ICS 39.040.10 分类号: Y11 备案号: 18933-2006



# 中华人民共和国轻工行业标准

**QB/T** 1901.2-2006 代替 QB/T 1901.2-1993

表壳体及其附件 金合金覆盖层 第 2 部分: 纯度、厚度、耐腐蚀性能和 附着力的测试

Watch-cases and accessories good alloy coverings

Part2: Determination of fineness, thickness, corrosion resistance and adhension

(ISO 3160-2: 2003, MOD)

2006-09-14 发布

2007-05-01 实施

# 前 言

《表壳体及其附件 金合金覆盖层》标准分为3个部分:

- ——OB/T 1901.1-2006《表壳体及其附件 金合金覆盖层 第1部分:一般要求》
- ——QB/T 1901.2-2006《表壳体及其附件 金合金覆盖层 第2部分: 纯度、厚度、耐腐蚀性能和附着力的测试》
- ——QB/T 1901.3-1999《表壳体及其附件 金合金覆盖层 第3部分:标准样块上覆盖层的抗磨损试验》

本部分是《表壳体及其附件 金合金覆盖层》标准的第2部分。

本部分是对QB/T 1901.2-1993《表壳体及其附件 金合金覆盖层 第2部分: 纯度、厚度、耐腐蚀性能和结合强度的测试》的修订。

本部分修改采用ISO 3160-2:2003《表壳体及其附件 金合金覆盖层 第2部分:纯度、厚度、耐腐蚀性能和附着力的测试》(英文版)。

本部分根据ISO 3160-2:2003重新起草,与ISO 3160-2:2003的技术差异为:

——对于ISO 3160-2:2003引用的其他国际标准中被不同程度地采用为我国标准的,本部分用引用我国的这些国家标准或行业标准代替对应的国际标准;其余未被采用为我国标准的国际标准,在本部分中均被直接引用;本部分还根据我国实际情况增加了引用标准GB/T 18043-2000《贵金属首饰含量的无损检测方法 X射线荧光光谱法》。

本部分与QB/T 1901.2-1993的主要差异为:

- ——根据其他相关国家及行业标准标题中对应词汇的翻译将标题中"···结合强度的测试"更改为"··· 附着力的测试";
  - ——在第2章中增加了规范性引用文件;
  - ——删除3.1中的"注";
  - 一一增加第4章"一般要求";
  - ——增加第6章"含量测试",并规定仲裁测试方法;
  - ——第7章"厚度测试"中增加了厚度测试方法,并规定仲裁方法;
  - ——第8章"耐腐蚀测试"中增加了耐腐蚀测试方法(盐雾试验),并规定仲裁方法;
  - ——附录B的内容更改为"测试金合金覆盖层厚度主要试验方法概述";
  - ——增加了参考文献。

为便于使用,本部分还做了下列编辑修改:

- ——"本国际标准"一词改为"本部分";
- ——用小数点 "."代替作为小数点的逗号",";
- ——删除ISO 3160-2:2003的前言。

本部分的附录A和附录B为规范性附录。

本部分由中国轻工业联合会提出。

本部分由全国钟表标准化中心归口。

本部分主要起草单位:深圳飞亚达(集团)股份有限公司、轻工业钟表研究所。

本部分主要起草人: 李北、王岩民、张颂华、金英淑、杨正方、崔晓龙、张娜。

本部分所代替标准的历次版本发布情况为:

——QB/T 1901.2—1993。

# 表壳体及其附件 金合金覆盖层 第2部分: 纯度、厚度、耐腐蚀性能和附着力的测试

#### 1 范围

QB/T 1901 的本部分规定了表壳体及其附件包括不可从表壳上卸下的表带的金合金覆盖层纯度、厚度、耐腐蚀性能和附着力的测试方法。

本试验仅适用于有效表面。

QB/T 1901 的本部分适用于 QB/T 1901.1 规定的所有金合金覆盖层。

# 2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本部分的引用而成为本部分的条款。凡是注日期的引用文件,其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本部分,然而,鼓励根据本部分达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件,其最新版本适用于本部分。

