比：Cu 50 重量%、Sn 35 重量%、Zn 15 重量%)之後水洗之。

<<銅-錫-鋅合金電鍍>>

電鍍液之組成

氰化銅	8.5 g/l(換算為 Cu)
錫酸鈉	34.0 g/l(換算為 Sn)
氰化鋅	1.0 g/l(換算為 Zn)
KOH	20 g/l

KCN (單體)	50g/l
光澤劑 1-1(商品名)(日本德克莎公司製)	0.5ml/l
光澤劑 2(商品名)(日本德克莎公司製)	0.5ml/l

電鍍條件

pH	13.0(於 60°C)
液溫	60.0°C
電流密度(DK)	2.0A/dm ²
電解時間	15 分鐘

接著，將此基材安裝於離子電鍍裝置內，於氫氣氛中進行基材表面之轟擊清淨。

接著，於此基材表面所形成的銅-錫-鋅合金電鍍覆膜表面，依濺鍍法按下述成膜條件形成具有厚度 1.2μm 之白色色調的不銹鋼覆膜，製得耳飾。

成膜條件

蒸發源：	沃斯田鐵系不銹鋼 SUS 310S
氣體：	氫氣
成膜壓力：	0.2 至 0.9Pa
靶電力：	1.0 至 2.0kW
偏壓電壓：	接地至 -300V

就所得的耳飾，依上述方法進行電鍍覆膜之耐蝕性試驗。其結果，評級為 9.8 以上，而為合格。

實施例 24

首先，將黃銅經機械加工所得的手錶帶用基材，使用有機溶劑予以洗淨、脫脂。

接著，將此手錶帶用基材浸漬於具有下述組成的電鍍液中，按下述電鍍條件進行電鍍，於此基材表面形成厚度 $3\mu\text{m}$ 之銅-錫合金覆膜(合金比：Cu 75 重量%、Sn 20 重量%、Zn 5 重量%)之後水洗之。

<<銅-錫合金電鍍>>

電鍍液之組成

氰化銅	15g/l(換算為 Cu)
錫酸鈉	15g/l(換算為 Sn)
氰化鋅	1g/l(換算為 Zn)
KOH	20 g/l
KCN(單體)	30g/l

光澤劑 B(商品名)(日本新金屬公司製)10ml/l

電鍍條件

pH	12.5(於 50°C)
液溫	50°C
電流密度(DK)	$2.0\text{A}/\text{dm}^2$
電解時間	12 分鐘

電鍍液之攪拌 依陰極鎖扣方法的齒條之旋轉

接著，將具有此銅-錫合金電鍍覆膜的手錶帶用基材浸漬於具有下述組成的電鍍液中，依下述電鍍條件，按下述條件進行電鍍，於銅-錫合金電鍍覆膜表面形成厚度 $2.5\mu\text{m}$ 之銅-錫-鋅合金電鍍覆膜(合金比：Cu 50 重量%、Sn 35 重量%、Zn 15 重量%)之後水洗之。

<<銅-錫-鋅合金電鍍>>

電鍍液之組成

氰化銅	8.5g/l(換算為 Cu)
錫酸鈉	34.0g/l(換算為 Sn)
氰化鋅	1.0g/l(換算為 Zn)
KOH	20 g/l
KCN (單體)	50g/l
光澤劑 1-1(商品名)(日本德克莎公司製)	0.5ml/l
光澤劑 2(商品名)(日本德克莎公司製)	0.5ml/l

電鍍條件

pH	13.0(於 60℃)
液溫	60.0℃
電流密度(DK)	2.0A/dm ²
電解時間	15 分鐘

接著，將具有此銅-錫-鋅合金電鍍覆膜的手錶帶用基材浸漬於具有下述組成的電鍍液中，依下述電鍍條件進行電鍍，於銅-錫-鋅合金電鍍覆膜表面形成厚度 0.2μm 之鈰觸擊電鍍覆膜(快速電鍍)之後水洗之。

