

轻工业技工学校统编试用教材

手表零件 电化学工艺

《手表零件电化学工艺》编写组 编

轻工业出版社

内 容 简 介

本书是轻工业部手表行业统编的十种教材之一,根据《工人技术等级标准》和有关教学大纲编写。

本书共分十一章,前三章着重叙述了金属腐蚀机理、电镀基础以及电镀前的预处理;第四~八章分别叙述了各种镀液的镀层方法;第九~十一章介绍了电镀用工具、镀层及镀液的测试方法以及环境保护问题。

本书可作为技工学校和职工技术培训的教材,也可供技术人员和工人在工作中参考。

轻工业技工学校统编试用教材

手表零件电化学工艺

《手表零件电化学工艺》编写组 编

*

轻工业出版社出版

(北京广安门南滨河路25号)

西安新华印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

各地新华书店经售

*

850×1168毫米1/32 印张:9¹⁶/₃₂ 字数:237千字

1987年5月第一版第一次印刷

印数:1—5,100 定价:1.75元

统一书号:15042·2192

前 言

为加速培养轻工业后备技术工人，建设成一支以在职中级技术工人为主体的，技术结构比较合理，具有较高政治、文化、技术素质的工人队伍，以适应轻工业生产建设发展的需要，我们根据轻工业部颁布的有关行业《工人技术等级标准》中级工人应知应会要求，组织编写了轻工业技工学校专业教材。

手表专业教材由我部委托天津市钟表工业公司为主编单位，书稿经手表行业技工教材审稿会审议。编写组同志根据审稿会议意见对原稿内容作了增删。

本教材由王亚舟同志任主编、主审，编委有王芝荣、王鹏等同志；由蔡永器，唐立云编写。

本教材适用于技工学校手表专业教学和在职工人中级技术培训使用，也可作为具有初中毕业文化程度和初级技术水平的工人自学教材。

本教材编审过程中得到天津钟表工业公司职工大学赵克明、天津电镀工程学会梁启民、武汉手表厂马冲、丹东手表元件三厂杨显懿等同志的大力协助，并提供了宝贵的资料，谨此表示感谢。

由于我们组织编审工作缺乏经验，疏漏之处敬请读者批评指正，以便今后修订。

轻工业部技工教材编审小组

一九八六年三月

目 录

第一章 绪论	(1)
第一节 金属的腐蚀和防护	(1)
一、手表零件的腐蚀原理	(2)
二、防止手表零件腐蚀的方法	(5)
第二节 电镀的目的和基本工艺过程	(10)
一、电镀的目的和电镀层的分类	(10)
二、电镀层的基本要求	(13)
三、电镀的基本工艺过程	(13)
第二章 电镀基础	(17)
第一节 电流通过电镀槽所引起的变化	(17)
一、电子导体和离子导体	(17)
二、电迁移和电极反应	(17)
三、电镀液的导电性	(19)
第二节 法拉第定律	(23)
一、法拉第定律	(23)
二、电流效率	(26)
三、法拉第定律的应用	(27)
第三节 电极电位和电极的极化	(29)
一、电极电位	(29)
二、电极的极化	(34)
第四节 影响镀层组织结构的因素	(41)
一、电镀液对镀层的影响	(41)
二、电镀规范对镀层的影响	(46)
三、析氢对镀层的影响	(49)
四、基体金属对镀层的影响	(51)
第五节 电流和金属在阴极上的分布	(52)

一、分散能力和覆盖能力	(51)
二、影响电流在阴极表面上分布的因素	(54)
三、影响金属在阴极表面上分布的因素	(56)
第六节 金属的阳极溶解	(58)
一、阳极溶解过程的特点	(59)
二、影响阳极正常溶解的因素	(60)
第三章 手表零件镀前预处理	(62)
第一节 粗糙表面的整平加工	(63)
一、磨光和抛光	(63)
二、滚光和振动光饰	(65)
三、刷光和喷砂处理	(69)
第二节 除油	(70)
一、有机溶剂除油	(71)
二、化学除油	(71)
三、电化学除油	(72)
第三节 浸蚀	(75)
一、化学强浸蚀	(75)
二、电化学强浸蚀	(77)
三、弱浸蚀	(77)
第四节 镀前零件表面预处理工艺流程的编排原则	(79)
第四章 镀镍	(81)
第一节 概述	(81)
一、镀镍层的性质	(81)
二、镀镍的种类和用途	(82)
第二节 普通镀镍	(83)
一、普通镀镍的工艺规范	(83)
二、镀镍的电极反应	(83)
三、镀液中各成分的作用及其影响	(88)
四、操作规范的影响	(91)
五、镀层内应力及其影响	(93)
六、镀镍层的常见故障及其排除方法	(96)

