

ГАЛЬВАНОТЕХНИКА И ОБРАБОТКА ПОВЕРХНОСТИ

Содержание №4 за 2005 год

Электроосаждение металлов и сплавов	Успехи гальванотехники. Обзор мировой литературы за 2003-2004 годы (часть 3). <i>Елинек Т.В.</i>
Химические покрытия	Химическая металлизация пластика ПВХ. <i>Юдина Т.В., Ершова Т.В., Пятчкова Т.В., Пятчков А.А.</i>
Экология	Организация бессточных процессов нанесения покрытий. <i>Виноградов С.С.</i>
Ответы на вопросы читателей	Об особенностях поведения анодов в различных электролитах цинкования. <i>Харламов В.И.</i>
Персоналии	Профессору Флерову Валерию Ивановичу 80 лет
Рефераты	Рефераты статей из зарубежных журналов
Хроника	Научно-техническое совещание на базе ОАО «Тамбовгальванотехника» (ТАГАТ) им. С.И. Лившица

**Успехи гальванотехники
Обзор мировой специальной литературы
за 2003-2004 годы**

Елинек Т.В.

**Advances in Metal Finishing - An Assessment of the International
Literature 2003-2004**

Jelinek T.V.

**Fortschritte in der Galvanotechnik - Eine Auswertung der internationalen
Fachliteratur 2003-2004**

Jelinek T.W.

9. Воспроизводимость качества

Большинство работ в области воспроизводимости качества в этом году так или иначе были связаны с определением так называемой «способности к организации процесса» (prozessfaehigkeit) в гальванотехнике [42, 53, 154, 157, 222, 587, 600, 634, 606, 803, 928]. Прежде всего необходимо решить «приборную концепцию», то есть приобрести и разместить приборы для контроля качества продукции [159, 436]. О важности измерений говорится в [32]. Для контроля поверхности сложных изделий [695] в [528, 587] разработана визуальная система оценки. Система архивирования большого числа данных в измерительных системах разработана в [153]. Стратегия анализа дефектов изложена в [949].

Для анализа гальванических электролитов [782] и сточных вод [188, 335, 621, 857, 1002] в [31] разработана модульная измерительная система, включающая в себя вольтамперометрию [34], колориметрические методы [156] и атомно-абсорбционный спектрометр (AAS) для определения концентраций ионов [37]. Методы анализа и гальванических покрытий описаны в [152, 334].

Большинство методов для определения чистоты поверхности описаны в [524, 585, 699, 752, 776, 777, 860]. «Электрохимическое наблюдение» за процессом изготовления смешанных катализаторов осуществлено в [321].

Приставная ячейка для снятия поляризационных кривых горячеоцинкованной поверхности сделана в [264] и такая же ячейка для других металлов с целью определения окончания травления [266]. Для расчета концентрации компонентов электролита в [824] использовались IS-кривые. Redox-

способ для определения боратов применялся в [267], определение электропроводности проводилось в [336], концентрации Pb в свободных от Pb растворах в [619]. Следовые количества веществ анализировались в [622, 1000], а концентрация смачивающих соединений в [932, 995]. Полная автоматизация процесса измерения pH осуществлена в [778, 780].

Гальванический процесс можно регулировать по определенной схеме [988] с использованием ячейки Хулла с вращающимся электродом [29, 30]. В [588] приведен метод расчета концентрационного профиля по данным аналитических измерений для ванны с непрерывным движением катода (ленты).

При исследовании гальванических покрытий важным является измерение их толщины [33, 38, 160, 268, 440, 523, 594, 623, 693, 700, 736, 926, 931], сцепления с пластмассой [158], трещиноватости [439], пористости с помощью интерференции отраженного света [783] и свойств тонких покрытий [930, 939].

Хорошие результаты при определении коррозионного поведения дает моделирование самого процесса коррозии [784]. ASS-тест предназначен только для контроля процесса коррозии и не может быть использован для определения долговременной коррозионной устойчивости [32]. Для замены коррозионных испытаний в солевом тумане [992] можно использовать метод циклических коррозионных испытаний [1001].

10. Охрана окружающей среды, сточные воды, регенерация

Рационализация и стремление к снижению стоимости является важным фактором в развитии техники охраны окружающей среды [67].

Путь для достижения этой цели указан в так называемой австрийской модели, в которой процесс производства тесно увязывается с утилизацией и переработкой отходов [532]. Интересным в этой связи является организация централизованной утилизации [701]. Эта общая цель должна быть

* Перевод 3-ой части обзора из немецкого журнала Galvanotechnik, 2005, No1, S. 42-71. Две первые части обзора опубликованы в настоящем журнале №№ 2, 3, т. XII, 2005 г.

достигнута с помощью совместной работы различных учреждений [938, 940]. Экология и экономия приходят к общему знаменателю при интегрировании методов защиты окружающей среды в производстве [401, 1006]. Доклады о рациональном использовании инструкций ЕУ (Европейского Союза) были сделаны в [539, 704, 788, 934, 935, 937, 939, 942, 1005, 1007]. Как снизить потери веществ описано в различных руководствах по переработке отходов [146, 226, 227, 350, 351, 352, 395, 533, 628]. Важным является решение проблемы хранения химикатов [864] и рациональный менеджмент в области обработки гальванических и других сточных вод [224, 399, 627]. Замена многих стационарных установок на одну мобильную также снижает отходы [400].

В различных инструкциях и описаниях методов защиты окружающей среды зачастую встречаются противоречия, связанные, например, с изменениями в ударениях в различных терминах (например, неправильное ударение в слове *Nachhaltigkeit*, что переводится как стойкий, может привести к понятию небезопасный), а это означает вредную ошибку [91]. Очень «сознательное» отношение к защите окружающей среды иногда приводит к необоснованному отрицанию атомной энергии, хотя в проектах атомных станций защите окружающей среды уделено много места [95]. Быстрое развитие стран третьего мира является неизбежным и это надо учитывать в наш «атомный век» [622]. В [130] было отмечено, что в некоторых пищевых продуктах Cr(VI) содержится выше нормы, и это может привести к интоксикации организма [161]. Вещества, заменяющие цианид, могут быть очень опасны [346]. Американские гальваники видят в чрезвычайно высоких требованиях к защите окружающей среды главную помеху в конкурентной борьбе с другими странами [512]. В России необходимость решения проблем защиты окружающей среды также начинают понимать [162]. Компании в прессе [878] с зачастую «алхимистическими» рассуждениями [531] сильно преувеличивают проблему [790]. «Излишняя чистота» может даже угрожать окружающей среде [181, 443, 868]. Как показали новые исследования, нитраты в воду приходят, в основном, не из сельского хозяйства, а из коренных горных пород [1004]. В дальнейшем понятие «химия» будет укореняться в сознании граждан, как понятие «загрязнение окружающей среды» [167]. Металлический скрап для переработки теперь экспортируется из Восточной Европы [529].

В связи с тем, что Cr(VI) «объявлен вне закона» – прежде всего в США, а сами металлы Cr и Ni являются токсичными, то в работах [577, 667] содержится требование о запрещении их использования в гальванотехнике. Однако, раздаются отдельные голоса [726] о том, что запрет использования

Cr(VI) приведет к ухудшению свойств покрытий.

В [170] высказывается сожаление о грядущей замене кадмия в пластмассах, а в [712, 94] о замене цианидов, используемых при добыче золота. Для снижения эмиссии Cr(VI) при термической обработке изделий внутренние стенки печей отжига в [124] покрывались Ti-порошком струйным методом вместо обычно используемого хромита. В [339, 532, 535, 536, 537, 538, 540, 708, 709] описан ряд методов и мероприятий для оценки и снижения различных опасностей.

В области сточных вод и их обработки в [66, 231] сообщается об удалении твердых частиц из сточных вод посредством электрофлотации, в [68, 71, 441, 624, 943] об уничтожении органики посредством УФ-облучения, а в [307] о дезинфекции с помощью био-ПАВ. Очень хорошие результаты дает комбинированная УФ/ H_2O_2 – обработка [341]. Цианид из сточных вод удаляли с помощью смешанных катализаторов из оксидов Ni и Co в [349], а термическим путем до N_2 и CO_2 в [383, 384]. Вещества, полученные из гумуса, обладают хорошей адсорбционной способностью, развитой поверхностью и высокой реакционной скоростью [625].

Для восстановительной обработки цинк-атомных электролитов в [165, 703] использовались хлорид Ca или суспензия фосфорного гипса, а в [442] применялась обработка в псевдоожиженном слое. Охлаждающие смазочные вещества биологически утилизируются в [629]. Установки для обработки сточных вод, изготовленные из материала GFK, химически устойчивы против всех химикатов, присутствующих в сточных водах [710]. Для надежности ванны в установках по обработке сточных вод имели двойное уплотнение [711]. Хорошая система фильтрации описана в [307].

Предположение о том, что магнитная обработка уменьшает унос веществ из гальванической ванны в промывку, не подтвердилось в [136]. Непроточная промывка значительно экономит химикаты [707, 909]. Ультрафильтрация пригодна в качестве метода очистки и регенерации сточных вод [277, 586]. Для контроля сточных вод в [70] описан соответствующий фотометр, а для определения концентрации ртути в [73] использовался атомно-резонансный флуоресцентный метод.

Различные методы регенерации гальванических электролитов, часть из которых посвящалась чисто экономическим аспектам, описаны в [135, 303, 347, 348, 530, 635, 829, 831, 858, 1003]. Свободные от сточных вод гальванические линии реализованы в [936] посредством комбинации многих мембранных методов. Для уменьшения объема возвращаемого в ванну раствора в [65] разработан экономный испаритель, в котором комбинируются, соб-

ственно сам испаритель и мембранный диализ [69].

Электролитическая регенерация металлов при использовании деформированных анодов проходит с очень высоким выходом по току [72], таким же, как при использовании электролизеров с движущимся катодом [342, 630] или с вращающимся цилиндрическим катодом [883]. Cu, Ni и Zn из обрабатываемых концентратов лучше всего выделять путем цементации в «клубке», состоящем из стальных волокон [163], или с использованием короткослойного ионного обменника [444]. Ni и Cr можно выделять путем электролиза из растворов, полученных от обогащенного ионообменника [904]. Благородные металлы хорошо регенерировать в маленьком селективном ионообменнике с одновременным возвратом их в рабочую ванну [166]. Метод регенерации с обратным осмосом описан в [488]. Различия, возникающие при регенерации сильнокислых растворов травления методами электролиза и ретардации, исследованы в [677]. Электролитические способы удаления кадмия описаны в [706, 863], а метод обработки растворов травления на основе CuCl_2 предложен в [728]. Шламы, преимущественно, сжигаются в горных рудниках [74].

Регенерация растворов травления железа в [64] осуществлялась с помощью мембранного диализа. Электролиты хромирования после соответствующего разбавления можно очищать с применением ионообменника [910]. Регенерация пластмасс из деталей электронной техники описана в [184], а электролитов хромирования путем окисления Cr(III) – в [343].

Отдельные публикации охватывают проблемы очистки отработанного воздуха [340, 705, 792, 905, 941], например, определение параметров систем очистки в [702, 786, 849, 1005], а обеспыливание, очистка и контроль в [269, 270, 633].

11. Коррозия и защита от коррозии

От 6 до 10% брутто-социального продукта, как сообщается в [406, 614, 618], теряется в результате коррозии. Поэтому техническое состояние в этой области является предметом повышенного интереса [604] и многочисленных исследований. Стандартизирование в этой области также чрезвычайно актуально, например, при поведении металлов в горячих газах [60]. Публикации по основам коррозии, свойствам поверхности и обработки поверхности расширяют круг необходимых знаний в этой области [302, 673, 748].

Сравнение поведения хромированных и фосфатированных изделий в бетоне показало, что последние в 3 раза более коррозионно-стойкие [57, 402, 404]. Хромовые покрытия ведут себя лучше в климатических условиях угольных шахт, если они осаждаются либо из очень концентрированных, либо из разбавленных электролитов [61]. Механизм

коррозии в глубоких щелях и на плоской поверхности различен [407], а на литых деталях зависит от условий предварительного формирования [516]. Коррозия под пленкой консервирующих масел протекает по биохимическому механизму [411], а механизмы коррозии металлического цинка и Zn-покрытий в хлоридных растворах идентичны [517]. Различное поведение цинка (например, на автомобильных кузовах) объясняется синергизмом различных коррозионных факторов [615]. Величина напряжений сжатия влияет на коррозию сталей [521]. Образование металлических порошков при термической обработке зависит от конструкции печи [616]. Механизм удаления Zn-покрытия с латуни описан в [669]. Механизм щелевой коррозии на меди связан с аномальной электропроводностью в субмикроскопических рисках [745]. Нано- и крупнокристаллические структуры из титана по коррозионному поведению отличаются незначительно [746]. Коррозионно-защитные свойства покрытий из сплава Zn-Ni в значительной мере связаны с различием потенциалов легирующих компонентов [749]. Свойства пассивных слоев на легированных сталях зависят от условий их образования [856]. В [925] исследован механизм коррозии покрытий из сплава Sn-Zn.

Коррозия стали значительно уменьшается, если на нее наплавить порошок из Ta [58]. Методы легирования металлов с помощью сварки описаны в [59]. Длительная прочность сплавов из Ti значительно повышается, если его окислить микроискрым способом [62]. Защитное Zn-покрытие можно наносить на легированную сталь методом «дождевания» [219, 309]. Для защиты от коррозии стальных решеток в [405] рекомендовано использовать горячее цинкование. Мероприятия против «ржавления» в особых случаях описаны в [409]. Коррозию в печатных платах можно снизить за счет особого расположения непроводящих контактов [668]. Питтингообразование на лопатках турбин уменьшается при использовании электрохимического полирования [747]. Изменяя состав оксидных слоев, можно регулировать коррозионное поведение стали в различных условиях [852]. В [855] Cd-покрытия успешно заменили на покрытие сплавом Zn-Ni16. Для временной коррозионной защиты изделий в [926] предложено использовать коррозионно-защитные масла с учетом индивидуальных свойств изделий. В [927] описаны возможные причины коррозии топливных баков.

В ряде статей разработаны и рекомендованы для использования в практике различные ингибиторы [403, 408, 520, 853]. В [518] изучено поведение сплава Al-Mg в морской воде, в [519] бетона в воде, в [617] меди в кислой хлоридсодержащей среде. Покрытия из твердого хрома не должны иметь микро-

трещин при использовании их в угольных шахтах [851].

При исследовании атмосферной коррозии более правдивые результаты получаются в условиях непрерывного (пусть и кратковременного) воздействия атмосферы, чем циклического [63]. В [522] рекомендованы методы испытаний для сертификации органических покрытий. При оценках, однако, необходимо принимать во внимание тот факт, что гладкие и искривленные поверхности имеют разные механизмы коррозии [854].