GB/T 6462 横断面厚度显微镜测量方法(eqv ISO 1463:1982)

GB/T 4955 金属覆盖层 覆盖层厚度测量 阳极溶解库仑法(idt ISO 2177:1985)

QB/T 1901.1 表壳体及其附件 金合金覆盖层 第1部分:一般要求(ISO 3160-1:2006, IDT)

GB/T 16921 金属覆盖层 厚度测量 X 射线光谱方法 (eqv ISO 3497:1990)

QB/T 3819 轻工产品金属覆盖层和化学处理层的厚度测试方法 β 射线反向散射法 (idt ISO 3543:1981)

ISO 3868 金属和其他无机物覆盖层 覆盖层厚度的测量 斐佐多光束干涉法

ISO 4524-1 金属覆盖层 金和金合金电镀层的试验方法 第1部分:镀层厚度的测量

ISO 4524-5 金属覆盖层 金和金合金电镀层的试验方法 第5部分:黏附试验

QB/T 3831 轻工产品金属覆盖层和化学处理层的抗变色腐蚀试验方法 硫化氢试验法 (neq ISO4538:1978)

GB/T 10125 人造气氛腐蚀试验 盐雾试验 (eqv ISO 9227:1990)

GB/T 9288 首饰含金量分析方法 (neq ISO 11426:1993)

GB/T 18043 贵金属首饰含量的无损检测方法 X 射线荧光光谱法

GB/T 18179 金属覆盖层 孔隙率试验 潮湿硫(硫华)试验(idt ISO 12687:1996)

GB/T 19351 金属盖层 金属基体上金覆盖层 孔隙率的测定 硝酸蒸气试验(idt ISO14647:2000)

#### 3 术语和定义

下列术语和定义适用于本部分。

3. 1

# 有效表面 significant surface

对元件外观和耐用性能具有重要意义的覆盖金合金的表面部分。

# 4 概述

在 QB/T 1901 本部分的上下文中, 术语"腐蚀"包括变色和氧化以及表面穿透和腐蚀剂进入保护表面空隙的穿透效应。

除非有相反的规定,一般要求在建议的每项试验后金合金覆盖层表面不应有任何损伤。然而,实际上这个条件从来没有严格地达到过并且能观察到某些较小的变化,特别是在金覆盖零件的边缘。所以对结果的解释要求具备一定的共识,如有必要应在供应商和客户之间达成协议。由于这些不可避免的缺陷使得不可能将试验过的产品作为新产品销售,因此考虑到这种情况,试验被认为是破坏性的。

试验方法适用于 QB/T 1901.1 中规定的所有金合金覆盖层。

# 5 纯度测试

如果纯度测试是在从基体金属分离出来的金合金覆盖层上进行,所使用的从基体金属上分离金合金覆盖层的方法不应影响有效范围内金覆盖层的纯度。

对复合覆盖层来讲,所测试的覆盖层含量是平均含量,依照 QB/T 1901.1,最低应为 585%。 在附录 A 中规定了试样的分离方法。

# 6 含量测试

可以用下列任一种方法来测定含量:

- a) 在含水溶液中还原的化学分析法,例如二氧化硫或任何其他合适的还原剂;
- b) 用以下方法分析:
  - 1) GB/T 9288 中规定的火试金法;
  - 2) 原子吸收光谱分析法;
  - 3) 分光光度测定法;
  - 4) GB/T 18043 中规定的 X 射线荧光光谱法:
  - 5) GB/T 16921 中规定的 X 射线光谱方法;
  - 6) 等离子体发散光谱测定法(ICP法)。
- c) 试金石法 (仅用于评价近似的纯度);
- d) 任何其他物理化学法。