<<鈰觸擊電鍍>>

電鍍液之組成

純鈰	1 至 3g/l
----	----------

電鍍條件

pH	8
液溫	32℃
電流密度(DK)	3 至 5A/dm ²

時間

30 秒鐘

接著，將此基材安裝於濺鍍裝置內，於氬氣氛中進行基材表面之轟擊清淨。

接著，於此基材表面所形成的鈮觸擊電鍍覆膜表面，依濺鍍法按下述成膜條件形成厚度 0.2 至 0.5 μm 之鈮電鍍覆膜。

成膜條件

靶：	鈮
濺鍍氣體：	氬氣
成膜壓力：	0.2 至 0.9Pa
靶電力：	1.0 至 2.0kW
偏壓電壓：	接地至 -300V

接著，於此基材表面所形成的鈮電鍍覆膜表面，依濺鍍法按下述成膜條件形成厚度 0.4 μm 之碳化鈮電鍍覆膜。

成膜條件

靶：	鈮
濺鍍氣體：	氬與 C_2H_4 的混合氣體
成膜壓力：	0.2 至 0.9Pa
靶電力：	1.0 至 2.0kW
偏壓電壓：	接地至 -300V

接著，於此基材表面所形成的鈮電鍍覆膜表面，依濺鍍法按下述成膜條件形成具有厚度 0.5 μm 之白色色調的不銹鋼覆膜，製得手錶帶。

成膜條件

靶：	沃斯田鐵系不銹鋼 SUS 310S
濺鍍氣體：	氫氣
成膜壓力：	0.2 至 0.9Pa
靶電力：	1.0 至 2.0kW
偏壓電壓：	接地至 -300V

就所得手錶帶，依上述方法進行電鍍覆膜之耐蝕性試驗。其結果，評級為 9.8 以上，而為合格。

實施例 25

實施例 24 中，當依濺鍍法形成碳化鈦電鍍覆膜之際，除作為濺鍍氣體而使用氫氣與 CH_4 的混合氣體以外，其餘則與實施例 24 同樣方式製得手錶帶。

就所得的手錶帶，依上述方法進行電鍍覆膜之耐蝕性試驗。其結果，評級為 9.8 以上，而為合格。

實施例 26

實施例 24 中，當依濺鍍法形成碳化鈦電鍍覆膜之際，除作為濺鍍氣體而使用氫氣與 C_6H_6 的混合氣體以外，其餘則與實施例 24 同樣方式製得手錶帶。

就所得的手錶帶，依上述方法進行電鍍覆膜之耐蝕性試驗。其結果，評級為 9.8 以上，而為合格。

實施例 27

首先，將鋅經機械加工所得手錶外殼用基材，使用有機溶劑予以洗淨、脫脂。

接著，將此手錶外殼用基材浸漬於具有下述組成的電鍍液中，按下述之電鍍條件進行電鍍，於此基材表面形成

厚度 $3\mu\text{m}$ 之銅-錫合金電鍍覆膜(合金比：Cu 75 重量%、Sn 20 重量%、Zn 5 重量%)之後水洗之。

<<銅-錫合金電鍍>>

電鍍液之組成

氰化銅	15g/l(換算為 Cu)
錫酸鈉	15g/l(換算為 Sn)
氰化鋅	1g/l(換算為 Zn)
KOH	20 g/l
KCN(單體)	30g/l

光澤劑 B(商品名)(日本新金屬公司製)10ml/l

電鍍條件

pH	12.5(於 50°C)
液溫	50°C
電流密度(DK)	$2.0\text{A}/\text{dm}^2$
電解時間	12 分鐘
電解液之攪拌	依陰極鎖扣裝置方式的齒條

之旋轉

接著，將具有此銅-錫合金電鍍覆膜的手錶外殼用基材浸漬於具有下述組成的電鍍液中，按下述電鍍條件進行電鍍，於銅-錫合金電鍍覆膜表面形成厚度 $2.5\mu\text{m}$ 之銅-錫-鋅合金電鍍覆膜(合金比：Cu 50 重量%、Sn 35 重量%、Zn 15 重量%)之後水洗之。

<<銅-錫-鋅合金電鍍>>

電鍍液之組成

氰化銅	8.5g/l(換算為 Cu)
錫酸鈉	34.0g/l(換算為 Sn)
氰化鋅	1g/l(換算為 Zn)
KOH	20 g/l
KCN (單體)	50g/l
光澤劑 1-1(商品名)(日本德克莎公司製)	0.5ml/l
光澤劑 2(商品名)(日本德克莎公司製)	0.5ml/l

電鍍條件

pH	13.0(於 60℃)
液溫	60.0℃
電流密度(DK)	2.0A/dm ²
電解時間	15 分鐘

接著，將具有此銅-錫-鋅合金電鍍覆膜的手錶外殼用基材浸漬於具有下述組成的電鍍液中，按下述之電鍍條件進行電鍍，於銅-錫-鋅合金電鍍覆膜表面形成厚度 0.1 至 0.2 μ m 之金觸擊電鍍覆膜(快速電鍍)之後水洗之。