Literature

- [1] Andziak, J. et al; *ochrona przed korozja* (2001) 4, S. 96-99
- [2] Andziak, J. et al; *ochrona przed korozja* (2001) 9, S. 234-239
- [3] Fallot, J.-R.; *Galvanotechnik* 93 (2002) 6, S. 1608-1610
- [4] Morgenschweis, C.; *MetallOberflaeche* 56 (2002) 7-8, S. 12-13
- [5] Kapitza, U.; *MetallOberflaeche* 56 (2002) 7-8, S. 16-17
- [6] Kuenne, B. et al; *JOT* 42 (2002) 8, S. 14-17
- [7] Miles, R. et al; *Metal Finishing* 100 (2002) 7, S. 14-17
- [8] Szeptycka, B.; *Galvanotechnik* 93 (2002) 3, S. 663-671
- [9] Azizi, M. et al; *Galvanotechnik* 93 (2002) 3, S. 656-662
- [10] Kruse, G.; *Galvanotechnik* 93 (2002) 3, S. 672-684
- [11] Gladstein, M. et al; *Metal Finishing* 100 (2002) 8, S. 26-33
- [12] Martyak, N. M.; *Galvanotechnik* 93 (2002) 5, S. 1218-1225
- [13] Ghosh, S. K. et al; *Trans. of the Metal Fin. Assoc of India* 11 (2002) 1, S. 37-39
- [14] Parsons, R.; *AIFM galvano tecnica e nuove finitura* 12/53 (2002) 3, S. 162-164
- [15] Mamedov, M. N.; *zascita metallov* 38 (2002) 3, S. 271-273
- [16] Jelinek, T. W.; *galvanotechnika i obrabotka poverchnosti* 10 (2002) 2, S. 9-15
- [17] Fritz, Th. et al; *Galvanotechnik* 93 (2002) 8, S. 2108-2117
- [18] Rewenko, W. G. et al; *zascita metallov* 38 (2002) 4, S. 426-430
- [19] Gabe, D. R.; *AIFM galvano tecnica e nuove finitura* 12/53 (2002) 4, S. 152-159
- [20] Fanigliulo, A. et al; *AIFM galvano tecnica e nuove finitura* 12 (2002) 3, S. 148-151
- [21] Mockute, D. et al; *Trans. IMF* 80 (2002) 4, S. 120-123
- [22] Fanigliulo, A. et al; *Trans. IMF* 80 (2002) 4, S. 132-136
- [23] Salem, R. R.; *zascita metallov* 38 (2002) 4, S. 341-353
- [24] Baltrusch-Schumacher, U.; *MetallOberflaeche* 56 (2002) 7-8, S. 20-23
- [25] Sjablitsew, W. W. et al; *zascita metallov* 38 (2002) 4, S. 426-430
- [26] Vanek, D.; *Metal Finishing* 100 (2002) 7, S. 18-20
- [27] Younan, M. M. et al; *Galvanotechnik* 93 (2002) 4, S. 932-937
- [28] Baudrand, D. W. et al; *Plating & Surface Finishing* 89 (2002) 3, S. 10-12
- [29] Tannenberger, H.; *Galvanotechnik* 93 (2002) 3, S. 646-651
- [30] Tannenberger, H.; *Galvanotechnik* 93 (2002) 4, S. 933-943
- [31] Rettig, U.; *cav* 35 (2002) 2, S. 14-16
- [32] Dahlhaus, M. et al; *MetallOberflaeche* 56 (2002) 4, S. 35-37
- [33] Hoffmann, K.-P.; *Galvanotechnik* 93 (2002) 8, S. 2007-2008
- [34] Protti, P.; *AIFM galvano tecnica e nuove finitura* 12/53 (2002) 2, S. 88-89
- [35] Robens, E. et al; *GIT* 46 (2002) 5, S. 556-559
- [36] Bruehl, W.; *Metall* 56 (2002) 6, S. 378-379
- [37] Anon.; *JOT* 42 (2002) 7, S. 50-51
- [38] Anon.; *Quality Engineering* 35 (2002) 5, S. 50
- [39] Das, S. et al; *Trans. of the Metal Fin. Assoc of India* 10 (2001) 4, S. 195-198
- [40] Eichler, M.; *SMM* 103 (2002) 27, S. 39-40
- [41] Gottwald, K.; *Galvanotechnik* 93 (2002) 8, S. 2092-2094
- [42] Jansen, R. et al; *MetallOberflaeche* 56 (2002) 7-8, S. 23-27
- [43] Muchin, Ju. A. et al; *stal* 70 (2002) 6, S. 50-52
- [44] Maeule, U. et al; *Galvanotechnik* 93 (2002) 8, S. 2044-2048
- [45] Schmitt, W. et al; *MetallOberflaeche* 56 (2002) 7-8, S. 41
- [46] Rahrig, Ph. G.; *Metal Finishing* 100 (2002) 7, S. 25-26
- [47] Rauscher, G.; *Galvanotechnik* 93 (2002) 8, S. 1992-2006
- [48] Bieri, A.; *SMM* 103 (2002) 31, S. 129-132
- [49] Anon.; *Oberflaechen/Polysurfaces* 42 (2001) 3, S. 18-19
- [50] Nawafune, H. et al; *Trans. IMF* 80 (2002) 2, S. 40-42
- [51] Arzt, E. et al; *Z. Metallkunde* 93 (2002) 5, S. 345-351
- [52] Schulz, J. et al; *Galvanotechnik* 94 (2003) 2, S. 436-442
- [53] Eikermann, D. et al; *Galvanotechnik* 94 (2003) 2, S. 341-345
- [54] Faitzik, B.; *JOT* 41 (2001) 1, S. 20-22
- [55] Simon, F. et al; *Galvanotechnik* 93 (2002) 5, S. 1210-1217
- [56] Goodman, P.; *Gold Bulletin* 35 (2002) 1, S. 21-26
- [57] Bikulcius, G. et al; *Trans. IMF* 80 (2002) 4, S. 113-115
- [58] Bukatowa, G. A. et al; *zascita metallov* 38 (2002) 4, S. 403-406
- [59] Kiser, S. D.; *Advanced Materials & Processes* 160 (2002) 3, S. 32-35
- [60] John, R. C. et al; *Advanced Materials & Processes* 160 (2002) 3, S. 27-31
- [61] Solodkova, I. N.; *galvanotechnika i obrabotka poverchnosti* 10 (2002) 2, S. 30-37
- [62] Lawruschin, G. A. et al; *zascita metallov* 38 (2002) 4, S. 412-41
- [63] Pietsch, S. et al; *Farbe & Lack* 108 (2002) 8, S. 18-23
- [64] Guelbas, M.; *Galvanotechnik* 93 (2002) 3, S. 800-805
- [65] Stephan, W.; *LABO* 33 (2002) 6, S. 50-51
- [66] Tiemann, W.; *cav* 36 (2003) 3, S. 92
- [67] Winkel P.; *Galvanotechnik* 93 (2002) 4, S. 1099-1104
- [68] Soerensen, M. et al; *Galvanotechnik* 93 (2002) 4, S. 1099-1104
- [69] Rappich, O.; *Galvanotechnik* 94 (2003) 4, S. 1106-1109
- [70] Rielov, K.; *LABO* 33 (2002) 6, S. 10-21
- [71] Soerensen, M. et al; *Galvanotechnik* 94 (2003) 8, S. 2127-2138
- [72] Thiele W. et al; *Galvanotechnik* 94 (2003) 8, S. 1983-1991
- [73] Labatzke, T. et al; *LABO* 33 (2002) 7, S. 34-36
- [74] Buck, P.; *wlb* (2003) 3, S. 52-54
- [75] Liebrecht-Kaeszmam, J. et al; *Galvanotechnik* 94 (2003) 3, S. 758-764
- [76] Simon, J.; *MetallOberflaeche* 56 (2002) 7-8, S. 31-32
- [77] Kups, S.; *galvano organo* 70 (2002) Nr. 722, S. 385-388
- [78] Luescher, R.; *JOT* 42 (2002) 8, S. 22-24
- [79] Tiller, H.-J. et al; *JOT* 42 (2002) 8, S. 30-33
- [80] Anon.; *galvano organo* 70 (2002) Nr. 722, S. 394-398
- [81] Schrank, T.; *JOT* 42 (2002) 8, S. 46-49
- [82] Kleber, W.; *MetallOberflaeche* 56 (2002) 7-8, S. 28-30
- [83] Utsch, F. et al; *wlb* 42 (2002) 8, S. 26-29
- [84] Ondratschek, D.; *galvano organo* 70 (2002) Nr. 722, S. 405-406
- [85] Allen, D.; *Galvanotechnik* 93 (2002) 3, S. 782-786
- [86] Levashov, E. et al; *Galvanotechnik* 93 (2002) 4, S. 1052-1058
- [87] Kanani, N.; *Galvanotechnik* 93 (2002) 4, S. 944-963
- [88] Halut, J.; *galvano organo* 70 (2002) Nr. 718, S. 157-158
- [89] Stadler, A.; *SMM* 103 (2002) 10, S. 10-13
- [90] Flott, L. W.; *Metal Finishing* 100 (2002) 6, S. 127-129
- [91] Dimi, J. W.; *Plating & Surface Finishing* 89 (2002) 7, S. 36-37
- [92] Graf, H.; *SMM* 103 (2002) 14, S. 10

Гальванотехника и обработка поверхности

- [93] Neumann, P.; Z. Metallkunde 93 (2002) 7, S. 699-705
[94] Hasenpusch, W.; Galvanotechnik 93 (2002) 8, S. 1978-1982
[95] Dini, J. W.; Plating & Surface Finishing 89 (2002) 6, S. 56-57
[96] Dudler, C.; SMM 103 (2002) 32/33, S. 10-12
[97] Elbing, F. et al; Galvanotechnik 94 (2003) 1, S. 75-82
[98] Momber, A.; JOT 43 (2003) 7, S. 50-53
[99] Cantwell, M.; Products Finishing 67 (2003) 8, S. 40-44
[100] Gruber, S.; surfaces (2003) Nr. 321, S. 30-35
[101] Anon.; Metalloberflaeche 57 (2002) 7/8, S. 13-15
[102] Borrosch, G.; Products Finishing 67 (2003) 7, S. 60-63
[103] Worobjewa, T. N. et al; galvanotekhnika i obrabotka poverchnosti 10 (2002) 3, S. 31-39
[104] Kusnetsov, W. W. et al; galvanotekhnika i obrabotka poverchnosti 10 (2002) 3, S. 41-47
[105] Anon.; JOT 43 (2003) 7, S. 38-39
[106] Oehler, E.; JOT 43 (2003) 7, S. 40
[107] Jones, T.; Metal Finishing 101 (2003) 6, S. 86-96
[108] Mandich, N. V.; Metal Finishing 101 (2003) 6, S. 97-106
[109] Torres-Gonzales, J. et al; Metal Finishing 101 (2003) 6, S. 107-118
[110] Chiba, A.; Metal Finishing 101 (2003) 6, S. 117-122
[111] Heiman, S. et al; Plating & Surface Finishing 90 (2003) 7, S. 12-16
[112] Petuchov, I. W. et al; zascita metallov 38 (2002) 4, S. 419-425
[113] Das, C. M. et al; Trans. IMF 80 (2002) 4, S. 128-131
[114] Petrova, M.; Galvanotechnik 94 (2003) 2, S. 322-331
[115] Resaite, W. et al; zascita metallov 38 (2002) 4, S. 394-402
[116] Fedorowa, E. A.; zascita metallov 38 (2002) 4, S. 415-418
[117] Buytaert, G. et al; Trans. IMF 80 (2002) 4, S. 142-146
[118] Kurze, P. et al; Metalloberflaeche 56 (2002) 7/8, S. 36-40
[119] Vinkevicius, J. et al; Trans. IMF 80 (2002) 4, S. 139-141
[120] Anon.; metallbau (2002) 9, S. 39
[121] Dahotre, N. B.; Advanced Materials & Processes 160 (2002) 7, S. 35-39
[122] Dorfmann, M. R.; Advanced Materials & Processes 160 (2002) 7, S. 47-50
[123] Jelinek, T. W.; Galvanotechnik 94 (2003) 1, S. 46-74
[124] Kanematsu, H. et al; Plating & Surface Finishing 90 (2003) 4, S. 61-65
[125] Anon.; Baender Bleche Rohre 44 (2003) 5/6, S. 44-45
[126] Dimogerontakis, T. et al; Plating & Surface Finishing 90 (2003) 5, S. 80-82
[127] Raf, V. et al; Trans. IMF 81 (2003) 3, S. 83-88
[128] Runge, J. M. et al; Plating & Surface Finishing 90 (2003) 6, S. 60-64
[129] Subramania, G. K. R.; Trans. of the Metal Fin. Assoc. of India 11 (2002) 2, S. 79-82
[130] Dini, J. W.; Plating & Surface Finishing 90 (2003) 3, S. 30-31
[131] Anon.; Galvanotechnik 94 (2003) 6, S. 1401-1406
[132] Anon.; galvano organo 71 (2003) Nr. 730, S. 342-345
[133] Smith, C. C.; Metal Finishing 101 (2003) 4, S. 27-29
[134] Sodec, E.; GIT Reinraum 4 (2002) 3, S. 30-35
[135] Hauser, H.; Oberflaechen/Polysurfaces 43 (2002) 5, S. 6-8
[136] Stelter, M. et al; Galvanotechnik 94 (2003) 2, S. 332-340
[137] Tittle, D. L. et al; Metal Finishing 101 (2003) 4, S. 15-20
[138] Jarnecke, D. et al; Metal Finishing 101 (2003) 3, S. 26-30
[139] Kurtz, O. et al; Galvanotechnik 94 (2003) 1, S. 92-97
[140] Anon.; Metalloberflaeche 57 (2003) 7/8, S. 22-23
[141] Conrads, H.; Galvanotechnik 94 (2003) 2, S. 420-424
[142] Kueper, A.; Advanced Materials & Processes 161 (2003) 3, S. 20-22
[143] Maineray, J.; surfaces (2002) Nr. 314, S. 22-30
[144] Durocher, J.; surfaces (2002) Nr. 314, S. 32-37
[145] Enekel, P.; besser lackieren 5 (2003) 8, S. 6
[146] Horschig, J.; besser lackieren 4 (2002) 3, S. 3
[147] Jacob, S.; Metalloberflaeche 57 (2003) 5, S. 50-54
[148] Ondratschek, D.; besser lackieren 4 (2002) 13, S. 12
[149] Klein, R. J.; Metal Finishing 100 (2002) 8, S. 34-41
[150] Stowe, R. W.; Metal Finishing 100 (2002) 8, S. 8-11
[151] Anon.; JOT 43 (2003) 2, S. 30-32
[152] Magagnin, L. et al; AIFM galvano tecnica e nuove finitura 12/53 (2002) 3, S. 144-147
[153] Smith, K.; LABO 33 (2002) 5, S. 30-35
[154] Ward, G.; Metal Finishing 100 (2002) 7, S. 8-9
[155] Dawson, M.; Trans. IMF 80 (2002) 4, S. B59-B61
[156] Rodriguez, J. et al; Trans. IMF 80 (2002) 4, S. 124-127
[157] Jelinek, T. W.; Galvanotechnik 93 (2002) 11, S. 2848-2860
[158] Griepentrog, M.; Galvanotechnik 94 (2003) 2, S. 308-321
[159] Reger, H. et al; Galvanotechnik 94 (2003) 1, S. 83-86
[160] Nensel, B. et al; Galvanotechnik 94 (2003) 3, S. 606-612
[161] Cottica, D.; AIFM galvano tecnica e nuove finitura 12/53 (2002) 3, S. 140-142
[162] Winogradov, S. S. et al; galvanotekhnika i obrabotka poverchnosti 10 (2002) 2, S. 45-52
[163] Merkushev, Ju. H. et al; galvanotekhnika i obrabotka poverchnosti 10 (2002) 3, S. 48-50
[164] Mark, F. H.; Kunststoffe 92 (2002) 9, S. 22-27
[165] Pigaga, A. et al; Galvanotechnik 94 (2003) 2, S. 448-453
[166] Lauper, B. et al; Galvanotechnik 94 (2003) 1, S. 202-207
[167] Flott, L. W.; Metal Finishing 100 (2002) 7, S. 33-36
[168] Yuh, Chao, Y. et al; Advanced Materials & Processes 160 (2002) 7, S. 31-34
[169] Senarclens, M.; SMM 103 (2002) 31, S. 161-168
[170] Baumgartner, H.; GIT 46 (2002) 3, S. 268-269
[171] Hasenpusch, W.; Galvanotechnik 93 (2002) 12, S. 3086-3088
[172] Geldermann, B.; Galvanotechnik 93 (2002) 12, S. 3104-3108
[173] Anon.; SMM 103 (2002) 20, S. 27-31
[174] Uremovic, A. et al; Der Zuliefermarkt fuer Konstrukteure und technische Einkaufler 2002, Nr. 5, S. 50-51
[175] Vollrath, K.; Metalloberflaeche 56 (2002) 9, S. 41-43
[176] Theisen, W. et al; Metalloberflaeche 56 (2002) 9, S. 48-52
[177] Grabbs, Ch. A.; Metal Finishing 100 (2002) 9, S. 49-51
[178] Deuber, I.; SMM 104 (2003) 9, S. 16-18
[179] Winkel, P.; Galvanotechnik 93 (2002) 11, S. 2976-2982
[180] Anon.; SMM 104 (2003) 4, S. 10-11
[181] Dini, J. W.; Plating & Surface Finishing 90 (2003) 2, S. 26-27
[182] Habashi, F.; Metall 57 (2003) 1/2, S. 61-64
[183] Anon.; SMM 104 (2003) 9, S. 38-39
[184] Hugger, H.; SMM 104 (2003) 8, S. 24-28
[185] Bachmann, T. et al; GIT 47 (2003) 3, S. 252-253
[186] Anon.; Plating & Surface Finishing 90 (2003) 7, S. 6-10
[187] Kuenne, B. et al; JOT 43 (2003) 7, S. 12-13
[188] Neise, H.; JOT 43 (2003) 7, S. 42-44
[189] Kapitz, U.; JOT 43 (2003) 7, S. 46-49
[190] Cantwell, M.; Products Finishing 67 (2003) 10, S. 54-58
[191] Morgenschweis, C.; Metalloberflaeche 57 (2003) 7/8, S. 11-12
[192] Haller, H.; Metalloberflaeche 57 (2003) 7/8, S. 16-17
[193] Buhliert, M. et al; Jahrbuch Oberflaechentechnik; Eugen G. Leuze Verlag, Bad Saulgau, Nr. 59, 2003, S. 61-70

