

# 液体电门技术

第三机械工业部三〇一研究所

75.8

## 前 言

“液体电门技术”是两次液体电门技术经验交流会的选编。

本书按工艺、导电液、新品研制及发展趋势编排。这些内容充分反映了各单位经过无产阶级文化大革命的锻炼，在贯彻毛主席关于“独立自主”、“自力更生”伟大方针方面所取得的丰硕成果。均有一定的推广和交流价值。特别是宝成仪表厂和青云仪器厂的五电极及三电极石墨电极的新品研制工作，虽然还是初次尝试，却显示了它寿命长、抗腐蚀的优点，很值得引起大家的重视。

由于我们的水平有限，缺点和不妥之处在所难免，敬希读者批评指正。

---

---

# 工 艺

硫酸盐镀铬工艺

改进083液体电门试验工作总结

导电液体的V—I特性及有关液体电门试验器问题

083液体电门底座组件在生产中存在的主要问题及  
解决方法

液体电门生产中存在问题的初步分析

液体电门寿命试验情况

液体电门使用简介

---

---



# 目 录

## 前言

## 工 艺

|                   |    |
|-------------------|----|
| 硫酸盐镀锌工艺           | 1  |
| 改进 083 液体电门试验工作总结 | 15 |
| 导电液体的 V—I 特性及有关液体 |    |
| 电门试验器问题           | 40 |
| 083 液体电门底座组件在生产中存 |    |
| 在的主要问题及解决方法       | 50 |
| 液体电门生产中存在问题的初步分析  | 59 |
| 液体电门寿命试验情况        | 65 |
| 液体电门使用简介          | 74 |

## 导 电 液

|                   |     |
|-------------------|-----|
| 关于导电液体问题的试验       | 86  |
| 导电液体              | 113 |
| 液体电门的导电液及其腐蚀现象    | 118 |
| DDY——导电液配方及其试验小结  | 126 |
| 关于硝酸锂液体——铝电极体系腐蚀物 |     |

|                    |     |
|--------------------|-----|
| 的分析试验报告-----       | 136 |
| 异电液体配制工作的一点体会----- | 142 |

## 新 品 研 制

|                       |     |
|-----------------------|-----|
| 塑料液体电门-----           | 150 |
| 五电极式玻璃液体电门初步研制报告----- | 161 |

## 发 展 趋 势

|                            |     |
|----------------------------|-----|
| 美苏管状玻璃液体电门分析-----          | 189 |
| 苏制 H43 J 2001 型液体电门简析----- | 225 |
| 国外液体电门的发展情况及趋势-----        | 235 |



# 硫酸盐镀铬工艺

国营 新兰仪表厂  
万里机电厂

孔宪 述

我厂生产的液体电门、电极壳体、底座均为紫铜材料，导电液体是氯化锂——酒精溶液，在无镀层的情况下，液体电门在仪表中工作250小时之后腐蚀是严重的，基本性能确实难以保证。（详见我厂液体电门寿命情况一文。）为了解决这个问题，曾经对液体电门的导电液做过若干试验，但未能解决问题，后来从液体电门的表面耐蚀性方面进行了改进，即在液体电门的表面镀一层而腐蚀的导电性能良好的镀铬层，经产品性能试验抗腐蚀性、导电性、灵敏性均能满足仪表的使用要求，液体转换开关镀铬就是这样开始的。我厂采用硫酸盐镀铬工艺已九年，当中作了些改进。

早先使用的镀铬槽配方是：铬2~2.5克/升，硫酸40~45克/升，槽液要加温60~65°C，电流0.5安培/分米<sup>2</sup>，由于槽液稳定性差，溶液配制困难，所需时间长，电沉积时，阴极析出大量气泡牢固的吸附在零件表面，就是剧烈地摆动或抖动零件，气泡也是无法排除和避免的，它所获得的镀层是带斑点的暗灰色铬层。

在诸如此类的问题出现以后，当时镀铬已陷于停产，摆在面前的问题是如何从失败中总结经验吸取教训，找出矛盾的主要方面。经过一段时间摸索，实践证明了从原来槽液的硫酸40~45克/升降低至25~30克/升〔相当于H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1.84) ~13—