<<金觸擊電鍍>>

電鍍液之組成

氰化金鉀(KAu(CN) ₄)	2.0g/l(換算為 Au)
硫酸(10%水溶液)	10g/l

電鍍條件

pH	0.3 至 1
液溫	室溫
電流密度(DK)	3A/dm ²

電解時間 15 秒鐘

接著，將此基材安裝於濺鍍裝置內，於氬氣氛中進行
基材表面之轟擊清淨。

接著，於此基材表面所形成的金觸擊電鍍覆膜表面，
依濺鍍法按下述成膜條件形成厚度 0.2 至 0.5 μ m 之鈦電鍍
覆膜。

成膜條件

靶：	鈦
濺鍍氣體：	氬氣
成膜壓力：	0.2 至 0.9Pa
靶電力：	1.0 至 2.0kW
偏壓電壓：	接地至 -300V

接著，於此基材表面所形成的鈦電鍍覆膜表面，依濺
鍍法按下述成膜條件形成具有厚度 0.3 μ m 之白色色調的不
銹鋼覆膜，製得手錶外殼。

成膜條件

靶：	沃斯田鐵系不銹鋼 SUS 310S
濺鍍氣體：	氬氣
成膜壓力：	0.2 至 0.9Pa
靶電力：	1.0 至 2.0kW
偏壓電壓：	接地至 -300V

就所得的手錶外殼，依上述方法進行電鍍覆膜之耐蝕
性試驗。其結果，評級為 9.8 以上，而為合格。

實施例 28

首先，將黃銅經機械加工所得的手錶帶用基材，使用有機溶劑予以洗淨、脫脂。

接著，將此基材浸漬於具有下述組成的電鍍液中，按下述電鍍條件進行電鍍，於基材表面形成厚度 0.1 至 0.2 μm 之鎳觸擊電鍍覆膜(快速電鍍)之後水洗之。

<<鎳觸擊電鍍>>

電鍍液之組成

氯化鎳	180g/l
-----	--------

鹽酸	100g/l
----	--------

電鍍條件

pH	0.3 至 1
----	---------

液溫	常溫
----	----

電流密度(DK)	3 至 5 A/dm ²
----------	-------------------------

時間	30 至 60 秒鐘
----	------------

接著，將具有此鎳觸擊電鍍覆膜的手錶帶用基材浸漬於具有下述組成的電鍍液中，按下述之電鍍條件進行電鍍，於鎳觸擊電鍍覆膜表面形成厚度 2 μm 之鎳電鍍覆膜之後水洗之。

<<鎳電鍍>>

電鍍液之組成

硫酸鎳	250g/l
-----	--------

氯化鎳	75g/l
-----	-------

硼酸	50g/l
----	-------

光澤劑(江原優吉萊公司製之光澤劑^{#61}) 0.5ml/l

電鍍條件

pH	3.6 至 4.0
液溫	40 至 50°C
電流密度(DK)	3 A/dm ²

接著，將具有此鎳電鍍覆膜的手錶帶用基材浸漬於具有下述組成的電鍍液中，按下述電鍍條件進行電鍍，於鎳電鍍覆膜表面形成厚度 2μm 之鎳-磷合金電鍍覆膜之後水洗之。

<<鎳-磷合金電鍍>>

電鍍液之組成

硫酸鎳	40 至 50 g/l
氫氧化鎳	10 至 20 g/l
次磷酸鈉	3 至 10 g/l
磷酸	10 至 20 g/l
檸檬酸鈉	30 至 50 g/l

電鍍條件

pH	2.6 至 3.2
液溫	55°C
電流密度(DK)	2 A/dm ²

接著，將具有此鎳-磷合金電鍍覆膜的手錶帶用基材浸漬於具有下述組成的電鍍液中，按下述之電鍍條件進行電鍍，於鎳-磷合金電鍍覆膜表面形成厚度 0.2μm 之鈀觸擊電鍍覆膜(快速電鍍)之後水洗、乾燥之。

<<鈀觸擊電鍍>>

電鍍液之組成

純鈮	1 至 3 g/l
----	-----------

電鍍條件

pH	8
液溫	32℃
電流密度(DK)	3 至 5 A/dm ²
時間	30 秒鐘

接著，將此基材安裝於濺鍍裝置內，於氬氣氛中進行基材表面之轟擊清淨。

接著，於此基材表面所形成的鈮觸擊電鍍覆膜表面，依濺鍍法按下述成膜條件形成具有厚度 0.5μm 之白色色調的不銹鋼覆膜。

成膜條件

靶：	沃斯田鐵系不銹鋼 SUS 310S
濺鍍氣體：	氬氣
成膜壓力：	0.2 至 0.9Pa
靶電力：	1.0 至 2.0kW
偏壓電壓：	接地至 -300V

接著，於此裝置內，對上述鎳-磷合金電鍍覆膜按 250℃、30 分鐘之條件實施熱處理(時效硬化處理)，製得手錶帶。

所得的手錶帶之表面硬度(HV；維氏硬度計、25g、保持時間 10 秒鐘)為 650。

又，按與上述同樣方式，形成具有厚度 2μm 之白色色

調的不銹鋼覆膜，再於鎳-磷合金電鍍覆膜按與上述同樣條件實施熱處理，製得手錶帶。

所得的手錶帶之表面硬度(HV；維氏硬度計、25g、保持時間 10 秒鐘)為 650。

將此等手錶帶浸漬於具有下述組成的電鍍液中，按下述電鍍條件進行電鍍，於不銹鋼覆膜表面形成厚度 0.2μm 之鈰快速電鍍覆膜之後水洗、乾燥之。

<<鈰快速電鍍>>

電鍍液之組成

純鈰 1 至 3g/l

電鍍條件

pH 8

液溫 32℃

電流密度(DK) 3 至 5A/dm²

時間 30 秒鐘

就所得的手錶帶，依上述方法進行電鍍覆膜之耐蝕性試驗。其結果，評級為 9.8 以上，而為合格。

實施例 29

首先，將黃銅經機械加工所得的手錶帶用基材，使用有機溶劑予以洗淨、脫脂。

接著，將此手錶帶用基材浸漬於具有下述組成的電鍍液中，按下述電鍍條件進行電鍍，於基材表面形成厚度 3μm 之銅-錫合金電鍍覆膜(合金比：Cu 75 重量%、Sn 20 重量%、Zn 5 重量%)之後水洗之。

<<銅-錫合金電鍍>>

電鍍液之組成

氰化銅	15g/l(換算為 Cu)
錫酸鈉	15g/l(換算為 Sn)
氰化鋅	1g/l(換算為 Zn)
KOH	20 g/l
KCN(單體)	30g/l
光澤劑 B(商品名)(日本新金屬公司製)10ml/l	