第三节 光亮镀镍	(97)
一、光亮剂	(98)
二、光亮镀镍溶液的成分和操作规程	(99)
三、光亮镀镍溶液的配制方法	(99)
四、光亮镀镍溶液成分的选择	(101)
五、常见故障及其排除方法	(103)
六、镍镀层上再镀镍的方法	(104)
七、镍镀层的退除方法	(105)
第四节 硫酸盐镀镍溶液的净化处理	(107)
一、镀镍溶液杂质的来源及其影响	(107)
二、镀镍溶液的净化方法	(110)
三、镀镍溶液的净化处理工艺	(111)
四、镀镍溶液的维护	(112)
第五节 镀黑镍	(114)
一、黑镍镀液的成分和操作规程	(115)
二、镀黑镍操作注意事项	(116)
三、常见故障及其排除方法	(116)
第六节 复合电镀	(117)
一、复合镀层的特性和用途	(118)
二、镀镍钴-金刚石工艺	(119)
第五章 镀铜	(122)
第一节 概述	(122)
一、铜镀层的性质和用途	(122)
二、镀铜溶液的类型和特性	(122)
第二节 氰化物镀铜	(124)
一、镀液的成分和操作规程	(124)
二、电镀液的配制方法	(127)
三、电镀液中重金属杂质的影响	(127)
四、常见故障及其排除方法	(128)
第三节 硫酸盐镀铜	(129)
一、普通硫酸盐镀铜	(129)

二、光亮硫酸盐镀铜	(132)
第四节 焦磷酸盐镀铜	(137)
一、焦磷酸盐镀铜的电极反应	(137)
二、电镀液的成分和操作规程	(138)
三、钢铁零件预镀铜	(142)
四、常见故障及其排除方法	(142)
第五节 有机膦酸盐镀铜	(143)
一、HEDP对二价铜的络合	(143)
二、镀液的成分和操作规程	(144)
三、镀液的配制方法	(144)
四、镀液成分及操作规程的影响	(145)
五、常见故障及其排除方法	(146)
第六节 铜镀层的退除	(147)
第六章 镀铬	(149)
第一节 概述	(149)
第二节 镀铬过程的电极反应	(150)
一、阴极反应	(150)
二、镀铬的阳极和阳极反应	(151)
三、镀铬的工艺特点	(153)
第三节 防护-装饰性镀铬	(154)
一、镀铬液的成分	(154)
二、镀铬液中杂质对镀层的影响	(156)
三、电流密度和温度对镀层的影响	(156)
四、装饰性镀铬的工艺规范	(157)
五、装饰性镀铬常见故障及其排除方法	(157)
六、不良镀铬层的退除方法	(159)
第四节 松孔镀铬	(160)
一、松孔铬镀层的形成	(160)
二、松孔镀铬的工艺规范	(160)
第五节 镀黑铬	(161)
一、镀黑铬的工艺规范	(162)

二、镀液的配制方法	(163)
第七章 贵金属电镀	(165)
第一节 镀银	(165)
一、概述	(165)
二、氰化镀银	(167)
三、硫氰酸盐镀银	(173)
四、硫代硫酸盐镀银	(174)
五、不良银镀层的退除和银的回收	(177)
第二节 防银变色的措施	(179)
一、四氮唑化学处理加有机保护膜法	(180)
二、磷酸钠化学处理加有机保护膜法	(181)
三、电镀锡加有机保护膜法	(182)
第三节 镀金	(184)
一、概述	(184)
二、氰化镀金	(186)
三、酸性镀金	(189)
四、碱性无氰镀金	(191)
五、电镀金合金	(194)
第四节 镀铑	(200)
一、铑的性质和用途	(200)
二、镀铑液的成分和操作规程	(201)
三、镀铑液的配制方法	(202)
四、镀铑液成分和操作规程的影响	(204)
五、镀铑常见故障及其排除方法	(207)
六、无裂纹镀铑	(207)
七、铑的回收	(208)
第八章 化学镀和其它表面处理	(209)
第一节 化学镀铜	(209)
一、化学镀铜的原理	(209)
二、化学镀铜的工艺规范	(210)
三、化学镀铜溶液的使用和维护	(213)