- [194] Fallot, J.-F.: Jahrbuch Oberflächentechnik; Eugen G. Leuze Verlag, Bad Saulgau, Nr. 59, 2003, S. 142-148
- [195] Morgenschweis, C.: Jahrbuch Oberflächentechnik; Eugen G. Leuze Verlag, Bad Saulgau, Nr. 59, 2003, S. 149-153
- [196] Freudenberg, R.: Jahrbuch Oberflächentechnik; Eugen G. Leuze Verlag, Bad Saulgau, Nr. 59, 2003, S. 9-17
- [197] Aklaghi, S. et al; *Plating & Surface Finishing* 90 (2003) 7, S. 36-39
- [198] Kraft, A. et al; Jahrbuch Oberflächentechnik; Eugen G. Leuze Verlag, Bad Saulgau, Nr. 59, 2003, S. 21-29
- [199] Betger, S.: Jahrbuch Oberflächentechnik; Eugen G. Leuze Verlag, Bad Saulgau, Nr. 59, 2003, S. 18-20
- [200] Bazzani, G.; *AIFM galvano tecnica e nuove finitura* 13/54 (2003) 3, S. 140-147
- [201] Jovic, V. D. et al; *AIFM galvano tecnica e nuove finitura* 13/54 (2003) 3, S. 158-163
- [202] Hua, D. et al; *Plating & Surface Finishing* 90 (2003) 7, S. 40-44
- [203] Heydecke, J.: Jahrbuch Oberflächentechnik; Eugen G. Leuze Verlag, Bad Saulgau, Nr. 59, 2003, S. 50-60
- [204] Unger, W.; *Metalloberfläche* 57 (2003) 7/8, S. 26-31
- [205] Huelser, P.; *Metalloberfläche* 57 (2003) 7/8, S. 18-21
- [206] Grubin, S. et al; *galvanotekhnika i obrabotka poverchnosti* 11 (2003) 2, S. 35-40
- [207] Jelinek, T. W.; *galvanotekhnika i obrabotka poverchnosti* 11 (2003) 1, S. 13-18
- [208] Jelinek, T. W.; *galvanotekhnika i obrabotka poverchnosti* 11 (2003) 2, S. 14-20
- [209] Anon.; *Galvanotechnik* 94 (2003) 7, S. 1658-1667
- [210] Tarasov, A. et al; *Metallowedenie i termitscheskaja obrabotka metallov* 48 (2003) 5, S. 32-36
- [211] Beyer, S. et al; Jahrbuch Oberflächentechnik; Eugen G. Leuze Verlag, Bad Saulgau, Nr. 59, 2003, S. 137-141
- [212] Heiling, H. M.: Jahrbuch Oberflächentechnik; Eugen G. Leuze Verlag, Bad Saulgau, Nr. 59, 2003, S. 190-196
- [213] Eger, C. et al; *Farbe und Lack* 109 (2003) 7, S. 18-21
- [214] Hechel, A. et al; Jahrbuch Oberflächentechnik; Eugen G. Leuze Verlag, Bad Saulgau, Nr. 59, 2003, S. 163-172
- [215] Anon.; *surfaces* (2003) Nr. 321, S. 56-59
- [216] Meyer, S. et al; Jahrbuch Oberflächentechnik; Eugen G. Leuze Verlag, Bad Saulgau, Nr. 59, 2003, S. 154-162
- [217] Bayer, U. et al; *Galvanotechnik* 94 (2003) 9, S. 2161-2168
- [218] Kokila, P. et al; *Trans. IMF* 81 (2003) 3, S. 89-92
- [219] Wollmann, M. et al; *metallbau* (2003) 9, S. 70-73
- [220] Lausmann, G. et al; Jahrbuch Oberflächentechnik; Eugen G. Leuze Verlag, Bad Saulgau, Nr. 59, 2003, S. 71-73
- [221] Sajkiewicz, P. et al; *galvano organo* 71 (2003) Nr. 729, S. 257-258
- [222] Unruh, J.: Jahrbuch Oberflächentechnik; Eugen G. Leuze Verlag, Bad Saulgau, Nr. 59, 2003, S. 182-189
- [223] Ettl, J.; *SMM* 104 (2003) 17, S. 15-18
- [224] Mortimer, A.; *GIT* 47 (2003) 3, S. 276-277
- [225] Bordes, A.-M.; *Metalloberfläche* 57 (2003) 6, S. 38
- [226] Suess, M.; *Galvanotechnik* 94 (2003) 6, S. 1363-1373
- [227] Suess, M.; *Galvanotechnik* 94 (2003) 7, S. 1620-1630
- [228] Loesch, M.; *JOT* 43 (2003) 6, S. 36-39
- [229] Maroso, C.; *SMM* 104 (2003) 27-30, S. 59-60
- [230] Ott, R.: Jahrbuch Oberflächentechnik; Eugen G. Leuze Verlag, Bad Saulgau, Nr. 59, 2003, S. 231-244
- [231] Schwager, M.; *SMM* 104 (2003) 27-30, S. 14-18
- [232] Mark, T.: Jahrbuch Oberflächentechnik; Eugen G. Leuze Verlag, Bad Saulgau, Nr. 59, 2003, S. 74-90
- [233] Unruh, J.: Jahrbuch Oberflächentechnik; Eugen G. Leuze Verlag, Bad Saulgau, Nr. 59, 2003, S. 91-108
- [234] Jensen, L.; *SMM* 104 (2003) 27-30, S. 38-39
- [235] Anon.; *SMM* 104 (2003) 27-30, S. 43-46
- [236] Lugscheider, E. et al; *Metalloberfläche* 57 (2003) 7/8, S. 41-44
- [237] Friedrichkeit, H. J.; *PLUS* 5 (2003) 7, S. 1008-1013
- [238] Fan, C. et al; *Plating & Surface Finishing* 90 (2003) 7, S. 31-35
- [239] Meeh, P.; *PLUS* 5 (2003) 7, S. 1030-1036
- [240] Dietterle, M. et al; *PLUS* 5 (2003) 9, S. 1335-1340
- [241] Hanabusa, T. et al; *Z. Metallkunde* 94 (2003) 6, S. 662-666
- [242] Weber, M.; *Baender Bleche Rohre* 44 (2003) 5/6, S. 56-57
- [243] Anon.; *Advanced Materials & Processes* 161 (2003), S. 8
- [244] Grundmeier, G.: Jahrbuch Oberflächentechnik; Eugen G. Leuze Verlag, Bad Saulgau, Nr. 59, 2003, S. 109-116
- [245] Budinowskij, S. A. et al; *Metallowedenie i termitscheskaja obrabotka metallov* 48 (2003) 5, S. 27-32
- [246] van der Kolk, G. J.: Jahrbuch Oberflächentechnik; Eugen G. Leuze Verlag, Bad Saulgau, Nr. 59, 2003, S. 117-121
- [247] Anon.; *Metalloberfläche* 57 (2003) 7/8, S. 39-40
- [248] Repenning, D.: Jahrbuch Oberflächentechnik; Eugen G. Leuze Verlag, Bad Saulgau, Nr. 59, 2003, S. 122-127
- [249] Schultrich, B.: Jahrbuch Oberflächentechnik; Eugen G. Leuze Verlag, Bad Saulgau, Nr. 59, 2003, S. 128-136
- [250] Kups, S.; *galvano organo* 71 (2003) Nr. 730, S. 311-314
- [251] Anon.; *JOT* 43 (2003) 7, S. 24-28
- [252] Anon.; *besser lackieren* 5 (2003) 12, S. 3
- [253] Timmermann, E.-H.; *besser lackieren* 5 (2003) 13, S. 5
- [254] Timmermann, E.-H.; *besser lackieren* 5 (2003) 11, S. 3
- [255] Aubanel, S.; *surfaces* 2003, Nr. 321, S. 8-12
- [256] Anon.; *besser lackieren* 5 (2003) 12, S. 7
- [257] Koban, S.; *JOT* 43 (2003) 7, S. 14-15
- [258] Streitberger, H.-J. et al; *besser lackieren* 5 (2003) 12, S. 11
- [259] Imperiali, E.; *surfaces* (2003) Nr. 321, S. 14-18
- [260] Wonnemann, H.; *surfaces* (2003) Nr. 321, S. 38-41
- [261] Wagner, A. et al; *surfaces* (2003) Nr. 321, S. 54-55
- [262] Binder, J. et al; *Products Finishing* 67 (2003) 10, S. 48-51
- [263] Tobolski, E.; *Advanced Materials & Processes* 161 (2003) 4, S. 26-29
- [264] Scholler, A. et al; *JOT* 43 (2003) 7, S. 54-57
- [265] Ondratschek, D.; *besser lackieren* 5 (2003) 12, S. 8
- [266] Hubmer, G. et al; *stal* 72 (2003) 6, S. 60-64
- [267] Smeller, J. D. et al; *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* 108 (2003) 1, S. 49-55
- [268] Anon.; *Quality Engineering* 36 (2003) 6, S. 44-45
- [269] Anon.; *SMM* 104 (2003) 6, S. 59-62
- [270] Voelker, G.; *wlb* 43 (2003) 5, S. 60-61
- [271] Anon.; *cav* 36 (2003) 4, S. 55-56
- [272] Ruehl, R.; *Farbe und Lack* 109 (2003) 6, S. 65-74
- [273] Gowind, R. et al; *Metal Finishing* 101 (2003) 5, S. 44-47
- [274] Rieder, L.; *SMM* 104 (2003) 15, S. 12-13
- [275] Ondratschek, D.; *galvano organo* 71 (2003) Nr. 731, S. 434
- [276] Anon.; *besser lackieren* 5 (2003) 13, S. 4
- [277] Hempe, D. et al; *besser lackieren* 5 (2003) 13, S. 5
- [278] Horschig, J.; *besser lackieren* 5 (2003) 13, S. 6
- [279] Anon.; *besser lackieren* 5 (2003) 13, S. 12
- [280] Fallot, J. C.; *Galvanotechnik* 94 (2003) 8, S. 1914-1916
- [281] Beltrami, L. et al; *SMM* 104 (2003) 31/32 (MSM 8), S. 117-120
- [282] Swjagintsewa, A. W. et al; *galvanotekhnika i obrabotka poverchnosti* 11 (2003) 2, S. 24-29
- [283] Qu, N. S. et al; *Trans. IMF* 81 (2003) 4, S. 103-105
- [284] Rethinam, A. J.; *Trans. IMF* 81 (2003) 4, S. 136-140

Гальванотехника и обработка поверхности

- [285] Pfund, A.; Galvanotechnik 94 (2003) 12, S. 2951-2954
[286] Simon, F. et al; Galvanotechnik 94 (2003) 9, S. 2169-2175
[287] Stuetz, A. et al; Galvanotechnik 94 (2003) 9, S. 2185-2190
[288] Volk, P.; Galvanotechnik 94 (2003) 9, S. 2146-2151
[289] Wingenfeld, P.; Galvanotechnik 94 (2003) 11, S. 2664-2676
[290] Heydecke, J.; Galvanotechnik 94 (2003) 12, S. 2932-2938
[291] Martyak, N. M.; Galvanotechnik 94 (2003) 12, S. 2955-2968
[292] Sonntag, B. et al; Galvanotechnik 94 (2003) 10, S. 2408-2413
[293] Jelinek, T. W.; Galvanotechnik 95 (2004) 1, S. 42-71
[294] Faderl, J.; stahl und eisen 123 (2003) 8, S. 41-45
[295] Kurze, P.; Galvanotechnik 94 (2003) 8, S. 1850-1863
[296] Butjagin, P. I. et al; galvanotekhnika i obrabotka poverchnosti 11 (2003) 2, S. 21-23
[297] Raj, V. et al; Trans. IMF 81 (2003) 4, S. 114-121
[298] Kusnetsov, J. I. et al; zascita metallov 39 (2003) 4, S. 352-356
[299] Boeck, R.; Galvanotechnik 94 (2003) 10, S. 2414-2421
[300] Alemanni, P. et al; email 51 (2003) 4, S. 60-65
[301] Ayyaswamy, H. et al; Trans. of the Metal Fin. Assoc. of India 12 (2003) 1/2, S. 47-53
[302] Marberg, J.; metallbau (2003) 8, S. 18-19
[303] Baumgarten, G. et al; cav 36 (2003) 5, S. 46
[304] Pedersen, C. et al; cav 36 (2003) 5, S. 86-70
[305] Wegener, K. et al; Galvanotechnik 94 (2003) 12, S. 2969-2972
[306] Kohler, J.; cav 36 (2003) 6, S. 56-59
[307] Kretschmer, K. et al; Galvanotechnik 94 (2003) 8, S. 2011-2015
[308] Somborn, R.; Farbe und Lack 109 (2003) 9, S. 37-38
[309] Anon.; SMM 104 (2003) 31/32 (MSM 8), S. 137-140
[310] Schulze, J. et al; SMM 104 (2003) 31/32 (MSM 8), S. 149-154
[311] Ritzhaupt-Kleissl, H.-J. et al; Galvanotechnik 94 (2003) 11, S. 2816-2825
[312] Stange, Th.; Galvanotechnik 94 (2003) 12, S. 3078-3080
[313] Buhler, M. et al; Galvanotechnik 94 (2003) 9, S. 2284-2288
[314] Halwax, J. et al; IDR 37 (2003) 3, S. 194-197
[315] Garces, G. et al; Z. Metallkunde 94 (2003) 8, S. 880-885
[316] Singh, K. et al; Trans. IMF 81 (2003) 4, S. 131-135
[317] Nakhosteen, C. B.; Galvanotechnik 94 (2003) 10, S. 2530-2541
[318] Betz, V. et al; Galvanotechnik 94 (2003) 8, S. 1978-1982
[319] Scharff, W. et al; Galvanotechnik 94 (2003) 9, S. 2268-2278
[320] Klass, W.; IDR 37 (2003) 3, S. 246-250
[321] Koziol, G. et al; Trans. IMF 81 (2003) 4, S. 110-113
[322] Friedrichkeit, J.; PLUS 5 (2003) 8, S. 1179-1181
[323] Landau, U. et al; Galvanotechnik 94 (2003) 11, S. 2677-2695
[324] Langowski, H.-Ch.; Galvanotechnik 94 (2003) 11, S. 2800-2807
[325] Goetz, W. et al; Galvanotechnik 94 (2003) 9, S. 2130-2140
[326] Mertz, K.; Metalloberflaeche 57 (2003) 7/8, S. 35-38
[327] Kersten, G. W.; Galvanotechnik 94 (2003) 10, S. 2514-2517
[328] Michalzik, G.; Galvanotechnik 94 (2003) 9, S. 2252-2260
[329] Kups, S.; galvano organo 71 (2003) Nr. 731, S. 403-406
[330] Anon.; galvano organo 71 (2003) Nr. 731, S. 420-422
[331] Loyer, V.; galvano organo 71 (2003) Nr. 731, S. 416-117
[332] Vogt, B.; IDR 37 (2003) 3, S. 233-234
[333] Xanthos, M. et al; Farbe und Lack 109 (2003) 8, S. 18-23
[334] Vohrer, U. et al; Jahrbuch Oberflaechentechnik; Eugen G. Leuze Verlag, Bad Saulgau, Nr. 59, 2003, S. 173-181
[335] Dressler, J.; GIT 47 (2003) 6, S. 643-646
[336] Shreiner, R. H.; J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol. 108 (2003) 5, S. 393-399
[337] Beusse, R.; email 51 (2003) 4, S. 51-59
[338] Phoenix, J. H.; Metal Finishing 101 (2003) 6, S. 80-85
[339] Durkee, J. B.; Metal Finishing 101 (2003) 6, S. 126-129
[340] Bross, M.; JOT 43 (2003) 6, S. 10-11
[341] Soerensen, M. et al; Jahrbuch Oberflaechentechnik; Eugen G. Leuze Verlag, Bad Saulgau, Nr. 59, 2003, S. 222-230
[342] Bergmann, H. et al; Jahrbuch Oberflaechentechnik; Eugen G. Leuze Verlag, Bad Saulgau, Nr. 59, 2003, S. 30-50
[343] Tourtehouk, T. et al; Jahrbuch Oberflaechentechnik; Eugen G. Leuze Verlag, Bad Saulgau, Nr. 59, 2003, S. 206-221
[344] Foerster, H. et al; Jahrbuch Oberflaechentechnik; Eugen G. Leuze Verlag, Bad Saulgau, Nr. 59, 2003, S. 245-254
[345] Hasenpusch, W.; Jahrbuch Oberflaechentechnik; Eugen G. Leuze Verlag, Bad Saulgau, Nr. 59, 2003, S. 255-265
[346] Smith, G. H.; Trans. IMF 81 (2003) 4, S. B71-B78
[347] Guelbas, M.; Galvanotechnik 94 (2003) 8, S. 2016-2023
[348] Guelbas, M.; Galvanotechnik 94 (2003) 10, S. 2564-2568
[349] Christoskova, S. et al; Galvanotechnik 94 (2003) 11, S. 2835-2843
[350] Suess, M.; Galvanotechnik 94 (2003) 8, S. 1879-1887
[351] Suess, M.; Galvanotechnik 94 (2003) 9, S. 2152-2160
[352] Suess, M.; Galvanotechnik 94 (2003) 10, S. 2433-2443
[353] Lopez, A.; galvano organo 71 (2003) Nr. 730, S. 321-322
[354] Segginger, R. M.; SMM 104 (2003) 25, S. 10-12
[355] Elringmann, H.; Jahrbuch Oberflaechentechnik; Eugen G. Leuze Verlag, Bad Saulgau, Nr. 59, 2003, S. 197-205
[356] Leibinger, B. et al; SMM 104 (2003) 31/32 (MSM 8), S. 109-114
[357] Karetka, I.; Products Finishing 67 (2003) 10, S. 54-57
[358] Roebelen, K. et al; JOT 43 (2003) 8, S. 16-17
[359] Ruhland, C.; JOT 43 (2003) 8, S. 56-59
[360] Wurster, T.; JOT 43 (2003) 8, S. 52-56
[361] Gadzhov, I. et al; Galvanotechnik 94 (2003) 8, S. 1874-1878
[362] Buhler, M. et al; Galvanotechnik 94 (2003) 8, S. 1864-1873
[363] Socha, J. et al; Inzynieria Powierzchni (2002) 3, S. 13-20
[364] Domon-Szmigielska, K. et al; Inzynieria Powierzchni (2002) 4, S. 24-30
[365] Weber, G. et al; Inzynieria Powierzchni (2003) 1, S. 15-23
[366] Szeptycka, B.; Inzynieria Powierzchni (2003) 2, S. 22-31
[367] Szeptycka, B. et al; Inzynieria Powierzchni (2003) 2, S. 32-37
[368] Tomassi, P.; Inzynieria Powierzchni (2003) 2, S. 10-16
[369] Socha, J. et al; Inzynieria Powierzchni (2002) 4, S. 11-18
[370] Biestkova, T. et al; Inzynieria Powierzchni (2003) 2, S. 42-53
[371] Szeptycka, B.; ochrona przed korozja (2003) 2, S. 48-52
[372] Heiman, S. et al; Plating & Surface Finishing 90 (2003) 9, S. 25-27
[373] Heiling, H. M.; Galvanotechnik 94 (2003) 10, S. 2422-2428
[374] Stuetz, A. et al; PLUS 5 (2003) 9, S. 1324-1329
[375] Wingenfeld, P.; Galvanotechnik 94 (2003) 12, S. 2939-2945
[376] Medwedjev, G. I. et al; zascita metallov 39 (2003) 4, S. 424-427
[377] Bileinski, J. et al; Inzynieria Powierzchni (2002) 3, S. 41-49
[378] Balaram, J. N. et al; Trans. of the Metal Fin. Assoc. of India 12 (2003) 1/2, S. 80-88
[379] Anon.; Draht (2003) 4, S. 24-25
[380] Kropatschea, O. I. et al; zascita metallov 39 (2003) 4, S. 367-370
[381] Tyrina, L. M. et al; zascita metallov 39 (2003) 4, S. 371-374
[382] Pudnev, W. S. et al; zascita metallov 39 (2003) 4, S. 376-379
[383] Rogalski, Z. et al; Inzynieria Powierzchni (2002) 3, S. 3-12
[384] Rogalski, Z. et al; Inzynieria Powierzchni (2002) 4, S. 3-10