使用的任何方法其得出纯度的准确度应在-50%范围内。

在仲裁的情况下,参考方法是用GB/T 9288中规定的含金量分析方法。

# 7 厚度测试

在保证土10%测量精度的情况下,应使用下列任一种测试金合金覆盖层厚度的试验方法。

- a) 5μm (-20%) 及以上(局部厚度)的厚度用 GB/T 6462 中规定的显微镜测量方法;
- b) 对于ISO 4524-1 中规定的任何金合金覆盖层(平均厚度)用溶解法和化学分析法;
- c) 用 GB/T 6462 中规定的显微镜测量方法进行溶解和测试:
- d) QB/T3819 中规定的 B 射线反向散射法:
- f) GB/T 4955 中规定的阳极溶解库仓法。
- g) ISO 3868 中规定的斐佐多光束干涉法;
- h) JB/T 7503 中规定的扫描电镜测量法 (6);
- i)能够保证准确度的任何其他物理化学方法。

在仲裁的情况下,应使用 GB/T 6462 中规定的显微镜测量方法。

# 8 耐腐蚀测试

# 8.1 腐蚀的形成

在金合金覆盖工件上出现的各种形式的腐蚀可分为三类:

- a) 发生在覆盖层缝隙处基体金属上的腐蚀点: 电化学电池可以在这些点及覆盖层和基体金属的边界处作用并加速渗透。
- b)由盐溶液或可能由弱酸溶液引起的腐蚀(与汗水、包装、皮革或某些塑料接触所致)。腐蚀产物可呈现各种颜色,例如橙色、紫色、蓝色、绿色或棕色。
- c)由含硫溶液引起的腐蚀(大气的硫化氢、硫化橡胶等):这样的溶液也可能在保护层缝隙处侵蚀基体金属。另外还会引起表面色泽的变化,甚至变成无光泽和黑色。

建议试验应能在一定程度上区别这些效应。金合金覆盖层应在以下所述所有环境中具有抵抗力。根据商品的特性,供方可与用户达成协议,确定递交每项试验的样本数。

腐蚀的进展与周围环境的相对湿度有密切的关系。

#### 8.2 抽样和试验准备

#### 8.2.1 概述

根据商品的特性,供方可同用户达成协议,确定递交每项试验的样本数和试验条件。试验条件应写在试验报告中。

判定耐腐蚀性能的试验适用于可提供给客户条件下的成品,在生产过程中也可适用。但对结果的任何解释都应考虑产品在最终条件下所具备的形式。

# 8.2.2 成品试验(可使用状态)

如果被测成品是在准备交付使用状态下递交测试的,无需进行净化处理。在不充分地清洗后遗留下的残余物将会对表面变色起很大的影响。因此有必要在能被客户接受的条件下对样本进行试验。

# 8.2.3 镀层工艺试验(无钝化处理)

检验有效表面覆盖层质量时应注意,以避免任何异常的影响。应将样本进行完全清洗,先用水基清洗剂,再在蒸馏水和乙醇或异丙醇的混合剂中清洗。在氯化物溶剂中清除油渍是不充分的。

#### 8.2.4 非有效表面

试样的非有效**表面应涂上**一层漆或覆盖层以在整个试验过程中足以抵抗对受保护的金属所造成的侵蚀。

- 8.3 覆盖层的连续性(孔隙率试验)
- 8.3.1 概述

实际上对于孔隙率试验,推荐考虑 GB/T 17720 (7) 中给出的试验。

- 8.3.2 对含或不含镍的含铜基体金属和模铸锌基合金的试验
- 8.3.2.1 试验容器

用一个由玻璃或耐酸塑料制成的合适的密闭容器,使试样的各面均暴露在腐蚀的气体中。

# 8.3.2.2 试验溶液

溶液应包含以下成分:

——醋酸: 【CH<sub>3</sub>COOH,  $\rho_{20}$ =1,048 g/cm<sup>3</sup>~1.052 g/cm<sup>3</sup>, ≥99.0 % (质量分数)]: 50 % (质量分数) ——去离子水: 50 % (质量分数)