四、化学镀铜层的机械性能	(214)
第二节 化学镀镍	(215)
一、化学镀镍的原理和特性	(215)
二、化学镀镍的工艺规范	(218)
三、电镀液成分及操作规范的影响	(219)
四、化学镀镍操作注意事项	(221)
第三节 印制线路板电镀	(222)
一、电镀印制线路板的工艺流程	(223)
二、主要工序操作要点	(223)
第四节 清洗和钝化处理	(227)
一、清洗	(227)
二、钝化处理	(234)
第五节 腐蚀加工	(235)
一、电化学抛光	(235)
二、化学抛光	(238)
三、化学去毛刺	(240)
第九章 常用电镀设备和工夹具	(243)
第一节 直流供电设备	(243)
第二节 电镀工艺设备	(244)
一、镀槽	(244)
二、加热、干燥和搅拌装置	(245)
三、电镀液过滤设备	(247)
第三节 电镀挂具	(249)
第四节 电镀生产自动化	(252)
一、卧式滚筒镀槽	(253)
二、倾斜潜浸式滚镀机	(256)
三、振摆式水平镀桶	(256)
第十章 镀层和镀液性能测试	(260)
第一节 镀层的质量检验	(260)
一、外观检验	(260)

二、厚度测量	(261)
三、结合力试验	(262)
四、耐磨性试验	(264)
五、耐腐蚀性试验	(264)
第二节 电镀液性能测试	(268)
一、概述	(268)
二、霍氏槽试验	(268)
第十一章 环境保护与三废处理	(274)
第一节 概述	(274)
第二节 电镀废水和废气的处理方法	(278)
一、逆流漂洗-薄膜蒸发系统处理法	(278)
二、气浮法	(280)
三、电渗析法	(281)
四、离子交换法	(282)
五、活性炭吸附法	(286)
六、电解法	(288)
七、化学法	(290)
八、废气处理	(291)
主要参考文献	(291)

第一章 绪 论

第一节 金属的腐蚀和防护

手表尤其是机械手表的零件，大多数是用金属材料制作的。这些金属材料在存放、加工、使用的过程中，会与周围介质相互作用而遭受破坏。金属与周围介质发生作用而遭受破坏的过程，叫做金属腐蚀。

金属腐蚀的现象是普遍存在的，危害性也很大。大量的金属构件和装备因腐蚀而报废。此外，由于金属设备受腐蚀而引起停工停产，产品质量下降，甚至酿成重大事故，这些经济损失，要比金属本身的价值大得多。

金属腐蚀对手表工业的影响也是很大的。如手表的轴类零件，尺寸精细、形状复杂、表面粗糙度要求低，它们若生锈会严重影响成品表的走时。象擒纵轮轴，它的传动力矩仅有 2.45×10^{-3} 毫牛·米（0.25克·毫米），当轴颈生锈时，轴与孔（宝石）的摩擦力增大。这样，本来就很小的传动力矩还会明显降低，并使转矩不稳定，从而严重影响手表的走时精度和长期走时稳定性。又如，经镀银后的手表表盘，若不及时加防锈层——喷漆层，就要受到空气中氧、硫的腐蚀，表面很快泛黄、变黑、从而失去装饰性。

手表零件的表面质量要求严、装饰性要求高，加之加工难度大、加工周期长、周转次数多、库存时间也长，每到高温、高湿季节，若不采用得力的防锈措施，不但会造成整批手表零件报废，甚至会使生产无法进行下去。因此，各手表厂都很重视手表零件的清洗、防锈和除锈工作。只有这样，才有助于提高材料的利用率及手表质量，促使成本下降，获得更高的经济效益。

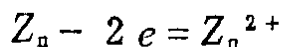
一、手表零件的腐蚀原理

金属的腐蚀分化学腐蚀和电化学腐蚀两类。化学腐蚀是金属表面与介质发生化学作用而引起的，它的特点是在腐蚀过程中没有电流产生。电化学腐蚀是金属与周围的电解质溶液相接触时，由于电化学作用而引起的。电化学腐蚀的特点是，在它进行的过程中，有电流产生。它是常见的腐蚀形式，也是手表零件常见的腐蚀形式。绝大多数手表零件的锈蚀是由电化学腐蚀引起的，因此我们在这里将着重谈电化学腐蚀。