- [385] Ward, M. M. et al; Trans. IMF 81 (2003) 4, S. 122-130
[386] Darkowski, A. et al; Inzynieria Powierzchni (2002) 4, S. 20-23
[387] Przywoski, A. et al; Inzynieria Powierzchni (2003) 2, S. 38-41
[388] Anon.; Advanced Materials & Processes 161 (2003) 8, S. 52-53
[389] Anon.; Metall 57 (2003) 9, S. 550-551
[390] Heinzlmann, E.; SMM 104 (2003) 36, S. 10-12
[391] Borriss, J.; JOT 43 (2003) 9, S. 60-62
[392] Eickhoff, J.; besser lackieren 5 (2003) 13, S. 7
[393] Kieszkowski, M.; Inzynieria Powierzchni (2002) 3, S. 35-40
[394] Maruszewski, P.; Inzynieria Powierzchni (2002) 4, S. 39-42
[395] Suess, M.; Galvanotechnik 94 (2003) 11, S. 2696-2701
[396] Berg, J. H.; Trans. of the Metal Fin. Assoc. of India 12 (2003) 1/2, S. 5-9
[397] Utikal, R.; Trans. of the Metal Fin. Assoc. of India 12 (2003) 1/2, S. 19-22
[398] Singh, P.; Trans. of the Metal Fin. Assoc. of India 12 (2003) 1/2, S. 89-93
[399] Ramchandani, R. A. et al; Trans. of the Metal Fin. Assoc. of India 12 (2003) 1/2, S. 103-107
[400] Gensicke, R. et al; wlb 43 (2003) 6, S. 26-27
[401] Kieszkowski, M.; Inzynieria Powierzchni (2003) 2, S. 17-21
[402] Krolikowski, A. et al; ochrona przed korozja (2003) 2, S. 40-43
[403] Klakocar-Ciepacz, M. et al; ochrona przed korozja (2003) 3, S. 68-71
[404] Blaszczyński, T.; ochrona przed korozja (2003) 4, S. 91-96
[405] Baranowski, R.; ochrona przed korozja (2003) 9, S. 255-258
[406] Milewski, W.; ochrona przed korozja (2003) 10, S. 271-274
[407] Thierry, D.; ochrona przed korozja (2003) 10, S. 282-289
[408] Birn, J.; ochrona przed korozja (2003) 11, S. 298-393
[409] Szyszło, S.; Farbe und Lack 109 (2003) 9, S. 28-34
[410] Scharmajtis, R. et al; zascita metallov 39 (2003) 4, S. 357-366
[411] Wolkov, A. S. et al; zascita metallov 39 (2003) 4, S. 403-409
[412] Knitter, R. et al; Galvanotechnik 95 (2004) 1, S. 196-204
[413] Arndt, M.; SMM 104 (2003) 41, S. 19-20
[414] Anon.; Advanced Materials & Processes 161 (2003) 7, S. 20
[415] Raab, Th.; Galvanotechnik 94 (2003) 12, S. 3070-3072
[416] Brand, C.; JOT 43 (2003) 9, S. 56-59
[417] Anon.; Products Finishing 67 (2003) 10, S. 40-43
[418] Roux, J.; Farbe und Lack 109 (2003) 8, S. 24-27
[419] Hoch, H.; JOT 43 (2003) 8, S. 22-27
[420] Stuckmann, M. et al; JOT 43 (2003) 8, S. 28-30
[421] Frisch, F.; JOT 43 (2003) 8, S. 44-45
[422] Allmueller, S.; JOT 43 (2003) 8, S. 46-47
[423] Kozłowski, M. et al; Inzynieria Powierzchni (2002) 3, S. 50-55
[424] Kotnarowska, D. et al; Inzynieria Powierzchni (2002) 4, S. 31-38
[425] Zubielewicz, M. et al; ochrona przed korozja (2003) 5, S. 122-127
[426] Lewandowski, J.; JOT 43 (2003) 9, S. 52-55
[427] Burger, P.; JOT 43 (2003) 9, S. 30-32
[428] Scholz, A.; JOT 43 (2003) 9, S. 38-40
[429] Doessel, K.-F.; JOT 43 (2003) 9, S. 50-51
[430] Anon.; IDR 37 (2003) 3, S. 218-221
[431] Meeh, P.; PLUS 5 (2003) 9, S. 1346-1357
[432] Feldmann, K. et al; PLUS 5 (2003) 9, S. 1365-1372
[433] Sudarshan, I. et al; Plating & Surface Finishing 90 (2003) 9, S. 43-51
[434] Hoffmann, U.; Jahrbuch Oberflächentechnik; Eugen G. Leuze Verlag, Bad Saulgau, Nr. 59, 2003, S. 267-294
[435] Alig, I. et al; Pruef- und Messtechnik; Supplement zu besser lackieren 5 (2003) 8, S. 4-7
[436] Steingroever, K. E.; Pruef- und Messtechnik; Supplement zu besser lackieren 5 (2003) 8, S. 10-11
[437] Critchlow, G. W. et al; AIFM galvano tecnica e nuove finitura 13/54 (2003) 3, S. 148-157
[438] Breakspear, S. et al; Trans. IMF 81 (2003) 4, S. B68-B70
[439] Janowski, S. et al; Inzynieria Powierzchni (2002) 3, S. 21-34
[440] Gadzhov, I. et al; Galvanotechnik 94 (2003) 10, S. 2429-2432
[441] Soerensen, M. et al; Trans. IMF 81 (2003) 4, S. B79-B82
[442] Pigaga, A. et al; Trans. IMF 81 (2003) 4, S. 106-109
[443] Winkel, P.; Galvanotechnik 94 (2003) 11, S. 2844-2855
[444] Vaz, I.; Trans. of the Metal Fin. Assoc. of India 12 (2003) 1/2, S. 94-102
[445] Ajanasjev, B. N. et al; zascita metallov 39 (2003) 4, S. 386-390
[446] Hoegel, R.; JOT 43 (2003) 9, S. 84-66
[447] Schulz, D.; PLUS 5 (2003) 9, S. 1418-1421
[448] Deyhle, C.; Trans. of the Metal Fin. Assoc. of India 12 (2003) 1/2, S. 11-17
[449] Sungkyu, Lee et al; Plating & Surface Finishing 90 (2003) 9, S. 58-62
[450] Anon.; Oberflaechen/Polysurfaces 42 (2001) 4, S. 10-14
[451] Fallot, J.-F.; Galvanotechnik 95 (2004) 1, S. 222-228
[452] Plieth, W.; Trans. of the Metal Fin. Assoc. of India 12 (2003) 1/2, S. 63-68
[453] Rudy, S. S.; Plating & Surface Finishing 90 (2003) 9, S. 34-35
[454] Vicenzo, A.; AIFM galvano tecnica e nuove finitura 13/54 (2003) 4, S. 208-213
[455] Anon.; Oberflaechen/Polysurfaces 43 (2002) 4, S. 6-7
[456] Wingenfeld, P.; Galvanotechnik 95 (2004) 1, S. 72-78
[457] Lafaye, A.; galvano organo 71 (2003) Nr. 732, S. 530-535
[458] Landau, U.; Metalloberflaeche 57 (2003) 11, S. 39-44
[459] Berg, J.; Products Finishing 68 (2004) 1, S. 38-42
[460] Freudenberg, R.; Galvanotechnik 95 (2004) 2, S. 343-351
[461] Gruenwald, E. et al; Galvanotechnik 95 (2004) 2, S. 324-334
[462] Buhler, M.; Galvanotechnik 94 (2003) 11, S. 2731-2738
[463] Mache, T. et al; Metalloberflaeche 57 (2003) 11, S. 17-21
[464] Gajo, M. et al; AIFM galvano tecnica e nuove finitura 13/54 (2003) 4, S. 204-206
[465] Hamilton, A. C.; Plating & Surface Finishing 90 (2003) 8, S. 12-13
[466] Hortshemke, H. et al; JOT 43 (2003) 11, S. 56-59
[467] Kuprjoweit, M.; Trans. of the Metal Fin. Assoc. of India 12 (2003) 1/2, S. 39-44
[468] Schubach, P.; surfaces (2003) Nr. 322, S. 30-34
[469] Hill, M. R. et al; Advanced Materials & Processes 161 (2003) 8, S. 65-67
[470] Franke, H.; email 51 (2003) 5, S. 70-80
[471] Frisch, F.; metallbau (2003) 10, S. 64-66
[472] Vanschen, W.; SMM 104 (2003) 41, S. 12-16
[473] Liberski, P. et al; ochrona przed korozja (2003) 9, S. 239-264
[474] Paszczko, M. et al; Inzynieria Powierzchni (2003) 1, S. 54-58
[475] Anon.; Advanced Materials & Processes 161 (2003) 9, S. 9
[476] Sulek, M. W. et al; Inzynieria Powierzchni (2003) 1, S. 59-64
[477] Fetzter, K.; Galvanotechnik 94 (2003) 10, S. 2474-2482
[478] Anon.; JOT 43 (2003) 10, S. 92
[479] Tolleneer, I. et al; email 51 (2003) 5, S. 70-76
[480] Aldrich, D.; Advanced Materials & Processes 161 (2003) 9, S. 38-40
[481] Anon.; Aluminium 79 (2003) 9, S. 710-711

Гальванотехника и обработка поверхности

- [482] Anon.; galvano organo 71 (2003) Nr. 732, S. 509
[483] Anon.; Aluminium 79 (2003) 10, S. 853-855
[484] Ondratschek, D.; besser lackieren 5 (2003) 6, S. 8
[485] Vanschen, M.; SMM 104 (2003) 39, S. 16-19
[486] Mueller, P.; SMM 104 (2003) 43, S. 36-37
[487] Kindermann, R.; IDR 37 (2003) 4, S. 322-324
[488] Bendlin, H.; Galvanotechnik 95 (2004) 2, S. 482-467
[489] Weber, A.; Metalloberflaeche 57 (2003) 10, S. 20-23
[490] Meyer, G.; Metalloberflaeche 57 (2003) 10, S. 41-43
[491] Czymach, J. et al; JOT 43 (2003) 10, S. 80-83
[492] Graves, B. A.; Products Finishing 687 (2004) 1, S. 60-65
[493] Geissler, J.-E. et al; Metalloberflaeche 57 (2003) 11, S. 14-15
[494] Berg, F.; JOT 43 (2003) 10, S. 110-111
[495] Scherer, E.; SMM 104 (2003) 39, S. D30-D32
[496] Chalumeau, L. et al; Trans. of the Metal Fin. Assoc. of India 12 (2003) 1/2, S. 69-79
[497] Diersing, T. et al; PLUS 5 (2003) 10, S. 1527-1531
[498] Drumm, S.; PLUS 5 (2003) 10, S. 1546-1549
[499] Anon.; PLUS 5 (2003) 10, S. 1509-1511
[500] Reichinger, G. et al; PLUS 5 (2003) 10, S. 1578-1580
[501] Anon.; Galvanotechnik 94 (2003) 11, S. 2808-2811
[502] Deutschman, A. H. et al; Advanced Materials & Processes 161 (2003) 7, S. 33-35
[503] Oberreuther, T. et al; Galvanotechnik 95 (2004) 2, S. 438-442
[504] Pirro, S.; besser lackieren 5 (2003) 17, S. 11
[505] Tsjelukin, W. N. et al; galvanotekhnika i obrabotka poverchnosti 11 (2003) 2, S. 30-34
[506] Koepf, A.; IDR 37 (2003) 4, S. 334-339
[507] Uhlmann, E. et al; IDR 37 (2003) 4, S. 340-354
[508] Eerden, M.; Products Finishing 67 (2003) 12, S. 54-59
[509] Wjaselewa, G. J. et al; zascita metallov 39 (2003) 4, S. 432-436
[510] Ondratschek, D.; besser lackieren 5 (2003) 15, S. 8
[511] Komarowska, D.; Inzynieria Powierzchni (2003) 1, S. 48-53
[512] Little, M.; Products Finishing 67 (2003) 1, S. 66-68
[513] Neubauer, E.; Galvanotechnik 95 (2004) 2, S. 430-433
[514] Kauffmann, R.; Metalloberflaeche 57 (2003) 10, S. 12-14
[515] Gehm, L.; Metalloberflaeche 57 (2003) 10, S. 33-35
[516] Baranov, D. A. et al; zascita metallov 39 (2003) 4, S. 420-423
[517] Banas, J. et al; ochrona przed korozja (2003) 4, S. 99-101
[518] Czechowski, M. et al; ochrona przed korozja (2003) 12, S. 326-328
[519] Blaszczyński, T.; ochrona przed korozja (2003) 6, S. 162-164
[520] Scendo, M.; ochrona przed korozja (2003) 12, S. 329-333
[521] Paleczek, W.; ochrona przed korozja (2003) 12, S. 334-335
[522] Kobus, J.; ochrona przed korozja (2003) 11, S. 307-314
[523] Anon.; Oberflaechen/Polysurfaces 43 (2002) 4, S. 8
[524] Schulz, D.; JOT 43 (2003) 10, S. 100-104
[525] Koester, M.; Metalloberflaeche 57 (2003) 10, S. 35-40
[526] Vollmar, H.-P. et al; JOT 43 (2003) 10, S. 112-115
[527] Hennecke, K. D.; SMM 104 (2003) 41, S. D48-D50
[528] Preusser, T.; JOT 43 (2003) 10, S. 116-118
[529] Vollrath, K.; Galvanotechnik 94 (2003) 9, S. 2209-2210
[530] Kemp, Ph. et al; Plating & Surface Finishing 90 (2003) 9, S. 52-57
[531] Dini, J. W.; Plating & Surface Finishing 90 (2003) 9, S. 32-33
[532] Foerster, H. L. et al; Galvanotechnik 94 (2003) 13, S. 3091-3100
[533] Suess, M.; Galvanotechnik 94 (2003) 12, S. 2973-2979
[534] Gebler, E. et al; Galvanotechnik 95 (2004) 1, S. 214-221
[535] Marschner, B. et al; Arbeitsschutz aktuell; Beilage zu Farbe und Lack 109 (2003) 10, S. 13-15
[536] Stolreiter, M. et al; Arbeitsschutz aktuell; Beilage zu Farbe und Lack 109 (2003) 10, S. 14
[537] Geldermann, J. et al; JOT 43 (2003) 10, S. 24-26
[538] Bioforum 26 (2003) 11, S. 694 ?kein Autor?
[539] Jostmeier, H.; JOT 43 (2003) 10, S. 28-30
[540] Grunwald, M.; GIT 47 (2003) 11, S. 1146-1147
[541] Bischof, H. et al; Galvanotechnik 94 (2003) 12, S. 2946-2950
[542] Biellini, J.; Inzynieria Powierzchni (2003) 2, S. 3-9
[543] Bach, F.-W. et al; Aluminium 79 (2003) 10, S. 872-879
[544] Anon.; galvano organo 71 (2003) Nr. 732, S. 503-504
[545] Droniou, P. et al; galvano organo 71 (2003) Nr. 732, S. 505-507
[546] Anon.; Advanced Materials & Processes 161 (2003) 9, S. 31-35
[547] Anon.; Advanced Materials & Processes 161 (2003) 9, S. 31-35
[548] Werner, D. et al; Oberflaechen/Polysurfaces 43 (2002) 4, S. 19-22
[549] Cassino, D.; Products Finishing 68 (2004) 1, S. 56-59
[550] Anon.; Oberflaechen/Polysurfaces 43 (2002) 4, S. 23-24
[551] Eickhoff, J.; besser lackieren 5 (2003) 15, S. 5
[552] Mitschele, M.; Metalloberflaeche 57 (2003) 10, S. 15-17
[553] Buhler, M. et al; Metalloberflaeche 57 (2003) 10, S. 24-28
[554] Aust, K. T. et al; Z. Metallkunde 94 (2003) 106, S. 1066-1072
[555] Jelinek, T. W.; galvanotekhnika i obrabotka poverchnosti 11 (2003) 3, S. 17-30
[556] Solodkova, L. N. et al; galvanotekhnika i obrabotka poverchnosti 11 (2003) 3, S. 31-33
[557] Wingefeld, P.; Galvanotechnik 95 (2004) 2, S. 335-342
[558] Wingefeld, P.; Galvanotechnik 95 (2004) 3, S. 603-607
[559] Snyder, D. I.; Plating & Surface Finishing 90 (2003) 11, S. 34-39
[560] Anon.; Plating & Surface Finishing (USA) 91 (2004) 11, S. 18-21
[561] Brandes, M.; Galvanotechnik 95 (2004) 4, S. 885-887
[562] Haep, M. et al; Galvanotechnik 95 (2004) 4, S. 894-897
[563] Dobrovol'ska, Ts. et al; Galvanotechnik 95 (2004) 4, S. 872-878
[564] Jadigarjan, A. A. et al; zascita metallov 39 (2003) 5, S. 453-459
[565] Hamer, B.; Metalloberflaeche 57 (2003) 12, S. 22-24
[566] Martyk, N.M.; Plating & Surface Finishing 90 (2003) 11, S. 46-51
[567] Dobрева, Ek. et al; Oberflaechen/Polysurfaces 43 (2002) 5, S. 18-20
[568] Hamacher, M.; JOT 43 (2003) 11, S. 40-43
[569] Grubin, S. D. et al; Galvanotekhnika i obrabotka poverchnosti 11 (2003) 3, S. 34-41
[570] Carpenter, S. et al; Metal Finishing 101 (2003) 9, S. 30-35
[571] Leuthaeusser, J. et al; Metalloberflaeche 57 (2003) 10, S. 58-59
[572] Lesnjak, A. et al; Z. Metallkunde 94 (2003) 11, S. 1260-1266
[573] Uma Rani, R. et al; Galvanotechnik 95 (2004) 3, S. 588-602
[574] Roberts, L. et al; Metal Finishing 101 (2003) 9, S. 36-39
[575] Kuhn, A.; Metal Finishing 101 (2003) 9, S. 44-50
[576] Bockmair, G.; Galvanotechnik 95 (2004) 3, S. 710-714
[577] Corzine, B.; Plating & Surface Finishing 91 (2004) 1, S. 7-8
[578] Daniels, U.; JOT 44 (2004) 1, S. 34-35
[579] Keers, G.; Trans. of the Metal Fin. Assoc. of India (2003) 1/2, S. 29-37
[580] Doregan, T. E. et al; stal 73 (2004) 12, S. 55-56
[581] Anon.; JOT 44 (2004) 1, S. 16-17
[582] Raghavam, N.; Trans. of the Metal Fin. Assoc. of India 12 (2003) 1/2, S. 55-61
[583] Puijpe, J. Cl.; Oberflaechen/Polysurfaces 43 (2002) 4, S. 15-18