17 毫升/升)，能减少电沉积阴极气泡的析出量和吸附，同时用不加温降低电解液的抗污染，加入附加剂减轻电解液对杂质的敏感性，提高镀层的光泽度和其他机械物理性能。下面举出新镀镱电解液：镱 2 ~ 2.5 克，硫酸 13 ~ 16 毫升，硫酸镁 10 ~ 15 克，硫酸铜 600 毫克，硝酸铅 5 毫克（以 1 公升电解液计）  
操作规范：温度 20 ~ 25℃，PH 0.8 ~ 1，电流 400 ~ 600 毫安/分米<sup>2</sup>。

加有附加剂改进的新槽液与旧槽液相比较，具有如下优点：

1. 不要加热，去掉镀槽附加设施，节约电能，镀槽槽体材料不必耐温，操作便利；
2. 电解液配制简便：不要蒸发；（ $RhCl_3$  和  $Cl^-$ ）
3. 槽液稳定：槽液对杂质敏感性低；
4. 光泽好，耐蚀性好。

## 工 艺 技 术 部 分

### 一、镀镱电解槽液成份及其含量：

#### 1. 成份及其含量：

|        |                      |              |
|--------|----------------------|--------------|
| 镱粉     | $Rh$                 | 2 ~ 2.5 克/升  |
| 硫酸     | $H_2SO_4$ (1.84)     | 13 ~ 16 毫升/升 |
| 七水合硫酸镁 | $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ | 10 ~ 15 克/升  |
| 五水合硫酸铜 | $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ | 600 毫克/升     |
| 硝酸铅    | $Pb(NO_3)_2$         | 5 毫克/升       |

#### 2. 工艺操作规范：

电解液工作温度： 20 ~ 25℃ .  
酸碱度 (PH) = 0.8 ~ 1  
阴极电流密度： 400 ~ 600 毫安/公分<sup>2</sup>  
~ 2 ~

阳极板金属材料： 铂金或铂铱合金（板状或丝状）。

电解槽体材料： 普通玻璃。

## 二、电镀常用的化工试剂和仪表设备：

### 1. 化工试剂：

- 1) 铱粉 (Ir)：纯度为 99.99% 的细粒度呈银灰色的海绵铱粉。
- 2) 硫酸氢钾 ( $\text{KHSO}_4$ )：应符合国产化工部分析纯（二级）标准。
- 3) 氨水 ( $\text{NH}_4\text{OH}$ )：应符合国产化工部分析纯（二级）含  $\text{NH}_3$  为 25~28%。
- 4) 氢氧化钾 ( $\text{KOH}$ )：应符合国产化工部分析纯（二级）标准。
- 5) 硫酸 ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )：比重为 1.84，应符合国产化工部分析纯（二级）标准。
- 6) 七水合硫酸镁 ( $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )：应符合国产化工部分析纯（二级）标准。
- 7) 五水合硫酸铜 ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )：应符合国产化工部分析纯（二级）标准。
- 8) 硝酸铅 [ $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ]：应符合国产化工部分析纯（二级）标准。

### 2. 仪表设备：

#### 1) 研钵：

瓷质或玻璃制的，备 2 套，大小自选。

#### 2) 坩埚：

陶瓷材料制，备数只，容量自选。

#### 3) 马福炉：

电热自动恒温装置，最高温度达  $1000^\circ\text{C}$ ，1 台。



4) 毛刷:

$\frac{1}{4}$ " 的漆刷或 1\*、2\*、3\*、油画排笔任选。

5) 水浴锅:

电热恒温装置一台。

6) 工业天平:

称量 1000 克的带砝码加砝码, 1 架, 砝码一盒。

7) 烧杯:

2000 毫升, 1000 毫升, 800 毫升, 500 毫升, 400 毫升, 250 毫升各 3 只。

8) 量筒(杯):

1000 毫升、250 毫升、100 毫升、50 毫升、10 毫升各 1 只。

9) 吸量管:

5 毫升 3~5 支。

10) 容量瓶:

250 毫升茶色、无色玻璃瓶各 2 只。

11) 精密 PH 试纸或广范围 PH 试纸一本。

### 三. 电解槽液配制:

#### 1. 槽液的制取:

1) 铈粉烧融:

① 按硫酸氢钾的重量、铈粉的重量 = 8~10(克) : 1(克) 的比例分别在工业天平上小心准确称取于配所需的硫酸氢钾和铈粉用量。分别倒在两只研钵里把硫酸氢钾和铈粉研磨细, 尤其是铈粉粒度硬, 研磨越充分越好, 越细越好。