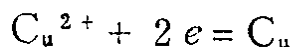
(一) 电化学腐蚀原理

为说明电化学腐蚀的原理，我们举一个例子：在盛有稀硫酸锌和硫酸铜溶液的烧杯里，插入一块锌片和一块铜片。如用导线将锌片和铜片连接起来，并在电路中接上检流表（电表），则检流计指示有电流通过，且电子流动的方向是由锌到铜。

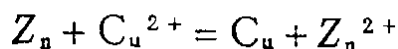
发生这样现象的原因，是由于金属与溶液发生氧化-还原反应。且由于金属锌比金属铜活泼，在锌片上进行氧化反应：



即金属锌不断溶入溶液，形成锌离子；在铜片上进行还原反应：



即铜离子形成金属铜沉积于铜片上。整个反应：



在发生氧化-还原反应的同时，自由电子从锌片流出，经外线路流入铜片，因而在外线路有电流通过。

这种能自发地将电流送到外线路的装置，叫做电池。铜、锌两种金属就是电池的两个电极。在金属的腐蚀中，这样的电池叫做腐蚀电池。腐蚀电池工作的结果，比较活泼的金属由于不断溶入溶液而遭受腐蚀。由此可见，电化学腐蚀是由于形成腐蚀电池引起的。不难看出，要形成一个电池，并使之工作，必须具备三个基本条件：第一，有两个活泼性不同的导体存在；第二，这

两个导体保持接触；第三，这两个导体与互相连通的电解质溶液接触。当金属具备这三个条件时，它就要形成腐蚀电池，引起电化学腐蚀。

（二）潮湿大气腐蚀

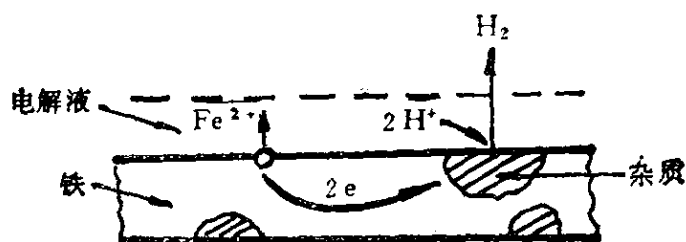
金属制件无论在加工、运输、储存和使用的过程中，都难免与大气接触，从而引起大气腐蚀。金属在大气中的腐蚀，可以根据大气中水气的含量分为三种类型：干的、潮的、湿的。为了方便，我们把它们笼统地分为“干燥大气腐蚀”和“潮湿大气腐蚀”。潮湿大气腐蚀是手表金属零件在大气中锈蚀的主要类型。绝大多数手表零件的锈蚀属潮湿大气腐蚀。

潮湿大气腐蚀，就其本质而言，属于电化学腐蚀。下面以碳钢为例，说明潮湿大气腐蚀是如何产生的。

制作手表轴型零件（如摆轴等）的易切削碳素工具钢（牌号Y100pb），除含铁外，含有1%的碳，还有硅、锰、铅等杂质。这些杂质都能导电，又不如铁活泼，当它们有条件构成腐蚀电池，铁与杂质将构成原电池的两个极。铁由于较活泼，发生氧化反应而溶解，引起腐蚀。

碳钢暴露在潮湿的大气中，大气中所含的水气，会凝结在钢的表面形成一层水膜。形成的水膜，除了能溶解大气中的氧外，还溶有大气中的 SO_2 、 CO_2 、 NO_2 、 H_2S 、 Cl_2 等气体和盐类，而水膜实际上就是一种电解质溶液。

碳钢是大量的铁中含有少量的杂质。这些杂质多以细小的颗粒，弥散于金属铁各处。所以，当它们与电解质接触形成腐蚀电池的两个极时，这两个极是紧密接触的，是短路的。由上述可见，暴露在潮湿大气中的碳钢，具备形成腐蚀电池的三个基本条件，腐蚀电池即可工作了。由于细小的杂质这么多，它们又都能导电，每个杂质都与基体金属铁形成一个腐蚀电池，使金属基体上形成许许多多的微小电池。这些微小电池叫腐蚀微电池（图1-1）。