- [584] Anon.; cav 36 (2003) 8, S. 16
[585] Gierszewski, B.; LABO 33 (2002) 7, S. 40-42
[586] Anon.; cav 36 (2003) 8, S. 73
[587] Unruh, J.; Galvanotechnik 95 (2004) 3, S. 580-587
[588] Barthelmes, J.; PLUS 6 (2004) 1, S. 76-81
[589] Buhler, M. et al; Galvanotechnik 95 (2004) 3, S. 742-747
[590] Kautt, M.; Galvanotechnik 95 (2004) 4, S. 1010-1016
[591] Schavkunov, S. P. et al; zascita metallov 39 (2003) 4, S. 428-431
[592] Metschir, Ts. et al; Metalowedenie i termitschekaja obrabotka metallov 48 (2003) 9, S. 26-30
[593] Schultz, U. et al; Galvanotechnik 95 (2004) 3, S. 526-530
[594] Heimann, B. et al; Galvanotechnik 95 (2004) 4, S. 994-1001
[595] Diersing, T. et al; PLUS 5 (2003) 11, S. 1766-1770
[596] Krapp, M. et al; PLUS 5 (2003) 11, S. 1781-1787
[597] Repp, S. et al; JOT 43 (2003) 11, S. 36-38
[598] Schlueter, R. et al; Galvanotechnik 95 (2004) 3, S. 608-616
[599] Buhler, M. et al; Galvanotechnik 94 (2003) 11, S. 2784-2793
[600] Maltern, R.; JOT 43 (2003) 10, S. 84-86
[601] Kleber, W. et al; Metalloberflaeche 57 (2003) 10, S. 44-46
[602] Muehle, J. et al; Farbe und Lack 109 (2003) 10, S. 18-24
[603] Bocchi, G.; Products Finishing 67 (2003) 11, S. 14s-19s
[604] Kobus, J. et al; ochrona przed korozja (2003) 3, S. 62-66
[605] Bocchi, G.; Products Finishing 67 (2003) 11, S. 20s-22s
[606] Rapp, S.; JOT 43 (2003) 10, S. 70-71
[607] Cramer, W. R. et al; Farbe und Lack 109 (2003) 10, S. 78-84
[608] Schoening, T. et al; JOT 43 (2003) 10, S. 76-78
[609] Schlaich, B.; JOT 43 (2003) 10, S. 94-98
[610] Kups, S.; galvano organo 71 (2003) Nr. 732, S. 483-486
[611] Gohle, P.; JOT 43 (2003) 10, S. 88-90
[612] Streitberger, H.-J.; galvano organo 71 (2003) Nr. 732, S. 495-496
[613] Liebold, R.; galvano organo 71 (2003) Nr. 732, S. 519-523
[614] Milewski, W.; ochrona przed korozja 46 (2003) 10, S. 271-274
[615] Thierry, D.; ochrona przed korozja 46 (2003) 10, S. 288-289
[616] Herring, S. H.; heat treating 3 (2003) 5, S. 20-24
[617] Scendo, M.; ochrona przed korozja 46 (2003) 10, S. 290-294
[618] Glusko, M. et al; ochrona przed korozja 46 (2003) 10, S. 275-281
[619] Roessiger, V.; Galvanotechnik 95 (2004) 4, S. 888-893
[620] Anon.; SMM 104 (2003) 43, S. 18-19
[621] Darbouret, D. et al; GIT 47 (2003) 7, S. 724-727
[622] Dietrich, C. et al; GIT 47 (2003) 7, S. 751-753
[623] Neumaier, P.; Quality Engineering 36 (2003) 6, S. 52-55
[624] Soerensen, M. et al; Galvanotechnik 95 (2004) 3, S. 760-768
[625] Menge, C. et al; wlb 43 (2003) 6, S. 21-22
[626] Bauer, M.; besser lackieren 5 (2003) 15, S. 2
[627] Serwe, C. et al; wlb 43 (2003) 6, S. 23-25
[628] Suess, M.; Galvanotechnik 95 (2004) 1, S. 79-84
[629] Schoeps, K. et al; Galvanotechnik 95 (2004) 2, S. 314-322
[630] Bergmann, H. et al; Galvanotechnik 95 (2004) 2, S. 470-490
[631] Seggiger, R. S.; SMM 104 (2003) 43, S. 10-11
[632] Welichov, E. P. et al; Metalowedenie i termitschekaja obrabotka metallov 48 (2003) 8, S. 4-6
[633] Fissan, H.; GIT Reinraum Technik 5 (2003) 1, S. 38-42
[634] Lattasch, K. D. et al; Farbe und Lack 109 (2003) 12, S. 82-85
[635] Huebner, H.; JOT 43 (2003) 10, S. 106-108
[636] Anon.; Baender Bleche Rohre 44 (2003) 10, S. 71
[637] Portmann, R.; Metalloberflaeche 57 (2003) 11, S. 14-15
[638] Brun, K.; Metalloberflaeche 57 (2003) 11, S. 15-16
[639] Osborn, C.; Products Finishing 67 (2003) 12, S. 50-53
[640] Anon.; JOT 43 (2003) 11, S. 26-27
[641] Davidson, D. A.; Metal Finishing 101 (2003) 7/8, S. 49-56
[642] Wingenfeld, P.; Galvanotechnik 95 (2004) 4, S. 879-884
[643] Heiman, S. et al; Plating & Surface Finishing 90 (2003) 11, S. 16-17
[644] Amirchanowa, N. A. et al; zascita metallov 39 (2003) 5, S. 538-541
[645] Heiman, S. et al; Plating & Surface Finishing 90 (2003) 12, S. 10-12
[646] Rudy, S. F.; Plating & Surface Finishing 90 (2003) 12, S. 32-33
[647] Kear, K. et al; Trans. IMF 81 (2003) 5, S. 141-147
[648] Bestetti, B. et al; AIFM galvano tecnica e nuove finitura 13/54 (2003) 3, S. 274-278
[649] Lawson, R. et al; Trans. IMF 81 (2003) 5, S. B93-B94
[650] Ponce de Leon, C. et al; Trans. IMF 81 (2003) 5, S. B95-B99
[651] Guhl, D. et al; AIFM galvano tecnica e nuove finitura 13/54 (2003) 5, S. 268-273
[652] Balaji, R. et al; Trans. IMF 81 (2003) 5, S. 154-158
[653] Arnold, J. R.; Plating & Surface Finishing 91 (2004) 1, S. 38-47
[654] Liu, Y. et al; Trans. IMF 81 (2003) 5, S. 168-171
[655] Mohan, S. et al; Trans. IMF 81 (2003) 5, S. 172-175
[656] Zaki, N.; galvano organo 71 (2003) Nr. 735, S. 777-780
[657] Zhiongcheng, Z.; Plating & Surface Finishing 90 (2003) 12, S. 49-50
[658] Long, Z. L. et al; Trans. IMF 81 (2003) 5, S. 148-153
[659] Anon.; Metalloberflaeche 57 (2003) 11, S. 32-33
[660] Cokk, T. H.; Metal Finishing 101 (2003) 7/8, S. 22-35
[661] Anon.; Galvanotechnik 94 (2003) 12, S. 3073-3075
[662] Dahm, R. H. et al; Trans. IMF 81 (2003) 5, S. 159-163
[663] Wade, Ph. et al; Metal Finishing 101 (2003) 12, S. 8-13
[664] Zemanova, M. et al; Metal Finishing 101 (2003) 12, S. 14-16
[665] Rosenberg, B.; Trans. of the Metal Fin. Assoc. of India 12 (2003) 1/2, S. 23-28
[666] Fuller, R.; Metal Finishing 101 (2003) 12, S. 47-50
[667] Hannapel, J. et al; Metal Finishing 102 (2004) 1, S. 16-20
[668] Reinhold, B. et al; Galvanotechnik 95 (2004) 3, S. 617-630
[669] Sundberg, R. et al; Metall 57 (2003) 11, S. 721-731
[670] Kalendova, A.; Farbe und Lack 109 (2003) 11, S. 62-67
[671] Wagner, G.; metallbau (2003) 11, S. 14-16
[672] Goldschmidt, A. et al; besser lackieren 5 (2003) 20, S. 11
[673] Streitberger, H.-J. et al; besser lackieren 5 (2003) 19, S. 11
[674] Wielage, B. et al; Metalloberflaeche 57 (2003) 12, S. 25-28
[675] Soerensen, M. et al; Metalloberflaeche 57 (2003) 11, S. 54-55
[676] Craig, H.; Plating & Surface Finishing 90 (2003) 11, S. 27
[677] Guelbas, M.; Galvanotechnik 95 (2004) 4, S. 1027-1036
[678] Pfuch, A. et al; Metalloberflaeche 57 (2003) 12, S. 31-34
[679] Hellman, D. T.; Metal Finishing 101 (2003) 11, S. 50-54
[680] Enke, K. et al; IDR 38 (2004) 1, S. 81-83
[681] Anon.; besser lackieren 5 (2003) 12, S. 16
[682] Anon.; besser lackieren 5 (2003) 18, S. 3
[683] Ondratschek, D.; besser lackieren 5 (2003) 18, S. 8
[684] Bayer, M.; besser lackieren 5 (2003) 18, S. 12
[685] Tiedje, O. et al; Metalloberflaeche 57 (2003) 11, S. 56-59
[686] Ondratschek, D.; besser lackieren 5 (2003) 17, S. 1
[687] Hannak, R.; besser lackieren 5 (2003) 17, S. 3
[688] Mendler, H.; besser lackieren 5 (2003) 18, S. 6
[689] Anon.; JOT 43 (2003) 11, S. 44-47
[690] Reisser, W.; JOT 43 (2003) 12, S. 40-41
[691] Gehrke, J. et al; besser lackieren 5 (2003) 20, S. 12

- [692] Hanke, M.; JOT 43 (2003) 12, S. 18-20
[693] Moretti, G. et al; AIFM galvanotecnica e nuove finitura 13/541 (2003) 3, S. 214-224
[694] Marczyk, S.; JOT 43 (2003) 11, S. 34-35
[695] Weinhold, W. P. et al; JOT 43 (2003) 11, S. 66-69
[696] Riechmann, S.; Quality Engineering 36 (2003) 7/8, S. 18-19
[697] Haase, A. et al; Quality Engineering 36 (2003) 7/8, S. 50-53
[698] Bykov, J. A. et al; Metalovedenie i termitschekaja obrabotka metallov 48 (2003) 10, S. 32-39
[699] Duerr, W. et al; stahl und eisen 123 (2003) 10, S. 73-77
[700] Roessiger, V. et al; Metal Finishing 102 (2004) 7/8, S. 8-17
[701] Bischof, G.; Galvanotechnik 94 (2003) 11, S. 2747-2752
[702] Albers, J.; GIT Reinraum Technik 5 (2003) 3, S. 12-17
[703] Wichern, D.; Metal Finishing 101 (2003) 9, S. 51-52
[704] Ewens, H.-P.; GIT 47 (2003) 10, S. 1012-1014
[705] Anon.; besser lackieren 5 (2003) 17, S. 10
[706] Warentsov, W. K.; Galvanotekhnika i obrabotka poverchnosti 11 (2003) 3, S. 72-76
[707] Winogradov, S. S.; Galvanotekhnika i obrabotka poverchnosti 11 (2003) 3, S. 59-56
[708] Durkee, J. B.; Metal Finishing 101 (2003) 7/8, S. 65-69
[709] Durkee, J. B.; Metall Finishing 101 (2003) 9, S. 57-60
[710] Anon.; cav 36 (2003) 9, S. 70
[711] Naegel, H.; cav 36 (2003) 10, S. 50-51
[712] Winkel, P.; Galvanotechnik 95 (2004) 3, S. 769-777
[713] Anon.; Galvanotechnik 94 (2003) 11, S. 2720-2725
[714] Anon.; stahl und eisen 123 (2003) 10, S. 30-31
[715] Holeczek K.; Metalloberflaeche 57 (2003) 11, S. 25-28
[716] Mitschele, M. et al; JOT43 (2003) 11, S. 22-24
[717] Stiverson, S.; Metal Finishing 101 (2003) 9, S. 24-29
[718] Mandich, V. N.; Metal Finishing 101 (2003) 9, S. 8-22
[719] Loecke, M.; JOT 43 (2003) 11, S. 32-33
[720] Mandich, V. N.; Metal Finishing 101 (2003) 10, S. 33-58
[721] Repp, S. et al; Metalloberflaeche 57 (2003) 11, S. 25-38
[722] Beyer, S. J. et al; Plating & Surface Finishing 91 (2004) 1, S. 12-14
[723] Heiman, S. et al; Plating & Surface Finishing 91 (2004) 2, S. 11-13
[724] Chen Xu et al; PLUS 6 (2004) 2, S. 209-216
[725] Painter, R. E.; Products Finishing 68 (2004) 5, S. 44-46
[726] Kuhn, A.; Metal Finishing 102 (2004) 1, S. 6-15
[727] Kudrjavitsev, V. N. et al; galvanotekhnika i obrabotka poverchnosti 11 (2003) 4, S. 16-20
[728] Kruglikov, S. S. et al; galvanotekhnika i obrabotka poverchnosti 11 (2003) 4, S. 24-35
[729] Warlimont, H. et al; Erzmetail 52 (2004) 1, S. 14-19
[730] Zhang, Y. et al; Plating & Surface Finishing 91 (2004) 2, S. 28-33
[731] Durkee, B.; Metal Finishing 102 (2004) 1, S. 21-26
[732] Hollaender, A.; Metalloberflaeche 58 (2004) 1/2, S. 14-18
[733] Li, J. et al; Plating & Surface Finishing 91 (2004) 2, S. 40-46
[734] Gensicke, R. et al; Metalloberflaeche 58 (2004) 1/2, S. 22-25
[735] Sapunov, S. J. et al; stal 72 (2003) 11, S. 94-96
[736] Balloy, D. et al; galvanotekhnika i obrabotka poverchnosti 11 (2003) 4, S. 16-20
[737] Van Roose, J.-P.; email 51 (2003) 6, S. 93-97
[738] Wang, Y.-M. et al; Plating & Surface Finishing 91 (2004) 2, S. 34-38
[739] Zhan, Y. et al; Z. Metallkunde 95 (2004) 2, S. 91-96
[740] Osburg, B. et al; stahl und eisen 124 (2004) 3, S. 28-32
[741] Nash, P. et al; heat treating 4 (2004) 1, S. 33-39
[742] Hauser, G.; besser lackieren 6 (2004) 1, S. 16
[743] Phoenix, J. H.; Metal Finishing 101 (2003) 11, S. 30-38
[744] Anon.; SMM 105 (2004) 3, S. 55
[745] Maritschev, W. A.; zascita metallov 39 (2003) 5, S. 460-463
[746] Matejkina, K. J. et al; zascita metallov 39 (2003) 5, S. 508-510
[747] Fedorowa, E. A.; zascita metallov 39 (2003) 5, S. 533-537
[748] Streitberger, H.-J. et al; besser lackieren 5 (2003) 21, S. 11
[749] Petrauschskas, A. W. et al; zascita metallov 39 (2003) 5, S. 503-507
[750] Schliesser, R.; PLUS 6 (2004) 3, S. 460-465
[751] Anon.; PLUS 6 (2004) 3, S. 466-470
[752] Thoma, U.; Metalloberflaeche 57 (2003) 10, S. 30-31
[753] Tekmen, C. et al; Z. Metallkunde 94 (2003) 12, S. 1336-1338
[754] Anon.; Metall 58 (2004) 3, S. 92-98
[755] Ratzek, U.; stahl und eisen 124 (2004) 3, S. 20-25
[756] Somborn, R.; Farbe und Lack 110 (2004) 1, S. 34-36
[757] Kups, S.; galvanotekhnika i obrabotka poverchnosti 11 (2003) 3, S. 72-76
[758] Feinauer, C. et al; JOT44 (2004) 1, S. 20-21
[759] Reiter, F.; JOT 44 (2004) 1, S. 22-23
[760] Scholz, T.; JOT 44 (2004) 1, S. 24
[761] Micheli, P.; Metal Finishing 101 (2003) 10, S. 59-64
[762] Kups, S.; galvanotekhnika i obrabotka poverchnosti 11 (2003) 3, S. 72-76
[763] Walter, S.; JOT 44 (2004) 1, S. 26-27
[764] Bernhardt, K. et al; besser lackieren 5 (2003) 21, S. 2
[765] Maggiore, G.; besser lackieren 5 (2003) 21, S. 7
[766] Ondratschek, D.; besser lackieren 5 (2003) 21, S. 8
[767] Kups, S.; galvanotekhnika i obrabotka poverchnosti 11 (2003) 3, S. 72-76
[768] Anon.; galvanotekhnika i obrabotka poverchnosti 11 (2003) 3, S. 72-76
[769] Cassil, D.; Products Finishing 68 (2003) 2, S. 37-39
[770] Singer, P.; JOT 43 (2003) 12, S. 32-33
[771] Strauss, H.; JOT 43 (2003) 12, S. 34-36
[772] Seiler, D.; JOT 43 (2003) 12, S. 38-39
[773] Palmer, J.; Products Finishing 67 (2003) 11, S. 30s
[774] Joseph, R.; Metal Finishing 101 (2003) 11, S. 55-58
[775] Ondratschek, D.; besser lackieren 5 (2003) 21, S. 8
[776] Leyer, D.-C. et al; LABO 34 (2003) 12, S. 22-23
[777] Ehrling, C. et al; LABO 34 (2003) 12, S. 24-26
[778] Roth, P.; cav 36 (2003) 11, S. 12-13
[779] Domnick, J. et al; besser lackieren 6 (2004) 3, S. 10
[780] Joseph, D.; Metal Finishing 101 (2004) 7/8, S. 36-43
[781] Feld, H. et al; Oberflaechen/Polysurfaces 43 (2002) 5, S. 13-17
[782] Los, P. et al; Erzmetail 52 (2004) 1, S. 20-25
[783] Bossard, M.; Farbe und Lack 110 (2004) 2, S. 27-29
[784] Stenzel, V.; besser lackieren 6 (2004) 2, S. 12
[785] Moretti, G. et al; AIFM galvanotecnica e nuove finitura 14/55 (2004) 1, S. 10-15
[786] Scheibe, A. et al; JOT 43 (2003) 11, S. 48-51
[787] Rogers, J. C.; Metal Finishing 101 (2003) 11, S. 39-42
[788] Riester, M.; JOT 44 (2004) 1, S. 10-11
[789] Naehler, H. T.; email 51 (2003) 6, S. 86-92
[790] Dini, J. W.; Plating & Surface Finishing 90 (2003) 12, S. 29-30
[791] Cushnie, G. et al; Plating & Surface Finishing 90 (2003) 12, S. 6-8
[792] Knopp, R.; besser lackieren 6 (2004) 1, S. 10
[793] Ramesh, K. et al; Metal Finishing 101 (2003) 7/8, S. 57-61
[794] Kapitzka, U.; Metalloberflaeche 57 (2003) 12, S. 114-115
[795] Albers, J.; GIT Reinraum Technik 5 (2003) 3, S. 38-44
[796] Schmid, F.; Metalloberflaeche 57 (2003) 12, S. 12-13
[797] Rau, I.; Metalloberflaeche 58 (2004) 12, S. 16-17
[798] Greiner, T.; Galvanotechnik 94 (2003) 12, S. 2993-2996
[799] Dobrovol'ska, Ts. et al; Galvanotekhnika i obrabotka poverchnosti 11 (2003) 4, S. 16