② 将经研制的铈粉慢慢移入盛有研制硫酸氢钾研钵里, 充分拌和均匀, 把硫酸氢钾, 铈粉混合物(简称“混合物”)

小心移入预先准备好的洁净陶质坩埚里（坩埚最好另外研制硫酸氢钾一薄层垫底），要保持松软状态，切忌压实！待全部混合物转移完毕，轻轻修平表面层，再沿表面均匀撒上一层研制硫酸氢钾复盖。

- ③、待马福炉预温至  $250 \pm 50^\circ\text{C}$  时送入盛有混合物坩埚置于炉膛当中，转动恒温旋钮定温  $450^\circ\text{C}$ ，等炉温达  $450^\circ\text{C}$  恒温保持3小时，继续转动旋钮定温  $600^\circ\text{C}$ ，等达  $600^\circ\text{C}$  时再恒温保持3小时（炉门要关闭严，烧制过程勿启动炉门），完后切断电源，候炉温降至室温开动炉门，取出坩埚。至此烧粉烧融完毕。

## 2) 从烧结物制得粗制硫酸铈 $\text{Rn}_2(\text{SO}_4)_3$

- ④ 取烧结物放入研钵捣成小块后移入烧杯加入  $70 \sim 80^\circ\text{C}$  蒸馏水搅拌均匀溶解得粗制硫酸铈溶液。
- ⑤ 将粗制硫酸铈溶液静置数小时后，用定性滤纸过滤。底部可能有微量沉渣勿倒进滤纸上，可用少量蒸馏水洗净过滤后，滤液合并沉渣经凉干，烤干，收藏好作下次烧融用。

## 3) 去粗提纯：

- ⑥ 将滤液预热  $50 \sim 60^\circ\text{C}$  后缓缓加入 25% 氨水（在抽风条件下进行）并搅拌，待生成大量的各黄色氢氧化铈  $[\text{Rn}(\text{OH})_3]$  沉淀不满时改为滴管逐滴加入（同时用 pH 试纸检查其 pH 值）直至溶液中的硫酸铈  $[\text{Rn}_2(\text{SO}_4)_3]$  全部转变成氢氧化铈，此时停止搅动，氢氧化铈沉淀因重力而聚集容器底部，上层是清澈透明的母液，这时的最佳 pH 为  $6.5 \sim 7.2$ （注意加入的碱不应过量，因为氢氧化铈溶于其中）。氨水可用 40% 氢氧化钾代之。

- ⑦ 将带有母液的沉淀移至  $50 \sim 60^\circ\text{C}$  水浴中恒温待无氨



味时取回静置 3 ~ 4 小时至沉淀与母液分离，用倾泻法弃除母液，动作要缓慢，轻拿动，切勿使沉淀飘起随母液流失而损耗。

- ⑧ 再加入 30 ~ 40°C 蒸馏水，轻轻搅动底部沉淀，保持 30°C 左右静置几小时，待沉淀分离后即可弃除母液，如此反复数次，直至用 1% 的硝酸银溶液滴入最后一杯弃出的母液不出现白色浑浊止。至此氢氧化铈沉淀洗涤完毕。

#### 4) 硫酸铈电解液配制：

- ⑨ 将沉淀洗净且是新鲜制的氢氧化铈沉淀除去保存母液（沉淀的保存水）后加入预先按槽体容积计算好的硫酸用量（15 ~ 16 毫升/升），搅拌溶液，万一有少量沉淀未溶，可加热至 30 ~ 40°C，最后应是澄清的较浓的橙红色溶液，即是硫酸铈溶液  $[Ce_2(SO_4)_3]$ ，倒入镀槽。

- ⑩ 按槽体容积计算，称量硫酸镁加入适量蒸馏水溶解，然后加入镀槽搅匀。

- ⑪ 准确称量硫酸铜和硝酸铅分开溶解制备两种标准液（我厂是 60 克  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  溶配成 250 毫升溶液，装入容量瓶中；0.5 克  $Pb(NO_3)_2$  溶配成 250 毫升溶液，装入容量瓶，用吸量管吸取所需要的硫酸铜标准液加入镀槽（我厂每立升镀铈槽液加 2.5 毫升  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ ），搅匀；再吸取需用量的硝酸铅标准液（我厂每立升加 2.5 毫升  $Pb(NO_3)_2$ ），在不断搅拌下逐滴加入。