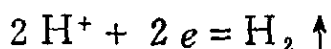


1-1 碳钢的电化学腐蚀示意图

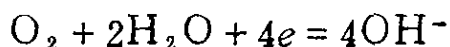
腐蚀微电池作用的结果，基体金属铁发生氧化反应：



如果水膜中溶解有较多的 Cl_2 、 SO_2 、 NO_2 等物质，其酸性较强，则发生的还原反应为：



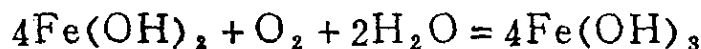
结果水膜中的酸根离子与 Fe^{2+} 结合，形成复杂的铁盐，铁被腐蚀。但是在一般情况下，水膜的酸性弱，这时不发生析氢反应，而是由于水膜含有氧，发生有氧参加的还原反应：



腐蚀的总反应为：



所生成的 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 被空气中的氧氧化为 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ：



$\text{Fe}(\text{OH})_3$ 以 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 的形式存在，呈红褐色，是钢铁腐蚀的特征颜色。

除上述化学成分不均匀能引起微电池腐蚀外，金属组织结构的差异、内应力分布不均匀、金属表面膜的不完整（如有针孔的镀层）等，也能构成微电池而引起腐蚀。因此，潮湿大气腐蚀是普遍、经常发生的腐蚀。

金属受腐蚀后，其表面有共同的腐蚀特征：腐蚀表面普遍失去金属光泽，表面发暗；腐蚀部位的面积大小、分布和形状是不规则的；腐蚀处常堆积有腐蚀产物，并呈特征颜色；当腐蚀产物

脱落后，金属表面会留下粗糙不平的锈斑或凹坑。由于手表零件细小，这些锈点、锈斑面积较小，有时还要用放大镜或显微镜才能观察清楚。

二、防止手表零件腐蚀的方法

防止手表零件腐蚀，一般可采用下述四种方法。

（一）控制环境防锈法

手表零件所处的腐蚀环境，是腐蚀的外因。控制腐蚀环境，目的就在于降低和消除介质对金属的腐蚀作用。具体方法有：

1. 控制环境湿度、温度

控制环境最主要是控制大气的湿度和温度。大气湿度、室温变化越大的地方，腐蚀金属的水膜越容易形成，金属也越容易腐蚀。实验证明，当大气相对湿度超过70%，零件生锈率较高。因此，手表生产车间一般控制相对湿度低于65%，温度低于25℃。目前，国内各表厂的装配车间使用空气调节器（机）来控制、调节，以保持相对湿度低于65%，温度为 20 ± 3 ℃。因其温差小，故金属零件不易生锈，非金属零件不易长霉。

2. 干燥空气封存法

干燥空气封存法，主要是控制包装系统内的相对湿度，用于零件工序间和库存的暂时包装封存。此法是将零件放入有干燥剂（多用有强吸湿能力的硅胶）的密闭容器内（一般用玻璃干燥器），使容器内的零件在相对湿度低于环境湿度的情况下（一般仅为10~20%）封存保管，因而能有效地防止干燥器内零件的腐蚀。

3. 真空储存和充氮储存

真空储存和充氮储存，是在存放零件的密封容器内（如塑料袋、玻璃干燥器）抽真空或充氮气，造成一个无氧、无水分的环境，以防止零件腐蚀。不过要注意不能使用有挥发性填加剂的塑料（如聚氯乙烯），以免挥发物挥发而腐蚀零件。

(二) 避免腐蚀介质接触零件

1. 避免手汗、呵气接触零件

人体排泄的汗液含有氯化物、有机酸、尿素等物质,易使零件生锈。手是人体最容易出汗的部位之一。在手表零件加工、装配过程中,又难免用手接触零件。因此,凡是直接接触零件的精加工工序及装配、检验人员、手工去毛刺人员,每班至少要用肥皂洗四次手。装配人员还要求戴乳胶手指套(食指、拇指、中指)或戴棉毛细纱手套操作,拿零件都用镊指钳操作。