電鍍條件

pH	12.5(於 50℃)
液溫	50℃
電流密度(DK)	2.0A/dm ²
電鍍液之攪拌	依陰極鎖扣裝置的齒條之旋轉

接著，將具有此銅-錫合金電鍍覆膜的手錶帶用基材浸漬於具有下述組成的電鍍液中，按下述電鍍條件進行電鍍，於銅-錫合金電鍍覆膜表面形成厚度 2.5 μ m 之銅-錫-鋅合金電鍍覆膜(合金比：Cu 50 重量%、Sn 35 重量%、Zn 15 重量%)之後水洗之。

<<銅-錫-鋅合金電鍍>>

電鍍液之組成

氰化銅	8.5g/l(換算為 Cu)
錫酸鈉	34.0g/l(換算為 Sn)
氰化鋅	1g/l(換算為 Zn)
KOH	20 g/l

KCN (單體)	50g/l
光澤劑 1-1(商品名)(日本德克莎公司製)	0.5ml/l
光澤劑 2(商品名)(日本德克莎公司製)	0.5ml/l

電鍍條件

pH	13.0(於 60°C)
液溫	60.0°C
電流密度(DK)	2.0 A/dm ²
電解時間	15 分鐘

接著，將具有此銅-錫-鋅合金電鍍覆膜的手錶帶用基材浸漬於具有下述組成的電鍍液中，按下述電鍍條件進行電鍍，於銅-錫-鈮合金電鍍覆膜表面形成厚度 0.2μm 之鈮觸擊電鍍覆膜(快速電鍍)之後水洗之。

<<鈮觸擊電鍍>>

電鍍液之組成

純鈮	1 至 3g/l
----	----------

電鍍條件

pH	8
液溫	32°C
電流密度(DK)	3 至 5 A/dm ²
時間	30 秒鐘

接著，將此基材安裝於濺鍍裝置內，於氬氣氛中進行基材表面之轟擊清淨。

接著，於此基材表面所形成的鈮觸擊電鍍覆膜表面，依濺鍍法按下述成膜條件形成具有厚度 1.0μm 之白色色調

的不銹鋼覆膜，製得手錶帶。

成膜條件

靶：	沃斯田鐵系不銹鋼 SUS 310S
濺鍍氣體：	氬氣
成膜壓力：	0.2 至 0.9 Pa
靶電力：	1.0 至 2.0 kW
偏壓電壓：	接地至 -300V

將所得的手錶帶浸漬於具有下述組成的電鍍液中，按下述電鍍條件進行電鍍，於不銹鋼覆膜表面形成厚度 0.2 μm 之鈹快速電鍍覆膜之後水洗、乾燥之。

<<鈹快速電鍍>>

電鍍液之組成

純鈹	1 至 3 g/l
----	-----------

電鍍條件

pH	8
液溫	32°C
電流密度(DK)	3 至 5 A/dm ²
時間	30 秒鐘

就所得的手錶帶，依上述方法進行電鍍覆膜之耐蝕性試驗。其結果，評級為 9.8 以上，而為合格。

另外，就上述實施例 1 至 29 所得的裝飾品(本發明品)，使用思嘉試驗機(股)製之磨耗試驗機「商品名 NUS-ISO-2」，依下述方法進行耐磨耗試驗，以評估耐磨耗性。

又，為評估實施例 1 至 29 所得的裝飾品之耐磨耗性，

作為在來品中在市面上未發生索賠糾紛的裝飾品，採用經研磨精加工所得的表面粗糙度(Ra)在 0.05 至 0.5 μm ，且厚度為 1mm 的黃銅基材上，作為底子電鍍覆膜依序形成有厚度 3 μm 之鎳電鍍覆膜及厚度 1 μm 之鈀-鎳合金電鍍覆膜，作為精加工電鍍覆膜依序形成有厚度 0.8 μm 之金-鎳合金電鍍覆膜及厚度 0.2 μm 之金-鐵合金電鍍覆膜者(以下簡稱 HGP)。

其結果為如第 1 表所示。此磨耗試驗之結果，實施例 1 至 29 所得的裝飾品，即使磨耗次數 200 次，均仍未露出底子電鍍。

耐磨耗試驗

如第 1 圖所示，將形成覆膜的試驗片 1 之覆膜形成面側朝下，使用試驗片押板 2 及試驗按壓螺旋 3，固定於試驗片安裝台 4 之開口部。然後，於磨耗輪 5 上貼上砂紙(未圖示)。對此磨耗輪 5，使用未圖示的天秤機構而施加將砂紙按壓至試驗片 1 之方式的朝上之荷重。

然後，使用能將未圖示的馬達之旋轉運動轉換為往復運動的機構而使試驗片安裝台 4 進行往復運動，並使磨耗輪 5 按試驗片安裝台 4 之每 1 往復，各往箭頭方向旋轉 0.9° 角度。因其旋轉，可使試驗片 1 經常接觸於磨耗輪 5 上所貼上的砂紙尚未磨耗的新的部分。試驗片安裝台 4 之往復次數係可自動設定為按所設定的次數，磨耗試驗機即可自動停止之方式。