- ⑫ 补足蒸馏水至已定液平面，搅匀，取样分析（铈、硫酸）经予试试验，合格后再用于生产。

## 2. 槽液的调试：

镀槽投产使用后，视生产情况要定期化验（分析）、调整、

过滤、并认真作好镀槽原始记录，作为故障分析，排除和调试的依据。

一般每半月或一月要分析镀槽常规一次，其余附加剂和杂质限于条件无法分析。

1) 铈：是镀槽主盐，呈硫酸铈形式存在，镀层金属靠硫酸铈解离出来的三价铈离子在阴极上还原形成，所以必须定期的在电解液中补充铈盐（无法应用可溶性铈阳极——金属铈要阳极钝化），为了校正槽液要定期加入氢氧化铈和硫酸铈浓溶液到电解液中去。

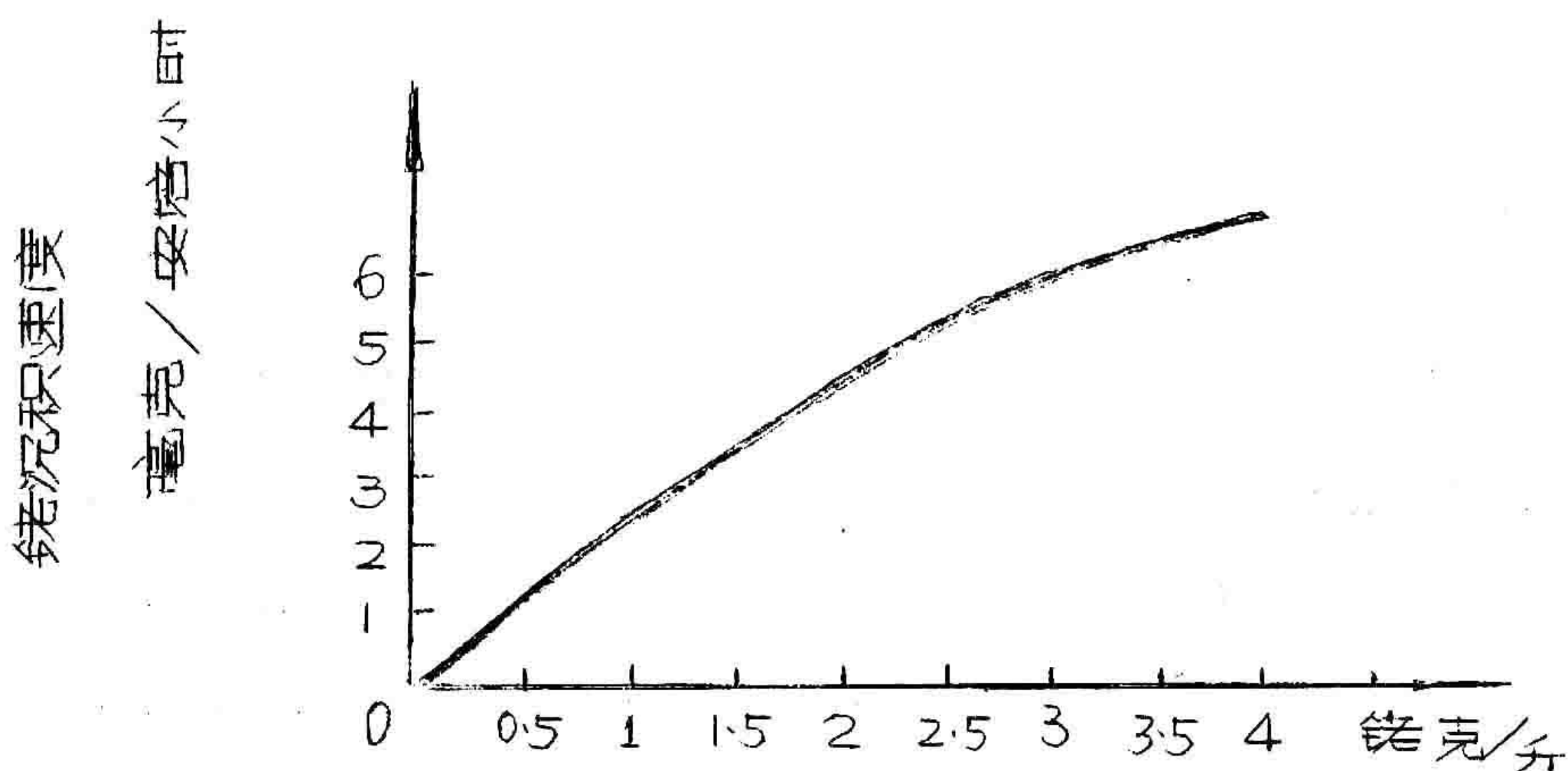
2) 硫酸：是获得优质机械、物理性能镀层的成分之一，并兼有稳定和导电作用。硫酸浓度与铈浓度要相配合，其余用量不变，硫酸在13~16毫升/升较佳，当降至10毫升时镀层变坏，高至20毫升时，阴极出现大量气泡，电流效率下降，沉积显著减慢，镀层低劣。