容器内盛入高约 10mm 的这种溶液。器壁应衬有浸入溶液的白色厚吸墨纸

# 8.3.2.3 试样的位置

应在距液面和容器壁至少 30mm 处将试样悬挂在玻璃钩上。

# 8.3.2.4 试验期间的温度

试验期间的温度应为(23±2)℃。

#### 8.3.2.5 试验持续时间

试验持续时间应为 24h。

#### 8.3.2.6 试验判定标准

观察时,试样有效表面上不应出现裸眼可见的绿点或绿色沉积物。模铸锌基合金上不应出现白色沉积物。

- 8.3.3 铁基金属试验
- 8.3.3.1 试验容器

试验应在一个玻璃或耐酸塑料制成的合适密闭容器中进行。试样的各面应暴露在腐蚀的气体中。

8.3.3.2 试验混合溶液

混合溶液应有下列成分:

- ——结晶焦亚硫酸钠 (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub> p.a. ACS): 45 % (质量分数)
- 一去离子水:55%(质量分数)

容器内盛入高约 10mm 的这种溶液,器壁应衬有浸入溶液的白色厚吸墨纸

#### 8.3.3.3 试样的位置

应在距液面和容器壁至少 30mm 处将试样悬挂在玻璃钩上。

8.3.3.4 试验期间的温度

试验期间的温度应为(23±2)℃。

8.3.3.5 试验持续时间

试验持续时间应为 24h。

8.3.3.6 试验判定标准

观察时,试样有效表面上不应出现裸眼可见的腐蚀痕迹。低纯度覆盖层允许轻微整体变暗。

8.3.4 无法判定的基体金属

不能判定基体金属时,用8.3.2中所述的试验。

8.3.5 硝酸蒸气试验

试验按 GB/T 19351 的规定进行。

- 8.4 用盐-酸合剂进行试验(人工汗试验)
- 8. 4.1 试验容器

试验应在密闭的能被加热到40℃的硼硅酸玻璃(或耐腐蚀性能相当的材料)容器中进行。

8.4.2 试验溶液

所用的溶液应有下列成分:

- ——氯化钠 (NaCl p.a. ACS, ISO): 20 g/L;
- ——氯化氨(NH₄Cl p.a. ACS,ISO): 17.5 g/L:
- ——尿素 [NH<sub>2</sub>CONH<sub>2</sub> p.a. ACS, ≥99.5% (质量分数), 同义词: carbamide, carbonyl diamine]: 5g/L;
- ──醋酸[CH₃COOH,ρ₂0=1.048 g/cm³~1.052 g/cm³,≥99.0%(质量分数)]:2.5g/L;
- 一 消旋乳酸 [CH<sub>3</sub>CH(OH)COOH, $\rho_{20}$ =1.21 g/cm<sup>3</sup>,非常纯的 ph Eur,BP,E 270,大约 90%(质量分数)]: 15g/L;
- ——液态氢氧化钠(NaOH p.a. ISO)浓度 80g/L: 要求的含量应使溶液 pH 达到 4.7。

容器内盛入高约 10mm 的溶液。然后用玻璃喷雾器将相同溶液的细雾喷洒在试样表面上,并立即将试样置于试验气体中。

# 8.4.3 试样的位置

应在距液面和容器壁至少 30mm 处将试样悬挂在玻璃钩上。

注:不能悬挂的试样可以放在浸透人工汗的棉织物上,但这种放置方法的试验结果重现性不好。

8.4.4 试验期间的温度

试验期间的温度应为(40±2)℃。

8.4.5 试验持续时间

试验持续时间不小于 24h。

8.4.6 盐雾试验 (中性和 CASS 试验)

盐雾试验(中性和 CASS 试验)按 GB/T 10125 中的规定进行。

8.4.7 试验判定标准

用水清洗后,与未经试验的试样比较,覆盖层的整体颜色不应发生变化。允许出现可擦掉的轻微发暗层,低纯度覆盖层允许轻微整体变暗,但不允许出现盐析和锈蚀。

- 8.5 含硫试剂效应试验
- 8.5.1 硫代乙酰胺试验

QB/T 3831 中规定的试验应进行 48 h。

8.5.2 潮湿气体中的硫华试验 试验按 GB/T 18179 中的规定进行。

9 附着力测试

不同金合金覆盖层的附着力试验都应满足 ISO 4524-5 的要求。这些试验应是供需双方达成初步协议的基础。

# 附录 A (规范性附录) 分离金合金覆盖层的方法

# A. 1 介绍

为了便行对金合金覆盖层进行准确分析及称重,有必要把覆盖层与基体分离罪。

可用第 6 章中所**述有法之**一测试金含量。由于完全采用机械方法进行分离**恢在少数**情况下可以做到,所以一般是通过溶解基体金属亲实现。为避免对金合金覆盖层的侵蚀,酸浸**时**间旋尽量缩短,可通过下述方法之一予以保证。