再者，作為貼在磨耗輪 5 之用的砂紙，可使用研磨膜

片(lapping film)(即膜片表面上附有粒徑 $0.5\mu\text{m}$ 之 Cr_2O_3 (氧化鉻)粒子者)，而以此砂紙與試驗片 1 之間的接觸荷重為 500g、試驗片安裝台 4 之往復運動次數為 200 次作為條件，進行磨耗試驗。磨耗試驗中，當試驗片 1 之底子電鍍露出時，訂為試驗終點。

本發明中的耐磨耗性之合格與否之判定標準，係與在來品中市面上未發生索賠糾紛的 HGP 之耐磨耗性水準比較之下，按本發明品為同等或更佳的耐磨耗性的情況，作為判定合格或不合格的基準。

第 1 表

	露出底子電鍍覆膜的試驗片之數目		耐磨耗性之合格或不合格
	磨耗次數		
	200 至 250 次	251 至 300 次	
實施例 1	1	4	合格
實施例 2	0	5	合格
實施例 3	0	5	合格
實施例 4	0	5	合格
實施例 5	0	5	合格
實施例 6	1	4	合格
實施例 7	0	5	合格
實施例 8	0	5	合格
實施例 9	0	5	合格
實施例 10	0	5	合格
實施例 11	0	5	合格
實施例 12	0	5	合格
實施例 13	0	5	合格
實施例 14	0	5	合格
實施例 15	0	5	合格
實施例 16	0	5	合格
實施例 17	0	5	合格
實施例 18	1	4	合格
實施例 19	0	5	合格
實施例 20	1	4	合格
實施例 21	0	5	合格
實施例 22	0	5	合格
實施例 23	1	4	合格
實施例 24	0	5	合格
實施例 25	0	5	合格
實施例 26	0	5	合格
實施例 27	0	5	合格
實施例 28	0	5	合格
實施例 29	0	5	合格
對照品 (HGP)	2	3	—

(註)取樣數=5

【圖示簡單說明】

第 1 圖，係為說明耐磨性試驗之方法之用的耐磨試驗機之模式平面圖。

[元件符號說明]

- | | | | |
|---|---------|---|--------|
| 1 | 試驗片 | 2 | 試驗片押板 |
| 3 | 試驗片按壓螺旋 | 4 | 試驗片安裝台 |
| 5 | 磨耗輪 | | |

伍、中文發明摘要：

有關本發明的具有白色覆膜之裝飾品，係由金屬基材、及依乾式電鍍法於該基材表面之至少一部分上所形成的白色色調之不銹鋼覆膜而成者。又，另一種裝飾品，係由非鐵金屬基材、及於該基材表面所形成的底子電鍍覆膜、及依乾式電鍍法於該覆膜表面之至少一部分上所形成的白色色調之不銹鋼覆膜而成者。

有關本發明的具有白色覆膜之裝飾品之製造方法其特徵為包括有：依金屬之機械加工的基材形成步驟、及該基材表面之洗淨、脫脂步驟、及在該基材之乾式電鍍裝置內的轟擊清淨(bombard cleaning)步驟、及依乾式電鍍法於該基材表面形成白色色調之不銹鋼覆膜之製程。又，另一種製造方法之特徵為包括有：依非鐵金屬之機械加工的基材形成步驟、及該基材表面之洗淨、脫脂步驟、及依濕式或乾式電鍍法於該基材表面形成底子電鍍覆膜之步驟、及該覆膜之乾式電鍍裝置內的轟擊清淨步驟、及依乾式電鍍法於該覆膜表面形成白色色調之不銹鋼覆膜之步驟。

如依本發明，則可提供一種作為最外層覆膜廉價而具有長期耐蝕性優異的白色色調之不銹鋼覆膜的低價格品之裝飾品，以及其製造方法。

陸、英文發明摘要：

柒、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (1) 圖。

(二)本代表圖之元件代表符號簡單說明：

- | | | | |
|---|---------|---|--------|
| 1 | 試驗片 | 2 | 試驗片押板 |
| 3 | 試驗片按壓螺旋 | 4 | 試驗片安裝台 |
| 5 | 磨耗輪 | | |

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

4. 如申請專利範圍第 2 項之具有白色覆膜之裝飾品，其中前述底子電鍍覆膜，係依濕式電鍍法所形成的至少 1 層之電鍍覆膜、與依乾式電鍍法所形成的至少 1 層之電鍍覆膜而成的多層構造。
5. 如申請專利範圍第 2 項之具有白色覆膜之裝飾品，其中前述底子電鍍覆膜，係依濕式電鍍法所形成的由金、銅、鎳、鉻、錫、鈀(palladium)、鎳-磷合金、鎳-磷合金以外之鎳合金、銅-鎳-鈀合金、銅-鎳-鈀合金以外之銅合金、銅-錫-鈀合金以外之錫合金、以及銅-錫-鈀合金以外之鈀合金而成的群中所選出的至少 1 種金屬而成的覆膜。
6. 如申請專利範圍第 5 項之具有白色覆膜之裝飾品，其中作為前述底子電鍍覆膜的鎳-磷合金電鍍覆膜，係經實施時效硬化處理的硬質覆膜。
7. 如申請專利範圍第 2 項之具有白色覆膜之裝飾品，其中前述底子電鍍覆膜，係依濕式電鍍法所形成的由金、銅、鉻、錫、鈀、銅-錫-鈀合金、銅-錫-鈀合金以外之銅合金、銅-錫-鈀合金以外之錫合金、以及銅-錫-鈀合金以外之鈀合金而成的群中所選出的至少 1 種不含鎳的金屬而成的覆膜。
8. 如申請專利範圍第 2 項之具有白色覆膜之裝飾品，其中前述底子電鍍覆膜，係依乾式電鍍法所形成的由碳化鈦、碳化鋳或碳化鈮而成的覆膜。
9. 如申請專利範圍第 2、4 至 8 項之任一項之具有白色覆