3) 其余附加剂：不是消耗成分，视情况可作调整，一般不动。

#### 四、各成分的作用及其影响

1. 铈：以氢氧化铈形式加入镀槽与硫酸反应生成硫酸铈——镀液主盐。镀铈的最大缺点是不能使用可溶阳极，而要定期向电解液补充铈盐。加之铈价昂贵，又不易采用浓液，一般是2~5克/升，我们选用2~2.5克稀液，铈被阴极析出后，镀液就积累了与铈一同加入的其他离子，过多了析出使镀层恶化，铈浓度与沉积速度成正比而与电流密度成反比（指一定成分的镀液而言）。





图示： 为硫酸镉电解液中镉浓度对沉积速度之影响。

2. 硫酸： 稳定电解液，使镀液具有一定的酸度，有足够的电导率，获得良好的镀层，硫酸与镉浓度和电流以及镀层厚度有一定关系。当要获得较厚的镉镀层时，就要有含镉量高的较高酸度电解液，且电流要比稀液要小，时间短。如我厂的镀液含镉2~2.5克/升，不能用大电流镀厚镉，因大电流效率低，析氢大，脆性大，有脱落之危险！

3. 硫酸镁： 由于电沉积镉镀层存在较大的内应力，实践表明在电解液中加入硫酸镁可以降低镉镀层内应力，并随槽液性质不同和沉积层的厚度范围不同，内应力消除剂也不同如我厂所用槽液宜镀至3μm镉（最大厚度不得超过5μm，否则硫酸镁就无法满足要求。硫酸镁防止裂纹外，还可以提高镀层抗蚀性，实践证明，在普通槽液（无 $MgSO_4$ ）镀得样件侵入硝酸中25分钟，试样便溶解了，然而加有 $MgSO_4$ 的槽液镀出的试样在相同时间里未发生变化。硫酸镁最大用量不得大于30克/升，我厂是10~15克/升。

4. 硫酸铜——硝酸铅： 这两种盐类必须兼用，它们在电解

液中含量甚微，但作用很大，总的来讲，能使镀层金属细致，平滑、光亮，代替了手工机械抛光作用。在电镀锌元件上有接触电阻低而抗腐蚀性高之特点。虽然有种种优点，但予处理的好坏对镀层外观影响较大；实践表明5毫克/升  $Pb(NO_3)_2$  和0.6克/升  $CuSO_4$  配用最优， $CuSO_4$  最大用量不大于0.8克/升，过量之后镀层发脆出现裂纹，同时在电解液中难以排除掉，要注意！

## 五、另件电镀工艺流程（以我厂液体电镀锌为例）

镀前验收——汽油擦洗——晾干。

吊 挂——涂保护层——检查。

除 油——水 洗——弱腐蚀，

水 洗——去 光——水洗，

弱 腐 蚀——水 洗——予镀（一次镀银或汞化），

镀 银Ⅱ——水 洗——重铬酸处理，

水 洗——光 化——水洗，

弱 腐 蚀——水 洗——基础水洗，

镀 镍——回 收——水洗，

吹 干——去保护层——吹干，

卸 挂——清 理——水洗，

吹 干——烘 干——验收，

包 装。

### 说明：

1. 镀前验收：按表面处理电镀前验收条例验收零件。
2. 汽油擦洗：将另件浸入清洁汽油中，小心挨个擦干净油污。
3. 晾 干：在清洁工作台晾至无汽油味为止。
4. 吊 挂：用  $\phi 0.3 \sim 0.5 \text{ mm}$  软铜线将被镀部分连好。