此外,人体呼出的呵气含有大量水分、碳酸气、热量,也易使零件生锈。因而进行手表零件组装、点数、吹检等操作时,应防止呵气、唾液直接喷向零件。

2. 定期分析机加工冷却液的质量

手表零件在机加工过程中,要使用冷却液。由于冷却液长时间在设备内循环使用,长时间接触机床设备和加工零件,故应定期分析它的防锈质量,以免变质腐蚀零件。

3. 清洗

沾有油污、灰尘、杂物的零件,会加速腐蚀。为此,手表零件在工序间周转、库存和装配时,均应用清洗剂(如汽油、洗净液等)彻底清洗干净。

(三) 缓蚀剂防锈法

采用缓蚀剂防锈是一种简易、行之有效的防止腐蚀的方法,近期已有较大的发展,并在手表工业得到应用。

1. 缓蚀剂

缓蚀剂是一类表面活性剂,能明显降低表面张力。

表面活性剂是一类具有特殊结构的物质。它的分子中具有非极性基团和极性基团两部分。非极性基团是一条较长的碳氢原子结合起来的碳氢链(图 1-2),它溶于油而不溶于水,故叫做亲油基或疏水基;表面活性剂分子的另一端是较短的极性基团,它溶于水而不溶于油,叫做亲水基或疏油基。

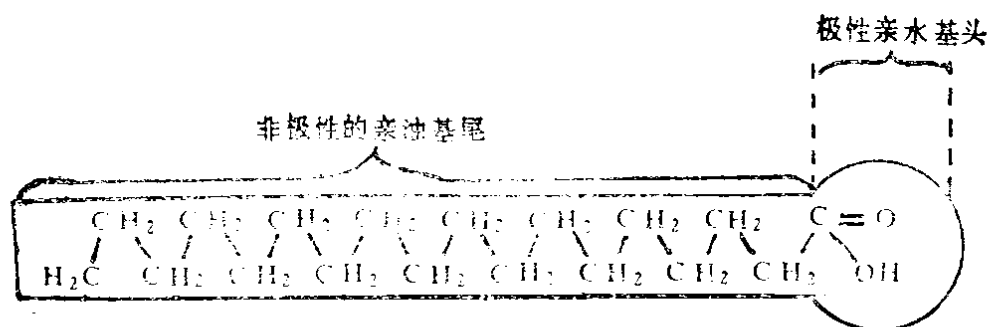


图 1-2 硬脂酸 $C_{17}H_{35}COOH$ 的结构示意图

表面活性剂的特殊结构，使它具有特殊的性质。例如，我们往油中加入表面活性剂（缓蚀剂），把金属零件浸入油中，由于金属零件表面是极性的，缓蚀剂分子不溶于油的极性头就极易吸附在金属表面上；而溶于油的非极性尾则垂直插入油中，即发生了缓蚀剂分子在油-金属界面上的定向吸附。当缓蚀剂浓度足够时，油-金属界面就形成紧密排列的吸附层。此外，油层最外面的油-气界面上，也有定向吸附现象（图 1-3）。它们抗拒介质中水、氧及其它腐蚀性物质的侵入，使金属不易与这些物质接触，金属就不易腐蚀了。同时，某些缓蚀剂分子还具有汗置换性，也能起到防止金属腐蚀的作用。

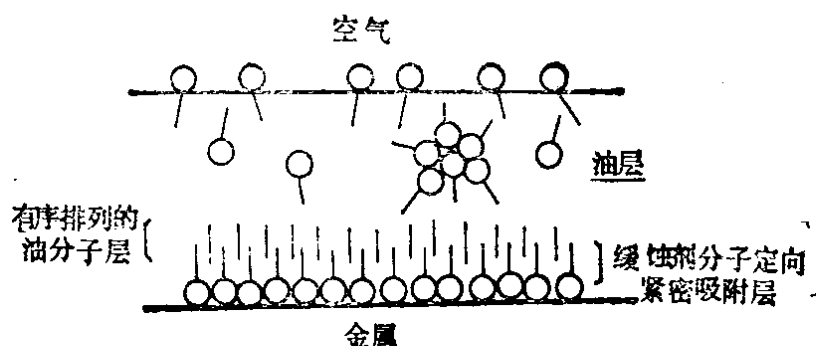


图 1-3 缓蚀剂分子吸附理论示意图

如果在清洗液中加入水溶性表面活性剂，当浸入有油污的零件时，表面活性剂分子的亲水基吸住水，亲油基吸住油。油和水通过表面活性剂连接起来，从而降低油水互相排斥的作用（表