- 1134-1141
[800] Gruenwald, E. et al; Galvanotechnik 95 (2004) 5, S. 1142-1149
[801] Ohser-Wiedemann, R. et al; Galvanotechnik 95 (2004) 5, S. 1128-1133
[802] Dick, G.-B. et al; Galvanotechnik 95 (2004) 6, S. 1362-1368
[803] Mueller, M. et al; Metalloberflaeche 58 (2004) 3, S. 16-19
[804] Berger, S.; Metalloberflaeche 58 (2004) 4, S. 20-23
[805] Dyar, H. et al; Plating & Surface Finishing 91 (2004) 3, S. 32-37
[806] Jones, T.; Metal Finishing 102 (2004) 2, S. 14-21
[807] Heiman, S. et al; Plating & Surface Finish. 91 (2004) 3, S. 20-21
[808] Jansen-Heeren, R.; Galvanotechnik 95 (2004) 6, S. 1504-1509
[809] Srinivasan, K. N. et al; Trans. of the Metal Fin. Assoc. of India 12 (2003) 3/4, S. 143-147
[810] Mathiselvam, M. et al; Trans. of the Metal Fin. Assoc. of India 12 (2003) 3/4, S. 167-174
[811] Sonntag, B. et al; galvanorgano 72 (2004) Nr. 737, S. 157-161
[812] Venz, R.; Metalloberflaeche 58 (2004) 4, S. 30-32
[813] Anon.; besser lackieren 6 (2004) 6, S. 7
[814] Warnecke, W.; JOT 43 (2003) 12, S. 50
[815] Hoyer, T.; Metalloberflaeche 57 (2003) 12, S. 35-36
[816] Tomaszewski, J.; Metalloberflaeche 57 (2003) 12, S. 29-30
[817] Anon.; Advanced Materials & Processes 161 (2003) 12, S. 10-11
[818] Neumann, F.; Galvanotechnik 95 (2004) 6, S. 1392-1396
[819] Maggiore, G.; besser lackieren 6 (2004) 5, S. 10
[820] Platten, M. et al; JOT 44 (2004) 4, S. 72-76
[821] Anon.; Bänder Bleche Rohre 44 (2003) 11/12, S. 10-15
[822] Puipe, J. Cl.; Oberflaechen/Polysurfaces 43 (2002) 5, S. 18-23
[823] Graves, B. A.; Products Finishing 68 (2004) 2, S. 42-50
[824] Gramatke, M. et al; Galvanotechnik 95 (2004) 5, S. 1155-1159
[825] Herring, D. H.; JOT 44 (2004) 1, S. 17-20
[826] Schmidt, H.; JOT 44 (2004) 1, S. 48-49
[827] Bahm, F.; cav 37 (2004) 1, S. 34-36
[828] Tichy, J. W.; cav 37 (2004) 1, S. 44-45
[829] Anon.; cav 37 (2004) 1, S. 46-47
[830] Martin, D.; Metalloberflaeche 58 (2004) 1/2, S. 19-20
[831] Ter Ven, W. R. et al; Metal Finishing 101 (2003) 11, S. 17-22
[832] Russi, P.; SMM 104 (2003) 47, S. 38-40
[833] Kurze, S.; Oberflaechen/Polysurfaces 45 (2004) 1, S. 12
[834] Gnass, E. et al; Metalloberflaeche 58 (2004) 3, S. 20-21
[835] Strauss, G. N. et al; Galvanotechnik 95 (2004) 5, S. 1254-1256
[836] Anon.; heat treating 4 (2004) 1, S. 50-51
[837] Muehlratzer, K. et al; Galvanotechnik 95 (2004) 6, S. 1488-1495
[838] Buerki, P. R.; Oberflaechen/Polysurfaces 45 (2004) 1, S. 14-17
[839] Winter, E.; besser lackieren 5 (2003) 19, S. 7
[840] Bolte, G.; besser lackieren 5 (2003) 19, S. 16
[841] Dohmeyer, D.; besser lackieren 6 (2004) 1, S. 6
[842] Durkee, J. B.; Metal Finishing 102 (2004) 1, S. 39-42
[843] Herrmann, T.; besser lackieren 6 (2004) 1, S. 9
[844] Anon.; Products Finishing 68 (2004) 5, S. 48-54
[845] Anon.; besser lackieren 6 (2004) 2, S. 2
[846] Anon.; besser lackieren 6 (2004) 2, S. 4
[847] Ondratschek, D.; besser lackieren 6 (2004) 2, S. 8
[848] Kiefer, S. L.; Metal Finishing 102 (2004) 1, S. 35-37
[849] Geldermann, J. et al; besser lackieren 5 (2003) 19, S. 12
[850] Huck, W. et al; PLUS 6 (2004) 2, S. 240-246
[851] Solodkova, L. N. et al; Galvanotechnik 95 (2004) 5, S. 1150-1154
[852] Prosorov, W. W. et al; zascita metallov 39 (2003) 6, S. 624-627
[853] Sjur, T. A. et al; zascita metallov 39 (2003) 4, S. 628-632
[854] Pantschenko, J. M. et al; zascita metallov 39 (2003) 4, S. 647-651
[855] Silva, L. A. et al; Plating & Surface Finish. 90 (2003) 12, S. 38-52
[856] Schmidt-Rieder, E. et al; Trans. IMF 81 (2003) 5, S. 164-167
[857] Becher, G. et al; LABO 34 (2003) 2, S. 31-32
[858] Kraemer, P.; GIT 48 (2004) 2, S. 151-153
[859] Goldmann, R.; Advanc. Materials & Proc. 162 (2004) 1, S. 61-62
[860] Dressler, J.; JOT 44 (2004) 3, S. 56-60
[861] Khare, G. et al; Trans. of the Metal Fin. Assoc. of India 12 (2003) 3/4, S. 161-165
[862] Winkel, P.; Galvanotechnik 95 (2004) 5, S. 1280-1285
[863] Dodard, G. et al; galvanorgano 71 (2003) Nr. 734, S. 688-690
[864] Ghaisa, A.; Trans. of the Met. Fin. Assoc. of India 11 (2002) 3, S. 208-213
[865] Wohlgenannt, M.; smm 104 (2003) 49, S. 14-16
[866] Anon.; Metall 57 (2003) 5, S. 777-781
[867] Habashi, E.; Metall 57 (2003) 12, S. 798-805
[868] Dini, J. W.; Plating & Surface Finishing 90 (2003) 11, S. 24-25
[869] Zolciak, T. et al; Inzynieria Powierzchni (2003) 1, S. 33-47
[870] Dini, J. W.; Plating & Surface Finishing 91 (2004) 1, S. 30-32
[871] Rudy, S. S.; Plating & Surface Finishing 91 (2004) 2, S. 21
[872] Anon.; SMM 105 (2004) 3, S. 57-58
[873] Cardinal Lehmann, K.; stahl und eisen 124 (2004) 2, S. 77-79
[874] Durkee, J. B.; Metal Finishing 101 (2003) 11, S. 59-64
[875] Sutton, B.; Products Finishing 67 (2003) 2, S. 40-43
[876] Kuenne, B. et al; JOT 44 (2004) 1, S. 40-42
[877] Boening, M.; JOT 44 (2004) 1, S. 43-45
[878] Lenz, C.; JOT 43 (2004) 12, S. 46-48
[879] Schulz, D.; JOT 44 (2004) 1, S. 36-39
[880] Buhler, M. et al; Metalloberflaeche 57 (2003) 12, S. 19-21
[881] Benaben, P.; galvanorgano 71 (2003) Nr. 733, S. 624-629
[882] Medeliene, V.; Galvanotechnik 95 (2004) 7, S. 1618-1628
[883] Orhan, G.; Metall 58 (2004) 3, S. 115-120
[884] Schildmann, M. P.; Metalloberflaeche 58 (2004) 3, S. 26-28
[885] Chakraborty, S.; Trans. of the Metal Fin. Assoc. of India 12 (2003) 3/4, S. 123-133
[886] Kumar, S. et al; Trans. of the Metal Fin. Assoc. of India 12 (2003) 3/4, S. 135-141
[887] Kuehlkamp, P. et al; Trans. of the Metal Fin. Assoc. of India 12 (2003) 3/4, S. 149-159
[888] Kulkarni, A. S.; Trans. of the Metal Fin. Assoc. of India 12 (2003) 3/4, S. 214-219
[889] Shankar, C. et al; Trans. of the Metal Fin. Assoc. of India 12 (2003) 3/4, S. 220-223
[890] Picaut, J.; Oberflaechen/Polysurfaces 45 (2004) 1, S. 18-20
[891] Nowak, A. et al; Galvanotechnik 95 (2004) 7, S. 1724-1730
[892] Iordanova, I.; Galvanotechnik 95 (2004) 6, S. 1379-1389
[893] Guenther, J.; Metalloberflaeche 58 (2004) 1/2, S. 39-40
[894] Buhler, M. et al; Galvanotechnik 95 (2004) 7, S. 1629-1634
[895] Hagen, H. et al; Aluminium 80 (2004) 3, S. 124-134
[896] Sampath, K.; Plating & Surface Finishing 91 (2004) 3, S. 38-44
[897] Rudy, S. E.; Plating & Surface Finishing 90 (2003) 11, S. 28-29

- [898] Anon.; Metall 58 (2004) 4, S. 176-183
 [899] Tucker, R. C.; Advanced Materials & Proc. 162 (2004) 3, S. 25-28
 [900] Kudrjavtsev, V. N.; galvanotekhnika i obrabotka poverchnosti 11 (2003) 4, S. 21-23
 [901] Kuhn, A.; Metal Finishing 102 (2004) 2, S. 29
 [902] Pies, P.; Metalloberflaeche 58 (2004) 3, S. 22-25
 [903] Anon.; Oberflaechen/Polysurfaces 44 (2003) 5, S. 24-26
 [904] Tasser, C. et al.; Metal Finishing 103 (2003) 11, S. 28-29
 [905] Maeule, U.; Galvanotechnik 95 (2004) 7, S. 1758-1767
 [906] Rudnev, V. I.; heat treating 3 (2004) 1, S. 27-28
 [907] Anon.; SMM 105 (2004) 3, S. 63-64
 [908] Nowack, N. et al.; Galvanotechnik 95 (2004) 7, S. 1614-1617
 [909] Domratshev, R. A. et al.; galvanotekhnika i obrabotka poverchnosti 11 (2003) 4, S. 37-40
 [910] Durecu, S. et al.; galvanoorgano 71 (2003) Nr. 733, S. 632-635
 [911] Giro, F. et al.; Galvanotechnik 95 (2004) 7, S. 1748-1751
 [912] Baron, F. et al.; Metalloberflaeche 58 (2004) 3, S. 38-40
 [913] Lechleitner, T. et al.; Galvanotechnik 95 (2004) 7, S. 1732-1736
 [914] Little, M.; Products Finishing 68 (2004) 5, S. 56-59
 [915] Bauer, H.; Metalloberflaeche 58 (2004) 1/2, S. 33-35
 [916] Anon.; besser lackieren 6 (2004) 3, S. 3
 [917] Wallenspuehl, P.; besser lackieren 6 (2004) 3, S. 5
 [918] Herrmann, T.; besser lackieren 6 (2004) 3, S. 9
 [919] Kups, S.; galvanoorgano 72 (2004) Nr. 736, S. 19-22
 [920] Henry, C. A. et al.; Metal Finishing 102 (2004) 2, S. 23-28
 [921] Kim, Y.; Metal Finishing 102 (2004) 2, S. 8-12
 [922] Joseph, R.; Metal Finishing 102 (2004) 2, S. 37-39
 [923] Walter, S.; Metalloberflaeche 58 (2004) 3, S. 29-31
 [924] Schaefer, R.; Metalloberflaeche 58 (2004) 3, S. 32
 [925] Wang, K. et al.; Plating & Surface Finishing 91 (2004) 1, S. 34-37
 [926] Scholom, W. Ju. et al.; stal 73 (2004) 1, S. 38-40
 [927] Mahold, M. et al.; Aluminium 80 (2004) 4, S. 316-320
 [928] Vorher, U. et al.; Galvanotechnik 95 (2004) 7, S. 1635-1641
 [929] Wegener, K. et al.; JOT 44 (2004) 3, S. 62-64
 [930] Winhold, W. P. et al.; JOT 44 (2004) 4, S. 102-105
 [931] Nix, H. F. et al.; JOT 44 (2004) 4, S. 96-97
 [932] Schulze, L. et al.; JOT 44 (2004) 4, S. 99-101
 [933] Anon.; galvanoorgano 72 (2004) Nr. 737, S. 153-156
 [934] Ott, R.; Galvanotechnik 95 (2004) 6, S. 1527-1540
 [935] Pfohl, M.; Galvanotechnik 95 (2004) 6, S. 1369-1378
 [936] Schilling, R. et al.; Metalloberflaeche 57 (2003) 12, S. 40-43
 [937] Graves, B. A.; Products Finishing 68 (2004) 2, S. 69-71
 [938] Reyburn, A.; Products Finishing 68 (2004) 2, S. 69-71
 [939] Riester, M.; JOT 43 (2003) 12, S. 16-17
 [940] Reyburn, A. N.; Metal Finishing 101 (2003) 11, S. 10-16
 [941] Thornton, L.; Products Finishing 68 (2004) 5, S. 60-63
 [942] Anon.; besser lackieren 6 (2004) 2, S. 7
 [943] Schilling, R. et al.; Metalloberflaeche 58 (2004) 1/2, S. 27-30
 [944] Dini, J. W.; Plating & Surface Finishing 91 (2004) 2, S. 17-18
 [945] Anon.; SMM 105 (2004) 3, S. 50-52
 [946] Malle, K.; SMM 105 (2004) 4, S. 50-53
 [947] Anon.; JOT 44 (2004) 3, S. 10
 [948] Foltin, E. et al.; JOT 44 (2004) 3, S. 34-37
 [949] Anon.; Galvanotechnik 95 (2004) 3, S. 564-577
 [950] Taylor, E. J.; Plating & Surface Finishing 91 (2004) 2, S. 7-9
 [951] Risko, D. G.; Plating & Surface Finishing 91 (2004) 1, S. 48-52
 [952] Eksin, G. I. et al.; zascita metallov 39 (2003) 6, S. 614-623
 [953] Mandich, N.; Metal Finishing 101 (2003) 12, S. 27-42
 [954] Durkee, J. B.; Metal Finishing 101 (2003) 12, S. 54-58
 [955] Wingenfeld, P.; AIFM galvano tecnica e nuove finitura 14/55 (2004) 1, S. 16-26
 [956] Raeissi, K. et al.; Trans. IMF 80 (2003) 6, S. 182-189
 [957] Huang, L. et al.; Trans. IMF 80 (2003) 6, S. 190-192
 [958] Carpenter, D. E. et al.; Trans. IMF 80 (2003) 6, S. 177-181
 [959] Jiang, Y. F. et al.; Trans. IMF 80 (2003) 6, S. 182-185
 [960] Sanovito, F. et al.; AIFM galvano tecnica e nuove finitura 14/55 (2004) 2, S. 94-98
 [961] Paramov, W. A. et al.; zascita metallov 40 (2004) 1, S. 90-92
 [962] Wingenfeld, P.; AIFM galvano tecnica e nuove finitura 14/55 (2004) 2, S. 90-92
 [963] Gabe, D. R.; AIFM galv. tecn. e nuove finit. 14/55 (2004) 2, S. 74-89
 [964] Burzynska, L. et al.; Trans. IMF 81 (2003) 6, S. 193-198
 [965] Guernsey, V. E. et al.; Products Finishing 68 (2004) 8, S. 44-48
 [966] Huang, I. et al.; Plating & Surface Finishing 91 (2004) 3, S. 46-50
 [967] Petrov, W. D. et al.; stal 73 (2004) 2, S. 33-34
 [968] Anon.; Draht (2004) 2, S. 96-97
 [969] Trivedi, D. C.; Trans. of the Metal Fin. Assoc. of India 12 (2003) 3/4, S. 175-183
 [970] Simonov, W. N. et al.; Metalowedenie i termitscheskaja obrabotka metallov 48 (2003) 11, S. 27-29
 [971] Tschudina, O. W.; Metalowedenie i termitscheskaja obrabotka metallov 48 (2003) 1, S. 38-40
 [972] Voss, E.; email 52 (2004) 1, S. 2-8
 [973] Jueptner, U.; Metalloberflaeche 58 (2004) 4, S. 35-36
 [974] Funk, S.; Metalloberflaeche 58 (2004) 4, S. 37-40
 [975] Rudy, S. S.; Plating & Surface Finishing 91 (2004) 5, S. 62-63
 [976] Unruh, J.; Galvanotechnik 95 (2004) 8, S. 1868-1885
 [977] Ackermann, R. et al.; SMM 105 (2004) 7, S. 66-71
 [978] Buck, V. et al.; Galvanotechnik 95 (2004) 8, S. 1980-1984
 [979] Haussner, M.; Oberflaechen/Polysurfaces 45 (2004) 1, S. 22
 [980] Subda, J. J.; Products Finishing 68 (2004) 6, S. 46-53
 [981] Jones, I.; Trans. of the Metal Fin. Assoc. of India 12 (2003) 3/4, S. 193-199
 [982] Anon.; JOT 44 (2004) 3, S. 14-21
 [983] Waltenspuehl, P.; JOT 44 (2004) 3, S. 42-43
 [984] Jacob, S. et al.; JOT 44 (2004) 3, S. 30-32
 [985] Schlieper, T.; JOT 44 (2004) 3, S. 50-51
 [986] Wegmann, A.; metallbau (2004) Nr. 4, S. 14-18
 [987] Kups, S.; galvanoorgano 72 (2004) Nr. 737, S. 105-107
 [988] Horschig, J.; besser lackieren 6 (2004) 5, S. 1
 [989] Somborn, R.; Farbe & Lack 110 (2004) 3, S. 46-48
 [990] Ondratschek, D.; besser lackieren 6 (2004) 5, S. 8
 [991] Schuetz, A. et al.; Farbe & Lack 110 (2004) 4, S. 22-27
 [992] Paatsch, W.; Metalloberflaeche 58 (2004) 5, S. 35-38
 [993] Wulfert, F.-W.; PLUS 6 (2004) 3, S. 385-389
 [994] Poschmann, H.; PLUS 6 (2004) 5, S. 701-705
 [995] Bojadieva, Tz. et al.; Galvanotechnik 95 (2004) 8, S. 1848-1859
 [996] Asbach, C. et al.; Chem.-Ing. Techn. 76 (2004) 1-2, S. 69-73
 [997] Roessiger, V. et al.; Gold Bulletin 36 (2003) 4, S. 125-137
 [998] Brodetskiy, I. I. et al.; Metalowedenie i termitscheskaja obrabotka metallov 49 (2004) 3, S. 12-14
 [999] Schoedel, L.; Advanc. Materials & Proc. 162 (2004) 4, S. 35-37
 [1000] Wiens, A. et al.; Metalloberflaeche 58 (2004) 5, S. 39-42
 [1001] Brennan, P. J.; Galvanotechnik 95 (2004) 9, S. 2236-2241
 [1002] Essing, A. et al.; GIT 48 (2004) 4, S. 320-321
 [1003] Kevlani, J. M.; Trans. of the Metal Fin. Assoc. of India 12 (2003) 3/4, S. 201-207