- a) 试样的角和核**边或部分**试样应通过锉或其他方法进行倒角以增加侵蚀面积。这一过程不可避免地要将一些金合金覆盖层损失掉。由于这种方法仅涉及金合金覆盖层的纯度,与被测试并含金总量无关,因此不会出现差错。
  - b) 尽可能先用机械方法(锉、磨、车等)去除基体金属,而剩余的基体金属微酸中溶解。
  - c) 用机械方法(例如制制) 尽可能去掉大量的金含金覆盖层而将黏附的基体金属在酸中溶解掉。

## A.2 基体金属的溶解

对不锈钢基体,用浓度为 1.125g/mL 的盐酸(5 体积浓盐酸加 3 体积蒸馏水)。铝合金可以在 10 %(质量分数)的氢氧化钠溶液中溶解。通常这样的试样有不受氢氧化钠溶液侵蚀的铜或镍的底镀层,因此在铝合金基体被完全溶解后,这些废镀层应在上述稀硝酸溶液中溶解。

在每种溶解中,**漏物溶液加热到90℃~95℃来溶解基体金属和底镀层**(若有的话)。待基体金属完全溶解后,应将溶液**到**源。剩下的金合金覆盖层要先用稀硝酸再用蒸馏水清洗数次,并在100℃下烘干。

一些金合金覆盖层在基体金属溶解后就碎裂了,在这种情况下。通过反滤层坩锅过滤溶液,然后将这些剩下的金合金覆盖层按上述要求清洗并烘干。

由于氢氧化锡紧紧地粘在金合金覆盖层上,因此对含锡的基体金属要特别注意。为了避免任何多余的氢氧化锡流流,应按本章第一段所述增加氢氟酸或氟硼酸。为避免使用氢氟酸或氟硼酸,推荐更换几次硝酸以避免于批氢氧化锡的沉淀。还应避免煮沸溶液。在基体金属完金溶解度。将剩下的金合金覆盖层在蒸馏水平清洗,然后在热盐酸中处理(1份浓盐酸对9份蒸馏水)以保证将新附的氢氧化锡完全溶解掉。将剩下的金合金覆盖层按照以上所述进行清洗和烘干。