膜之裝飾品，其中前述底子電鍍覆膜全體之厚度為在 0.2 至 30 μm 之範圍內。

10. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之具有白色覆膜之裝飾品，其中前述白色色調之不銹鋼覆膜，係由具有碳 0.01 至 0.12 容量%、矽 0.1 至 1.0 容量%、錳 1.0 至 2.5 容量%、鎳 8 至 22 容量%、鉻 15 至 26 容量%之組成的沃斯田鐵系不銹鋼而成。
11. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之具有白色覆膜之裝飾品，其中前述白色色調之不銹鋼覆膜，係由具有碳 0.01 至 0.12 容量%、矽 0.1 至 1.0 容量%、錳 1.0 至 2.5 容量%、鉻 14 至 20 容量%、鉬 0.4 至 2.5 容量%之組成的不含鎳的肥粒鐵系不銹鋼而成。
12. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之具有白色覆膜之裝飾品，其中前述白色色調之不銹鋼覆膜，係依屬於乾式電鍍法的濺鍍法、電弧法或離子電鍍(ion-plating)法所形成者。
13. 如申請專利範圍第 1、2、4 至 8 項之任一項之具有白色覆膜之裝飾品，其中於前述不銹鋼覆膜之厚度為 0.1 至 2.0 μm 。
14. 如申請專利範圍第 1、2、4 至 8 項之任一項之具有白色覆膜之裝飾品，其中於前述基材表面或底子電鍍覆膜表面，除依乾式電鍍法所形成的白色色調之不銹鋼覆膜之外，尚依乾式電鍍法形成有與該不銹鋼覆膜色調不同的至少 1 層電鍍膜。

15.如申請專利範圍第 14 項之具有白色覆膜之裝飾品，其中與前述不銹鋼覆膜不同的電鍍覆膜，係由金、金合金、氮化鈦或氮化鋯而成的至少 1 種覆膜。

16.如申請專利範圍第 3 項之具有白色覆膜之裝飾品，其中前述白色色調之貴金屬覆膜，係依乾式電鍍法所形成的由鈮、白金、銑、金合金、銀以及銀合金而成的群中所選出的貴金屬而成的覆膜。

17.一種具有白色覆膜的裝飾品之製造方法，其特徵為包括：

依碳化鎢或碳化鈮之機械加工形成裝飾品用基材的步驟，及

將該基材表面洗淨、脫脂的步驟，及

將該基材安裝於由濺鍍裝置、電弧裝置以及離子電鍍裝置中所選出的至少 1 種乾式裝置內，並在氬氣氛中進行該基材表面之轟擊清淨的步驟，及

在使用氬氣，且將成膜壓力設定在 0.15 至 3.0Pa 及將偏壓電壓設定在接地至 -300V 的成膜條件下，依乾式電鍍法於該基材表面形成白色色調之不銹鋼覆膜的步驟，

其中前述白色色調之不銹鋼覆膜，係由含有碳、矽、錳、鎳、鉻的沃斯田鐵系不銹鋼，或由含有碳、矽、錳、鉻、鉬的不含鎳的肥粒鐵系不銹鋼而成。

18.一種具有白色覆膜的裝飾品之製造方法，其特徵為包括：

依由銅、銅合金、鋁、鋁合金、鋅、鋅合金、鎂以及鎂合金而成的群中所選出的至少 1 種非鐵金屬之機械加工形成裝飾品用基材的步驟，及

將該基材表面洗淨、脫脂的步驟，及

依濕式電鍍法或乾式電鍍法形成底子電鍍覆膜的步驟，及

將具有該底子覆膜的基材安裝於由濺鍍裝置、弧光裝置以及離子電鍍裝置中所選出的至少 1 種乾式裝置內，並在氬氣氛中進行該基材表面之轟擊清淨的步驟，及

在使用氬氣，且將成膜壓力設定在 0.15 至 3.0Pa 及將偏壓電壓設定在接地至 -300V 的成膜條件下，依乾式電鍍法於前述底子電鍍覆膜表面形成白色色調之不銹鋼覆膜的步驟，

其中前述白色色調之不銹鋼覆膜，係由含有碳、矽、錳、鎳、鉻的沃斯田鐵系不銹鋼，或由含有碳、矽、錳、鉻、鉬的不含鎳的肥粒鐵系不銹鋼而成。

19. 如申請專利範圍第 17 項或第 18 項之具有白色覆膜的裝飾品之製造方法，其中再包括於前述之白色色調之不銹鋼覆膜之形成步驟之後，依乾式電鍍法於該不銹鋼覆膜表面形成厚度 0.04 至 0.3 μm 之白色色調之貴金屬覆膜的步驟。