Гальванотехника и обработка поверхности

- [1004] Dini, J. W.; *Plating & Surface Finishing* 91 (2004) 3, S. 22-23
[1005] Brass, M.; *Metaloberflaeche* 58 (2004) 4, S. 48-50
[1006] Schruëbbers, H. et al; *JOT* 44 (2004) 4, S. 60-66
[1007] May, T.; *Farbe & Lack* 110 (2004) 4, S. 74-79
[1008] Hustadt, U.; *besser lackieren* 6 (2004) 5, S. 10
[1009] Hustadt, U.; *besser lackieren* 6 (2004) 6, S. 10
[1010] Maier, R.; *SMM* 105 (2004) 9, S. 18-19
[1011] Dalluege, C. A.; *SMM* 105 (2004) 9, S. 1018-1020
[1012] Strecke, H.; *Oberflaechen/Polysurfaces* 45 (2004) 2, S. 12-18
[1013] Anon.; *Galvanotechnik* 95 (2004) 5, S. 1280-1285
[1014] Anon.; *Oberflaechen/Polysurfaces* 45 (2004) 2, S. 10-11

Центр довузовской подготовки

Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева

К вузу школьника нужно готовить не в выпускном классе, а гораздо раньше.
Подготовка к сдаче вступительных экзаменов по вечерней и заочной формам обучения для учащихся 10-х и 11-х классов.

Центр довузовской подготовки это:

- подготовка по химии, русскому языку; рисунок - для поступающих на специальность "Технический дизайн"
- подготовка по математике, заочные курсы по химии и математике
- знание требований и программ вступительных экзаменов
- адаптация к условиям университета
- учебные пособия для абитуриентов
- занятия с квалифицированными преподавателями университета

Адрес: 125047 Москва, Миусская пл. 9
Телефон: (095) 973-91-54



ПРОФЕССИОНАЛЬНЫЕ И ЭНЕРГИЧНЫЕ СОТРУДНИКИ, СПОСОБНЫЕ ПРИНЕСТИ УСПЕХ ЛЮБОЙ ФИРМЕ!

Центр дополнительных образовательных услуг Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева предлагает свои услуги различным фирмам и организациям в поиске и подборе квалифицированных кадров.

Наличие обширного банка данных выпускников университета, а также специалистов с опытом коммерческой, производственной и научной работы позволяет сделать предварительный отбор кандидатов в соответствии с требованиями фирмы.

НАШ АДРЕС: 125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9.
РХТУ им. Д. И. Менделеева. Центр дополнительных образовательных услуг
тел.(факс) 978-95-15

Химическая металлизация пластика ПВХ Юдина Т.Ф., Ершова Т.В., Пятачкова Т.В., Пятачков А.А

Исследована возможность создания токопроводящего слоя на моделях для гальванопластики из пластика ПВХ с использованием метода химической металлизации. С помощью поляризационных, волюмометрических исследований и анализа R-т кривых установлено, что качество покрытия, и, прежде всего электропроводность формирующейся металлической пленки (R_p), определяются способом подготовки поверхности пластика, составом растворов металлизации, а также природой осаждаемого металла (видом покрытия).

Chemical metallization of soft PVC Yudina T.F., Ershova T.V., Pyatachkova T.V., Pyatachkov A.A.

The possibility of replacing the operation of samples graphitizing for the surface chemical metallization in the process of producing masters for electroforming has been considered. It was established that the quality of current conducting film of chemically deposited metal on a dielectric substrate is related with catalytic activity of its surface and with catalytic properties of a metal being deposited. The influence of the preparation method of the surface on the electroless rate of copper plating was investigated by means of electrochemical modelling (Fig.1) Taking into consideration i_{cm} value, the highest rate of copper reduction should be observed after the treatment in the solution of sodium borohydride, and the lowest rate – after the treatment in $AgNO_3$ solution. Similar results have been obtained in volumetric measurements and specimens mass increase (Fig.2,a,b). However, R-t curves show that the lowest resistance is observed for the surface treated in $AgNO_3$ solution (Fig 3).

Существующая технология изготовления гальванических форм на основе моделей из пластика ПВХ предусматривает нанесение токопроводящего слоя путем натирания поверхности модели графитом, содержащим металлическое серебро. При таком способе создания электропроводной поверхности после наращивания медного покрытия в гальванической ванне до необходимой толщины приходится проводить тщательную механическую и химическую обработку внутренней поверхности гальваноформы для удаления следов графита. При этом возможно искажение отдельных фрагментов формы, что в свою очередь приводит к снижению точности воспроизведения модели. Исключение этой самой трудоемкой стадии процесса возможно в случае создания на модели из пластика токопроводящей основы методом химической металлизации.

Activation in $AgNO_3$ solution containing alcohol produces hydrophilic surface, favours nucleation and formation of poreless uniform copper films. The potential of such a film approaches that of a copper sample coated with a layer of electroless copper (Fig.4). Activation efficiency depends also on the composition of copper bath. After treatment in $AgNO_3$ alcoholic solution it is seen that copper films obtained from tartrate electrolyte possess the lowest resistance. The rate of metallisation in this case is sufficiently high, copper films are light, solid, have uniform thickness. From the electrolyte containing trietanolamine dark-brown deposits containing great quantities of Cu_2O are obtained. From an electrolyte with EDTA the films of high quality are obtained only at higher temperature. After rinsing the model with conducting layer is placed into an ordinary sulphuric acid copper bath for obtaining copper layer of a desired thickness.

Возможность получения доброкачественной пленки химически осаждаемого металла на диэлектрике связана с двумя основными факторами: во-первых- с каталитической активностью исходной поверхности и во-вторых- со свойствами осаждаемого металла. В связи с этим сплошность и качество покрытия зависит как от выбранной схемы подготовки поверхности, так и от составов используемых растворов, в том числе, растворов химической металлизации.

Рассмотрим возможность использования в качестве электропроводного подслоя таких металлов, как никель и медь, а также халькогенидных слоев, в частности сульфидов свинца и серебра.

Обработка в сульфидных растворах обеспечивает равномерную затяжку халькогенидом металла всей поверхности пластика. Однако, последующее наращивание металла в гальванической

ванне протекает с большими затруднениями из-за низкой электропроводности халькогенидного слоя, увеличение которой достигается лишь после многократного повторения сульфидной обработки поверхности.

При нанесении слоя химического никеля также встречаются определенные сложности. Во-первых, это необходимость использования для активации только дорогостоящих палладиевых солей. И, кроме того, даже при такой обработке пленка никеля часто имеет несплошную, островковый характер.

Известно, что перед химическим меднением поверхность можно активировать как в растворах солей палладия, так и в растворах серебра.

Анализ R-г кривых, характеризующих изменение сопротивления образца (R_p) с металлической пленкой, формирующейся в процессе затыжки поверхности [1], показал, что в качестве электропроводного подслоя наиболее целесообразно использовать химически осажденную медь. Исследованию этого процесса и посвящена настоящая работа.

Методика эксперимента

Активирование поверхности образцов из пластика перед нанесением меди осуществляли по двум принципиально различным схемам:

1) классической, состоящей из операций сенсибилизации растворами солей олова и последующей активации в растворах солей палладия или серебра (табл.1) [2];

2) борогидридной, заключающейся в первичной обработке в щелочном растворе борогидрида натрия и последующей вторичной активации в

кислом растворе соли Cu (II) (табл.2) [3].

Перед активированием поверхность пластика обезжиривали ацетоном и обрабатывали спиртом.

Химическое меднение проводили в комплексных растворах, содержащих в качестве лигандов триэтанолламин, K,Na виннокислый или трилон Б (табл.3).

При химическом меднении диэлектриков скорость реакции будет определяться двумя факторами: эффективностью активирования поверхности диэлектрика (величиной каталитической активности активационных центров, равномерностью их распределения по поверхности, то есть электропроводностью) и условиями химического восстановления.

Эффективность активирования поверхности пластика оценивали по изменению сопротивления образца с металлическим слоем, формирующимся на поверхности после подготовительных операций. Измерение сопротивления R осуществляли автоматическим мостом переменного тока Р5010 с цифровым отсчетом при частоте 1000 Гц. Образцы при этом представляли собой пластинки из пластика размером 32x16 мм, по краям которых наклеивались контактные площадки из медной фольги. Поверхность фольги и обратная сторона образца изолировались [4].

Процесс автокаталитического восстановления меди формальдегидом в растворах химической металлизации принято рассматривать как результат сопряжения двух основных электродных реакций, протекающих на одной и той же поверхности:

**Таблица 1. Составы растворов активирования поверхности по классической схеме
Table 1. Composition of conventional surface activation solutions**

Компоненты растворов Solutions components	Концентрация, г/л Concentration, g/l			
	Раствор сенсибилизации №1 Sensibilisation solution №1	Раствор сенсибилизации №2 Sensibilisation solution №2	Раствор активации №1 Activation solution №1	Раствор активации №2 Activation solution №2
PdCl ₂ ·2H ₂ O HCl (d 1,19) SnCl ₂ ·2H ₂ O SnCl ₄ ·5H ₂ O C ₂ H ₃ OH (мл) AgNO ₃	28 17 4,6	20 500	0,5 10	500 5
Температура, °С Время, мин (Time, min)	18-25 1	18-25 1	18-25 3	18-25 3

**Гальванотехника
и обработка поверхности**

Таблица 2. Составы растворов активирования поверхности по борогидридной схеме
Table 2. Composition of solutions for surface conditioning using borohydride

Компоненты растворов Solutions components	Концентрация, г/л Concentration, g/l	
	раствор первичного активирования Primary activation solution	раствор вторичного активирования Secondary activation solution
CuSO ₄ · 5H ₂ O		20
Поливиниловый спирт Polyvinyl alcohol		
HCl (d 1,19)		5
NaOH		10
NaBH ₄	10	
	5	
Температура, °C	18-25	18-25
Время, мин	5	5

Таблица 3. Составы растворов химического меднения
Table 3. Composition of electroless copper plating solutions

Компоненты растворов Solutions components	Концентрация, г/л Concentration, g/l		
	1	2	3
CuSO ₄ · 5H ₂ O	20	16	16
NaOH	25	12	12
Триэтаноламин Triethanolamin	35		
К, Na винноокислый Rochel salt		60	
Трилон Б Na salt of ethylene diamine tetraacetic acid			25
Формальдегид (38%), мл/л Formaldehyde (38%), ml/l	20	20	20
Температура, °C	18-25	18-25	30-35

анодного окисления формальдегида
 $2\text{HCHO} + 4\text{OH}^- \rightarrow 2\text{HCOO}^- + 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2 + 2\text{e}^-$
 и катодного восстановления ионов меди
 $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$ [2],

Отсюда следует уникальная возможность моделирования каталитического процесса (путем сравнения скорости отдельных электрохимических реакций [5]) и поведения системы в целом.

На практике используют экспериментально полученные поляризационные кривые, по которым графически находят $i_k = i_a = i_{см}$ и соответствующий им потенциал $E_{см}$ (где $i_{см}$ и $E_{см}$ – смешанные ток и потенциал).

Изменение условий протекания каждой из представленных выше реакций приведет к изменению хода поляризационных кривых, величины смешанного потенциала и плотности тока, характеризующей скорость химического меднения.

Поляризационные кривые получали с ис-

пользованием потенциостата ПИ-50-1. В качестве рабочего использовали электрод из прессованного графита, так как он адсорбирует растворы, подобно диэлектрикам, и в то же время обладает электропроводностью. Электродом сравнения служил хлоридсеребряный электрод.

Дополнительно о скорости реакции металлизации судили по объему газа, выделяющегося в процессе меднения за определенные промежутки времени. Объем газа приводили к нормальным условиям.

Результаты эксперимента и их обсуждение

На рис.1 в качестве примера представлены модельные поляризационные кривые процесса восстановления меди и окисления формальдегида при различных способах активации поверхности графитового электрода в растворе, содержащем в качестве лиганда триэтаноламин. На неактивированном графитовом электроде катодная и анодная

поляризационные кривые не пересекаются, что свидетельствует о доминирующем влиянии химической природы процесса. При всех исследованных способах активирования (борогидридном, с использованием солей палладия и с использованием солей серебра) реализуется электрохимический механизм, который вероятно дополняется и химической составляющей.

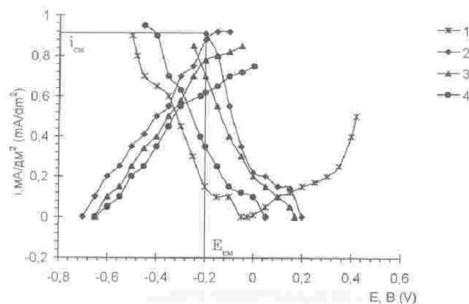


Рис.1 Парциальные поляризационные кривые электроокисления формальдегида и электровосстановления меди при различных способах активирования поверхности. Электролит меднения с триэтаноламином, электрод – графитовый 1. – без активирования; 2. – активирование борогидридом натрия (схема 2); 3. – активирование по схеме (1) с использованием PdCl_2 ; 4. – активирование по схеме (1) с использованием спиртового раствора AgNO_3

Fig.1. Partial polarization curves of electrooxidation of formaldehyde and electroreduction of copper for different methods of surface activation.
Electrolyte with triethanolamine, graphite electrode
1. – without activation; 2. – activation in sodium borohydride solution; 3. – activation in PdCl_2 solution; 4. – activation in alcoholic AgNO_3 solution

Из пересечения кривых видно, что в случае активирования графитовой поверхности по схеме (1) с использованием раствора AgNO_3 смешанный потенциал (E_m) имеет более отрицательное значение, чем при других способах активирования. Это должно облегчить начальную стадию образования центров кристаллизации меди, т.к. процесс меднения легче начинается на электроотрицательной поверхности. Однако скорость процесса в целом невелика. Судя по величине $i_{\text{см}}$ самая высокая скорость меднения будет наблюдаться после борогидридной подготовки поверхности графитового электрода. Полученные закономерности сохраняются и для других исследованных электролитов химического меднения.

Из-за диэлектрических свойств пластика ПВХ его невозможно использовать в качестве электрода при электрохимическом моделировании. Поэтому правомерность применения в случае пластика выводов, полученных при моделировании с графитовым электродом подтверждалась экспериментально.

Для этого определяли влияние способов активирования поверхности пластика на скорость последующего химического меднения по количеству выделившегося водорода (рис.2а) и по изменению массы образца Δm при химической металлизации (рис. 2 б). Полученные результаты коррелируют с данными моделирования.