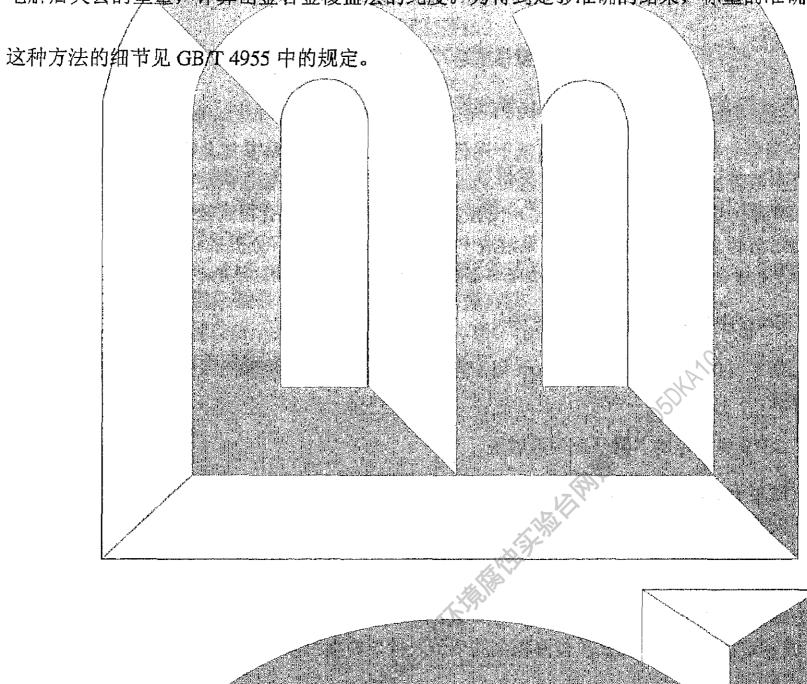
# A.3 金合金 基层的分析

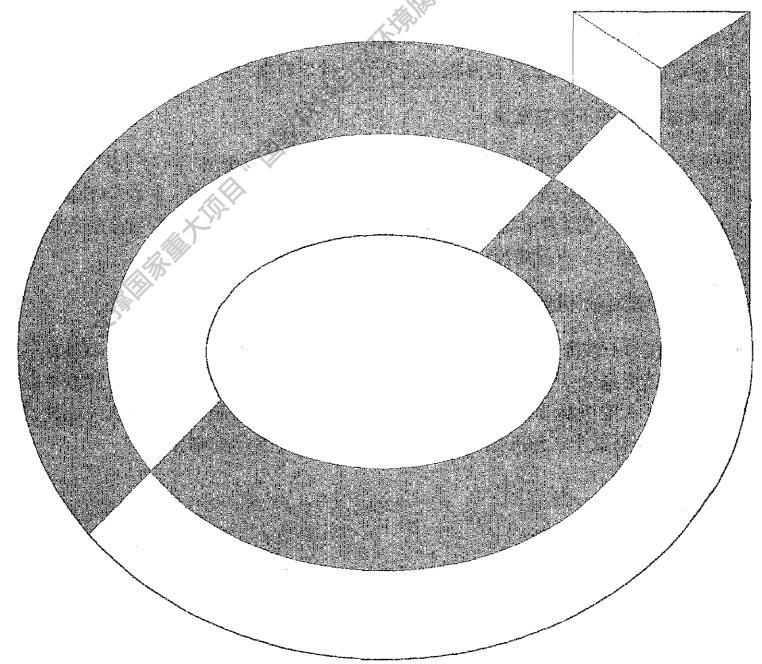
通过溶解**排体金属和度频度、若有**的质》,保留下来的金合金覆盖层要称重,并用第/6章中所述方法之一进行分析。也应参考 ISO 4524-4<sup>15)</sup> 和有类贵金属分析的标准书籍,例如参考文献 <sup>(8)</sup>。

尽管采取了预防措施,在溶解基体金属过程中金合金覆盖层难免会被化学侵蚀。如果这种情况发生将会得到错误的高结果。为避免这种误差,可用溶解金合金覆盖层代替溶解基体金属。方法如下:

将试样精确称重,除了需测试金合金覆盖层纯度的区域外所有表面上均涂上保护漆。采样的最小面积应为 0.1cm²,然后在不会侵蚀基体金属的合适电解液中阳极溶解金合金覆盖层,即使发生侵蚀,也仅是在电压稍高的情况下。工业电解液可从制造库仑镀层测厚计的厂家获得。在测量电解槽电压后,开始溶解金合金覆盖层。当溶解到基体金属或底镀层裸露出时,电解槽的电压骤升,这时即为终点,立

即停止电解。然后将所得溶液进行金的化学分析,使用原子吸收光谱法更适宜。根据溶液中的金含量和试样电解后失去的重量,计算出金合金覆盖层的纯度。为得到足够准确的结果,称重的准确度至少为2%。





# 附 录 **B** (规范性附录)

## 测试金合金覆盖层厚度主要试验方法概述

## B. 1 溶解方法和 ISO 4524-1 中规定的化学分析法

在金合金覆盖层没有受到侵蚀的情况下用化学或电化学方法溶解基体金属。试样的形状和大小应是能使金合金覆盖层面积测量的准确度达到 5%或更高。用金合金覆盖层的面积、质量和密度来计算平均厚度。如果用纯金的密度(19.3 g/cm³)代替真密度来计算厚度,会得到较低的厚度值。真密度的近似值可以通过溶解金合金覆盖层并对结果溶液中的金和合金元素进行分析来获得。