20. 如申請專利範圍第 18 項之具有白色覆膜之裝飾品之製造方法，其中前述底子電鍍覆膜，係由依濕式電鍍法於

前述基材表面所形成的至少 1 層之電鍍覆膜、及依乾式電鍍法於該電鍍覆膜表面所形成的至少 1 層之電鍍覆膜而成的多層構造之覆膜。

21. 如申請專利範圍第 18 項之具有白色覆膜之裝飾品之製造方法，其中作為前述底子電鍍覆膜，依濕式電鍍法形成由金、銅、鎳、鉻、錫、鈮、鎳-磷合金、鎳-磷合金以外之鎳合金、銅-鎳-鈮合金、銅-錫-鈮合金以外之銅合金、銅-錫-鈮合金以外之錫合金、以及銅-錫-鈮合金以外之鈮合金而成的群中所選出的至少 1 種金屬而成的覆膜。
22. 如申請專利範圍第 21 項之具有白色覆膜之裝飾品之製造方法，其中對屬於前述底子電鍍覆膜的鎳-磷合金電鍍覆膜，實施 200 至 450℃ 下 20 至 60 分鐘之時效硬化 (age hardening) 處理，以使鎳-磷合金電鍍覆膜硬質化。
23. 如申請專利範圍第 18 項之具有白色覆膜的裝飾品之製造方法，其中作為前述底子電鍍覆膜，依濕式電鍍法形成由金、銅、鉻、錫、鈮、銅-錫-鈮合金、銅-錫-鈮合金以外之銅合金、銅-錫-鈮合金以外之錫合金、以及銅-錫-鈮合金以外之鈮合金而成的群中所選出的至少 1 種不含鎳的金屬而成的覆膜。
24. 如申請專利範圍第 18 項之裝飾品之製造方法，其中作為前述底子電鍍覆膜，依乾式電鍍法形成由碳化鈦、碳化鋁或碳化鈮而成的覆膜。
25. 如申請專利範圍第 18、20 至 24 項之任一項之具有白色

覆膜之裝飾品，其中前述底子電鍍覆膜全體之厚度，為在 0.2 至 30 μ m 之範圍內。

26.如申請專利範圍第 17 項或第 18 項之具有白色覆膜之裝飾品之製造方法，其中作為前述白色色調之不銹鋼覆膜，依濺鍍法、電弧法或離子電鍍法形成由具有碳 0.01 至 0.12 容量%、矽 0.1 至 1.0 容量%、錳 1.0 至 2.5 容量%、鎳 8 至 22 容量%、鉻 15 至 26 容量%之組成的沃斯田鐵系不銹鋼而成的覆膜。

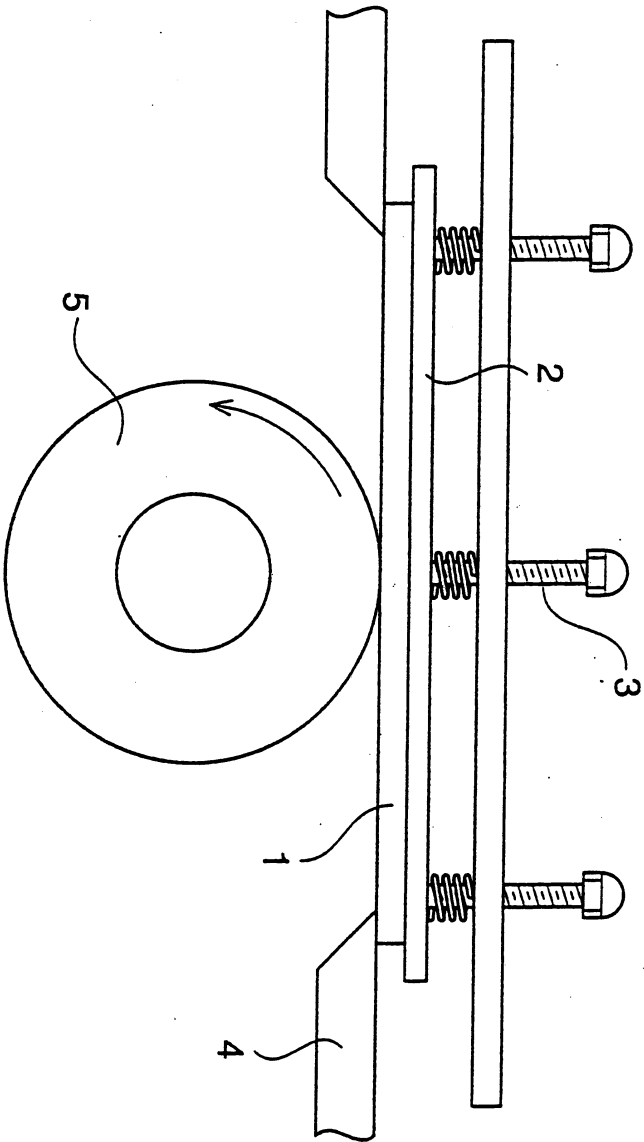
27.如申請專利範圍第 17 項或第 18 項之具有白色覆膜之裝飾品之製造方法，其中作為前述白色色調之不銹鋼覆膜，依濺鍍法、電弧法或離子電鍍法形成由具有碳 0.01 至 0.12 容量%、矽 0.1 至 1.0 容量%、錳 1.0 至 2.5 容量%、鉻 14 至 20 容量%、鉬 0.4 至 2.5 容量%之組成的不含鎳的肥粒鐵系不銹鋼而成的覆膜。