电接触可靠。

5. 涂保护层：用硝基清漆或可制性塑料在焊表面均匀涂2~3遍，每遍要晾干，最后要干透。

6. 检查：用万用表测量被焊件与导线电接触情况，不导电的要返工。

7. 除油：(1) 用优质牙膏擦洗，  
(2) 用氯化镁浆刷等。

8. 水洗：流动的自来水洗净。

9. 弱腐蚀：用90~130毫升的盐酸(1.19)，在室温下处理30~50秒。

10. 水洗：流动的自来水洗净。

11. 出光：在由下列成分组成的酸液中：

$H_2SO_4$  (1.84) 250毫升/升

$HNO_3$  (1.40) 500毫升/升

$NaCl$  8~10克/升

$H_2O$  250毫升/升

室温下处理3~5秒。

12. 水洗：流动自来水洗净。

13. 弱腐蚀：在80~110毫升/升  $H_2SO_4$  (1.84) 室温下处理20~40秒。

14. 水洗：流动自来水洗净。

15. 预镀：

一、在下列电解液中镀银：

$AgNO_3$  0.8~2.4克/升

$KCN$  60~70克/升

$K_2CO_3 \cdot 10H_2O$  1.5~3.0克/升

室温

电流密度：5~8安/分米<sup>2</sup>

~10~



时 间： 镀 10"~20"

注： 先通电后入槽，动作要敏捷，要迅速抖动零件，  
镀层以浅白色略带黄色的为银最优。

二、汞化处理：

HgO 7.5克/升

NaCN 60克/升

室温

时 间： 3"~5"

注： 汞化处理必须用流水洗净。

16. 镀 银： 转入下列电解液中继续镀银

AgNO<sub>3</sub> 30~40克/升

KCN 45~90克/升

K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>·10H<sub>2</sub>O 15~50克/升

室温

电流密度： 0.3~0.5安/分米<sup>2</sup>

沉积速度为每1分3~8分钟，我厂液体电门  
镀一小时。

注： 液体电门电镀时，被镀面朝上放平。

17. 冷流水洗——流动自来水洗净。

18. 重铬酸处理： 在下列配方中处理：

NaCr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 20克/升

HNO<sub>3</sub> (1.42) 4~5毫升

HCl (1.19) 8~10毫升

室温处理 5~8分钟

19. 水 洗： 流动自来水冲洗干净。

20. 光 化： 在25%氨水中于室温下浸泡3~5秒。

21. 水 洗： 流动自来水中冲洗干净。

如银层仍不够光亮，可重复18~21 工序  
即重铬酸处理——水洗——光化——水洗。

22. 弱 腐 蚀： 以5~10%硫酸溶液，于室温处理1~1.5分钟。

23. 水 洗： 流动自来水冲洗干净。

24. 蒸馏水洗： 依次在三个蒸馏水槽中洗涤，水要常换，特别是最后一个槽，水要清洁（指无 $Cl^-$ ）。

25. 镀 铑： 槽液成分和含量同前所述。

注：1) 另件工序间要洗涤干净入槽。

2) 镀铑时勤照看，轻抖动另件，以利气泡排走。

3) 镀的过程不能断电或电流忽大忽小。

4) 工作地要清洁，镀槽非工作时间要盖严，忌带入其他杂物。

26. 回 收： 在蒸馏水（另外备的）槽中洗，专供节铑用的。

27. 水 洗： 流动自来水洗净。

28. 吹 干： 压缩空气吹干水分，勿碰伤零件。

29. 去保护层： 香蕉水浸泡，刷洗干净。

30. 吹 干： 吹干溶剂。

31. 卸 挂： 拆下导电铜线，勿使零件变形。

32. 清 理： 在非镀面上进一步搞干净，是由于颈基胶保护不好而造成的污物，好的可不进行。

33. 水 洗： 自来水洗净。

34. 吹 干： 压缩空气吹干，勿碰伤！

35. 烘 干： 电热烘箱 $60\sim65^{\circ}C$ 烘30~40分钟。

36. 质量检验： 按表面处理铑镀层技术条例验收。

37. 成品包装： 合格品用电容器纸单件包装。