注: 电沉积的金合金密度要比同样成分的固态合金低, 因此实际厚度就比用这种方法计算出的值高。

# B. 2 GB/T 6462 中规定的显微镜测量方法

根据 QB/T 1901.1,该方法用于 5μm 以上厚度的测试。对非标准和更低的厚度应考虑 B.3 和 B.6 中给出的方法。

#### B. 3 QB/T 3819 中规定的 β射线反向散射法

这种方法对于金的厚度不小于 0.5μm 的准确度为 10%。应注意这种方法需要有与被测金合金覆盖 层成分相同的金合金标样来校准。

#### B. 4 GB/T 16921 中规定的 X 射线光谱方法

这种方法用发射和吸收 X 射线光谱来测试厚度。一般认为在 0.5μm~0.7μm 的范围内它的准确度高于±10%。通常这种方法能够测试单位面积金的质量。镀层厚度可以用单位面积质量和密度来计算。

# B. 5 ISO 3868 中规定的干涉测量法

镀层厚度可通过将一单色光束直接照射在金合金覆盖层和无覆盖层区域之间的边界上来测量。在给定的试样上,可通过选择遮蔽金合金覆盖层并溶解非遮蔽区来产生边界。金合金覆盖层最好用库仑计法(见 B.6)进行溶解。于涉测量法的准确度通常高于 0.2μm。由于这是一种直接的方法,所以不需要校准;实际上,这种方法用于 β射线反向散射设备上的校准。

## B. 6 GB/T 4955 中规定的阳极溶解库仑法

B.5 中提到的作为干涉测量法准备阶段的这种方法也可直接用于测量金合金覆盖层的厚度。在这种方法里,金合金覆盖层是从一个精密确定的区域里阳极溶解出的。厚度是根据溶解基体金属镀层中所消耗的电量来计算的。工业电解液可用于溶解铜、镍和铁合金上的金镀层。通常认为这种方法的准确度为±10 %或±0.07μm,而对低于 3.5μm 的金镀层无论哪一种准确度数值均较高。

# 参考文献

- [1] GB/T 5270 金属基体上的金属覆盖层(电沉积层和化学沉积层)附着强度试验方法(neq ISO 2819:1980)
- [2] QB/T 1901.3 表壳体及其附件 金合金覆盖层 第3部分:标准样块上覆盖层的抗磨损试验(idt ISO 3160-3:1993)
- [3] ISO 4524 2:1985 金属覆盖层 电镀金和金合金覆盖层的试验方法 第2部分:环境试验
- [4] ISO 4524 2:2000 金属覆盖层 电镀金和金合金覆盖层的试验方法 第2部分:混合流动气体 (MFG) 环境试验
- [5] ISO 4524-4 金属覆盖层 电镀金和金合金覆盖层的试验方法 第4部分:含金量的测试
- [6] JB/T 7503 金属覆盖层横截面厚度 扫描电镜测量方法 (neq ISO 9220:1988)
- [7] GB/T 17720 金属覆盖层 孔隙率试验评述 (eqv ISO 10308:1995)
- [8] BEAMISH F.E. 贵金属的分析化学.牛津大学.1966

9

中华人民共和国 轻工行业标准 表壳体及其附件金合金覆盖层 第2部分:纯度、厚度、耐腐蚀性能和 附着力的测试 QB/T 1901.2-2006

\*

中国轻工业出版社出版发行 地址:北京东长安街 6 号 邮政编码:100740 发行电话:(010)65241695 网址:http://www.chlip.com.cn Email: club@chlip.com.cn

轻工业标准化编辑出版委员会编辑 地址:北京西城区月坛北小街 6号 邮政编码:100037 电话:(010)6049923

\*

版权所有 侵权必究 书号: 155019·2954 印数: 1-200 册 定价: 14.00 元