28.如申請專利範圍第 18、20 至 24 項之任一項之具有白色覆膜之裝飾品之製造方法，其中於前述基材表面或底子電鍍覆膜表面形成白色色調之不銹鋼覆膜之後，於該不銹鋼覆膜表面之一部分實施幕罩(masking)處理，依乾式電鍍法於該不銹鋼覆膜及幕罩表面形成與不銹鋼覆膜之色調不同的電鍍覆膜，然後，由於至少進行 1 次去除前述幕罩及幕罩上之電鍍覆膜的步驟而製得白色色調之不銹鋼覆膜、及與該不銹鋼覆膜之色調不同的至少 1 層電鍍覆膜，作為最外層電鍍覆膜。

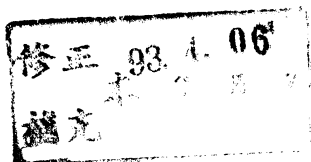
29.如申請專利範圍第 28 項之具有白色覆膜之裝飾品之製

造方法，其中作為與前述不銹鋼覆膜之色調不同的電鍍覆膜，依由濺鍍法、電弧法以及離子電鍍法中所選出的至少 1 種乾式電鍍法形成由金、金合金、氮化鈦、氮化鈦(hafnium)或氮化鋯(zirconium)中所選出的金屬而成的至少 1 種的覆膜。

- 30.如申請專利範圍第 19 項之具有白色覆膜之裝飾品之製造方法，其中前述白色色調之貴金屬覆膜，係依乾式電鍍法所形成的由鈀、白金、銠(rhodium)、金合金、銀以及銀合金而成的群中所選出的貴金屬而成的覆膜。



第1圖



發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫) 589389

公告※申請案號：90115313
※申請日期：90.6.26

※IPC 分類：C23C14/06, 28/02

壹、發明名稱：(中文/英文)

具有白色覆膜之裝飾品及其製造方法

ORNAMENTAL ARTICLE AND METHOD FOR MAKING SAME

貳、申請人：(共1人)

姓名或名稱：(中文/英文)

星辰鐘錶股份有限公司/CITIZEN WATCH CO., LTD.

代表人：(中文/英文) 春田博/HARUTA, HIROSHI

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本國東京都西東京市田無町六丁目1番12號

1-12, Tanashicho 6-chome, Nishitokyo-shi, Tokyo Japan

國籍：(中文/英文) 日本國/JAPAN

參、發明人：(共 人)

姓名：(中文/英文)

1. 直井孝一/ NAOI, KOICHI

2. 高木昭德/ TAKAGI, AKIYOSHI

3. 宮行男/ MIYA, YUKIO

4. 田勢文雄/ TASE, FUMIO

5. 濱野一己(浜野一己)/ HAMANO, KAZUMI

住居所地址：(中文/英文)

1.2.3.4.5.地址同

日本國東京都西東京市田無町六丁目1番12號 星辰鐘錶股份有限公司內

c/o CITIZEN WATCH CO., LTD., 1-12, Tanashicho 6-chome, Nishitokyo-shi, Tokyo Japan

國籍：(中文/英文) 1. 至 5. 日本國/JAPAN

93. 4. 06

拾、申請專利範圍：

1. 一種具有白色覆膜之裝飾品，其特徵為係由：

由碳化鎢或碳化鈮而成的裝飾品用基材，及
依乾式電鍍法經形成於該基材表面之至少一部分
的白色色調之不銹鋼覆膜，
所構成，

其中前述白色色調之不銹鋼覆膜，係由含有碳、
矽、錳、鎳、鉻的沃斯田鐵(austenite)系不銹鋼，或由
含有碳、矽、錳、鉻、鉬的不含鎳的肥粒鐵(ferrite)系
不銹鋼而成。

2. 一種具有白色覆膜之裝飾品，其特徵為係由：

由銅、銅合金、鋁、鋁合金、鋅、鋅合金、鎂以及
鎂合金而成的群中所選出的至少 1 種非鐵金屬而成的
裝飾品用基材，及

經形成於該基材之表面的底子電鍍覆膜，及

依乾式電鍍法經形成於該底子電鍍覆膜表面之至
少一部分的白色色調之不銹鋼覆膜，
所構成，

其中前述白色色調之不銹鋼覆膜，係由含有碳、
矽、錳、鎳、鉻的沃斯田鐵系不銹鋼，或由含有碳、矽、
錳、鉻、鉬的不含鎳的肥粒鐵系不銹鋼而成。

3. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之具有白色覆膜之裝飾
品，其中依乾式電鍍法於前述不銹鋼覆膜表面形成有厚
度 0.04 至 0.3 μm 之白色色調之貴金屬覆膜。