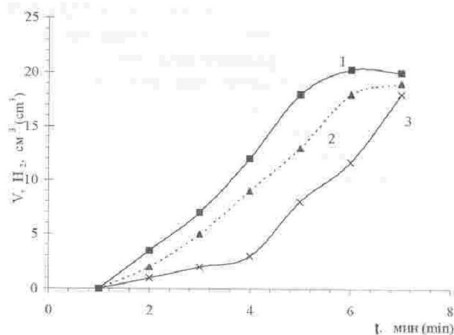


Рис.2 а. Волюмометрические кривые выделения водорода при меднении в триэтаноламиновом электролите 1. – активирование борогидридом натрия (схема 2); 2. – активирование по схеме (1) с использованием PdCl_2 ; 3. – активирование по схеме (1) с использованием спиртового раствора AgNO_3

Fig.2a. Volumetric curves of hydrogen evolution during copper plating in triethanolamine electrolyte
1. – activation in sodium borohydride solution;
2. – activation in PdCl_2 solution; 3. – activation in alcoholic AgNO_3 solution

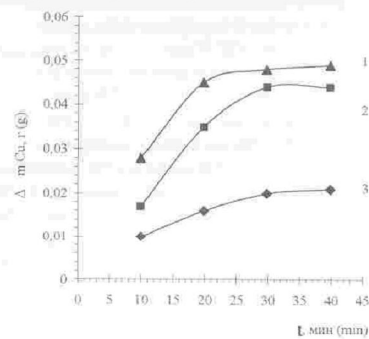


Рис.2б. Изменение массы образца в процессе металлизации после:

1. – активирования борогидридом натрия (схема 2);
2. – активирования по схеме (1) с использованием PdCl_2 ;
3. – активирования по схеме (1) с использованием спиртового раствора AgNO_3

Fig.2б. Mass increase during metallization
1. – activation in sodium borohydride solution;
2. – activation in PdCl_2 solution; 3. – activation in alcoholic AgNO_3 solution

Однако, как показали экспериментальные данные, сопротивление (R_n) образца из пластика, активированного по боргидридной схеме 2, значительно выше, чем при классической подготовке по схеме (1) с активацией в растворе $PdCl_2$.

Самое низкое начальное сопротивление (R_n) поверхности наблюдалось после активирования с использованием раствора $AgNO_3$. В этом случае R_n было примерно в 10 раз ниже, чем при применении $PdCl_2$ (рис.3). В процессе меднения сопротивление образца после активации в растворе $PdCl_2$ значительно снижается в течение первых 15 минут (кр1), затем практически не меняется, оставаясь примерно в четыре раза выше, чем после активации в растворе $AgNO_3$ (кр2).

Вероятно, в результате активации серебром на поверхности образуется сразу большее количество центров кристаллизации. Поверхность пластика затянута сплошной пленкой серебра и сопротивление не меняется при меднении. В случае использования солей палладия такого явления не наблюдается. Качество медных покрытий, полученных после подготовки в растворах $PdCl_2$ недостаточно высоко, наблюдаются отдельные непркрытые участки поверхности. Подобное явление вероятно связано с высокой гидрофобностью поверхности пластика ПВХ. Исследованные растворы активации на основе солей палладия и соляной кислоты не обеспечивают полной смачиваемости поверхности. Центры кристаллизации располагаются неравномерно, поэтому пленка химически осажденной меди носит островковый характер. Аналогичное явление наблюдается после боргидридной подготовки по схеме (2). Кроме того, в последнем случае сцепление медной пленки с основой из пластика практически отсутствует. Осаждение частично идет в объеме раствора, а не на поверхности пластика. Обработка в спиртосодержащем растворе серебра придает поверхности пластика гидрофильные свойства и обеспечивает получение в процессе химического меднения сплошной равномерной пленки с достаточно высокой адгезией. Преимущество этой схемы подготовки поверхности подтверждается и при исследовании процесса химической металлизации на графитовом электроде (рис.4). Использование графитового образца вместо образца из пластика обосновано теми же соображениями, что и при электрохимическом моделировании. Компромиссный потенциал графитового образца, омедненного после подготовки по схеме (1) с использованием раствора соли серебра, приближается к потенциалу омедненного медного электрода, что говорит о малой пористости образовавшейся медной пленки.

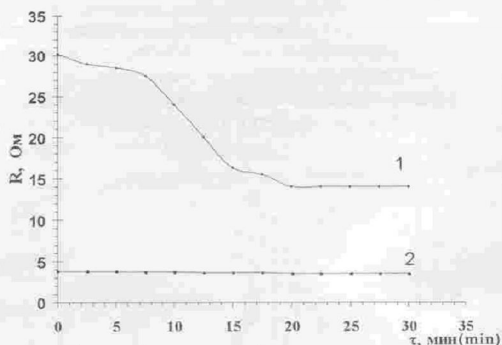


Рис.3. Изменение сопротивления (R_n) медного слоя в процессе осаждения на пластик: 1. - активирование с использованием $PdCl_2$; 2. - активирование с использованием спиртового раствора $AgNO_3$.

Fig.3. Resistance (R_n) of copper deposits as a function of time 1. — activation in $PdCl_2$ solution; 2. activation in alcoholic $AgNO_3$ solution

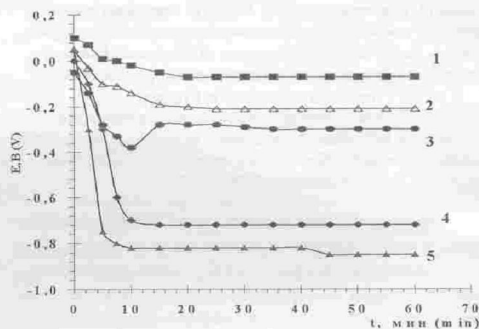


Рис.4. Изменение потенциала графитового электрода в электролите меднения: 1. - без подготовки; 2. - активирование боргидридом натрия (схема 2); 3. - активирование по схеме (1) с использованием $PdCl_2$; 4. - активирование по схеме (1) с использованием спиртового раствора $AgNO_3$; 5. - медный электрод

Fig.4. Graphite electrode potential measured in copper plating solution 1. - without activation; 2. - after activation in sodium borohydride solution; 3. — after activation in $PdCl_2$ solution; 4. — after activation in alcoholic $AgNO_3$ solution; 5. - copper electrode

Аналогичные результаты по преимуществу активации поверхности пластика ПВХ в растворе солей серебра получены и при использовании других исследуемых электролитов химического меднения.

Из электролита, приготовленного на основе триэтаноламинового комплекса меди, получают темно-коричневые осадки, содержащие большое количество закиси меди. Трилонатный раствор химического меднения дает возможность получать доброкачественные пленки необходимой толщины только при повышенной температуре. Тартратный комплекс меди в щелочных растворах менее прочный по сравнению с трилонатным, поэтому скорость металлизации в этом растворе даже при комнатной температуре выше. Электролит обеспечивает получение сплошных, равномерных по толщине светлых медных пленок на поверхности пластика.

После промывки модель с токопроводящим подслоем помещается в обычный сернокислый электролит электрохимического меднения для доращивания слоя меди под током до необходимой толщины.

При изготовлении металлической копии предлагаемым способом удается исключить две длительных и трудоемких операции: тщательное натирание поверхности модели графитом перед нанесением металлического слоя и механическую очистку внутренней поверхности готовой металлической формы от остатков графитового порошка.

Таким образом, для изготовления металлической формы, обеспечивающей воспроизведение более точной копии модели из пластика ПВХ, можно рекомендовать следующую технологичес-

кую схему процесса: обезжиривание ацетоном, обработка спиртом, сенсбилизация в спиртосодержащем растворе двухлористого олова, активация в спиртосодержащем растворе азотнокислого серебра, химическое меднение в тартратном электролите, электрохимическое меднение в сернокислом растворе.

Предложенная технологическая схема прошла успешные производственные испытания и внедрена на фабрике игрушек (г.Москва).

Литература

1. Головчанская Р.Г. Электрохимические, химические и автокаталитические аспекты новых процессов металлизации поверхностей диэлектриков и объектов с комбинированной электропроводимостью. Диссертация на соиск. уч. степ. доктора химических наук. Москва, МХТУ им. Д.И.Менделеева, 1994.
2. М.Шалкаускас, А.Вашкялис. Химическая металлизация пластмасс. 2-е изд., Л., Химия. 1977 – 170 с.
3. Юдина Т.Ф., Пятачкова Т.В., Ершова Т.В., Строгая Г.М. Электрохимия. – 2001 – 37, №7 – С. 866.
4. Пятачкова Т.В. Процессы химического и катодного осаждения меди на диэлектрики и печатные платы. Дисс. канд. техн. наук. Иваново. ИХТИ. – 1987.
5. Вашкялис А.Ю. Труды АН Лит. ССР. – 1972. – В1(68). – С.3.

Ивановский государственный химико-технологический университет. Иваново, Россия
State University of Chemical Technology, Ivanovo, Russia

Организация бессточных процессов нанесения покрытий

Виноградов С.С.

Показана возможность организации бессточных операций нанесения покрытий в холодных электролитах. Приведены порядок расчёта схем бессточных промывок, пример организации бессточных процессов нанесения покрытий в гальванической линии и экономическая эффективность бессточных процессов.

Creation of Waste-free plating Processes. Vinogradov S.S.

Plating shop having only solutions operating at room temperatures still can work without continuous formation of liquid waste (water running from rinsing tanks).

An arrangement of tanks such shops is based on the following principle: a series of reclaim tanks is installed after every tank with any process solution and the rinse water in these tanks is dumped only when in the last one becomes unacceptable from the point of view of rinsing water quality standards. Then, all the tanks are filled with fresh water and the whole cycle is repeated. It is possible to increase this cycle by increasing the number of reclaim tanks in one series (Table 1). For example, using certain constant total volume of rinse water it is possible to extend the length of one cycle up to several years. Contaminated

water from reclaim tanks is subjected to evaporation in order to return the components of process solution back into process tanks. This method can successfully compete with other methods of waste treatment. Calculations of the number of reclaim tanks for plating line producing multiplayer Ni-Cu-Ni-Cr coatings are given as an example. Fig. 3 illustrates such a line. In addition to an environmental effect the method proposed gives considerable economic effect (Table 3, 4) due to lower water consumption, recycling of chemicals and lower need in floor space. Additional use of local inexpensive units installed directly in reclaim tanks allows to reduce floor space and number of reclaim tanks still more and improve economic characteristics of the process.

Хорошо известен тезис о том, что будущее гальванического производства за бессточными и безотходными процессами. Однако, до сих пор не организовано ни одного безотходного процесса нанесения гальванического покрытия. Это объясняется прежде всего тем, что практически все попытки создания безотходных процессов основывались на организации локальных систем очистки промывных вод от гальванической линии без её существенной переконфигурации. То есть основывались на традиционном подходе к решению проблемы снижения экологической опасности гальванического производства – повышении эффективности технологий и оборудования для очистки сточных вод.

Развитие технологии очистки сточных вод в настоящее время является востребованным (и экономически обоснованным) направлением. Однако это направление не может привести к созданию экономически обоснованных экологически безопасных и безотходных технологий гальванического производства, так как повышение степени разделения воды и компонентов технологических растворов сопровождается значительным увеличением затрат как на создание оборудования, так и на его обслуживание, а также потребностью в дополнительных производственных площадях.

В настоящей работе представлена возможность создания бессточных операций нанесения покрытий в холодных электролитах без применения очистного оборудования, что повышает экономическую эффективность производства за счёт ликвидации систем очистки стоков. Однако и в данном случае требуются дополнительные производственные площади.

Настоящая статья направлена на то, чтобы при решении конкретной практической задачи можно было найти истину «где-то посередине».

В работе [1] показана возможность организации бессточных операций с горячими растворами, для чего используют определённое количество ванн периодически непроточной промывки, обеспечивающих расход воды на промывку меньше, чем потери воды из технологической ванны на испарение и в вентиляцию. В этом случае вся промывная вода направляется в технологическую ванну на восполнение потерь жидкости.

Если же испарение воды из технологической ванны незначительно или не происходит совсем, что свойственно ваннам с холодными растворами, то невозможно подливать промывную воду в технологическую ванну. Рассмотрим, как можно исключить стоки от операций нанесения покрытий в холодных растворах.

К холодным технологическим растворам, работающим при комнатной температуре и содержащим ионы тяжёлых металлов и цианид-ионы, относятся следующие электролиты: цинкования, кадмирования, оловянирования, свинцевания, меднения, нанесения сплавов, анодного и химического оксидирования алюминия, магния и их сплавов, хроматирования, пассивирования в хромсодержащих растворах.

На практике не используют более трёх ванн проточной промывки вследствие того, что расход воды при дальнейшем увеличении числа ванн промывки снижается всего на 2-3 л/ч.

Однако, если проанализировать работу не трёх и четырёх, а семи и восьми ванн промывки, работающих в **периодически непроточном режиме*** (приложения 6 и 7), то можно констатировать, что при незначительной разнице в расходе воды на промывку (0,1-0,2 л/ч) продолжительность непроточного режима отличается значительно (на 1700-2400 ч) и для восьми ванн промывки (объёмом по 1000 л) достигает 11000 ч (что при производительности 1 м²/ч соответствует обработке 11000 м²). А это качественно новый факт – при односменной работе неавтоматизированных линий 11000 часов – это более 5 лет работы без подачи и слива воды! То есть, в

течение нескольких лет для промывки может использоваться одна и та же вода незначительного и строго определённого объёма, находящаяся в ваннах периодически непроточной промывки.

В итоге через продолжительное и строго определённое время образуются отработанные промывные воды строго определённого объёма и со строго определённой концентрацией компонентов технологического раствора.

Но, естественно, возникают вопросы. Какой же продолжительности это время и сколько образуется отработанной воды? И можно ли говорить о бессточности операций?

Для большинства известных процессов производительностью 1 м²/ч продолжительность (τ) работы восьми ванн промывки объёмом по 1000 л в непроточном режиме составляет следующие значения, приведённые в табл. 1 и рассчитанные по алгоритму, описанному ниже в примере организации бессточных операций.

Из табл. 1 видно, что после большинства операций с холодными растворами промывка в восьми ваннах улавливания позволяет в течение минимум 2-х лет обходиться без расхода свежей и сброса загрязнённой воды. И только по прошествии 2-х и более лет в восьми ваннах промывки образуется 8 м³ загрязнённой воды и требуется столько же свежей воды для их заполнения.

Таблица 1

Продолжительность работы восьми ванн промывки объёмом по 1000 л в непроточном режиме

меднение перед никелированием	$c_{0Cu^{2+}} = 10-70$ г/л, $c_n = 0,002$ г/л	$\tau = 6158 \pm 4042$ ч, т.е. 3,0±2,0 года**
цинкование	$c_{0Zn^{2+}} = 5-100$ г/л, $c_n = 0,010$ г/л	$\tau = 9851 \pm 5297$ ч, т.е. 4,9±2,6 лет
меднение	$c_{0Cu^{2+}} = 10-70$ г/л, $c_n = 0,010$ г/л	$\tau = 7807 \pm 5122$ ч, т.е. 3,9±2,5 лет
цианистые растворы	$c_{0CN^-} = 5-110$ г/л, $c_n = 0,010$ г/л	$\tau = 7344 \pm 4556$ ч, т.е. 3,6±2,2 года
кадмирование	$c_{0Cd^{2+}} = 10-40$ г/л, $c_n = 0,015$ г/л	$\tau = 9657 \pm 5635$ ч, т.е. 4,8±2,8 лет
оловянирование	$c_{0Sn^{2+}} = 5-80$ г/л, $c_{0Sn^{4+}} = 20-56$ г/л, $c_n = 0,010$ г/л	$\tau = 11000 \pm 3717$ ч, т.е. 5,4±2,0 года
хромсодержащие растворы	$c_{0Cr^{6+}} = 2-80$ г/л, $c_n = 0,010$ г/л	$\tau = 7333 \pm 4776$ ч, т.е. 3,6±2,3 года

* Периодически непроточный режим заключается в переводе проточных ванн промывки в ванны улавливания до того момента, когда в последней по ходу движения деталей ванне концентрация отмываемых компонентов достигнет предельной допустимой концентрации (c_n), указанной в ГОСТ 9.314-90; после этого загрязнённая вода меняется на чистую. Продолжительность периодически непроточного периода соответствует времени работы ванны между сменами в ней воды.

** действительный годовой фонд времени работы неавтоматизированного оборудования в одну смену составляет 2030 ч.

Для определения продолжительности непроточного режима работы ванны промывки рекомендуется использовать представленные в приложениях табличные данные ($\tau_{табл.}$), рассчитанные с помощью математической модели для широкого интервала концентраций отмываемых компонентов (ионов разряжающихся металлов) в технологической ванне ($c_0 = 10 \div 150 \text{ г/л}$), нескольких значений предельной концентрации отмываемых компонентов ($c_n = 0,002 \div 0,02 \text{ г/л}$), при использовании ванны промывки объёмом ($V_{пр.табл.}$) по 1000 л, производительности процесса ($F_{табл.}$) 1 м²/ч и при среднем удельном уносе растворов поверхностью деталей ($q_{табл.}$) 0,2 л/м².

Если практические условия (объём ванн промывки $V_{пр.}$, производительность процесса F , средний удельный унос растворов q) не совпадают с табличными, то в этом случае продолжительность непроточного режима рассчитывают по следующей формуле:

$$\tau = \tau_{табл.} \cdot \frac{V_{пр.}}{V_{пр.табл.}} \cdot \frac{q_{табл.}}{q} \cdot \frac{F_{табл.}}{F} \quad (1)$$

Теперь о бессточности операций. Как бы долго ни использовались ванны промывки без смены в них воды, говорить о полной бессточности нельзя. Но, если промежуток между сменой воды составляет несколько лет, то для обеспечения полной бессточности путём выделения из стоков компонентов электролитов и их возврата в производство можно использовать небольшие локальные аппараты, которые хоть и малопродуктивны, но просты в обслуживании и малозатратны.

К таким аппаратам можно отнести погружные электрохимические модули (Кругликов С.С. – РХТУ им. Д.И.Менделеева, г. Москва), мембранные установки (НПП «Баромембранная технология», г. Владимир), малогабаритные ионообменные модули (Захаров В.И. – ОАО «Авиаприборпроект», г. Москва), установку УЛОС с сорбентом МУС (Нечев Б.Н. – НТК «Регенератор», г. Москва), а также простые нагреватели типа ТЭН.

Последние в рассматриваемых условиях обладают особой привлекательностью. Обычно упаривание промывных вод не отличается экономичностью. В рассматриваемых условиях, когда ограниченный объём (несколько м³) высококонцентрированных стоков (несколько г/л) образуется один раз в несколько лет, упаривание из-за своей простоты, универсальности и, главное, доступности становится конкурентно способным по сравнению с другими методами отделения компонентов технологических растворов от промывной воды.

Пример организации бессточных операций в гальванической линии

Рассмотрим сравнительные технико-экономические показатели создания бессточных операций с горячими и холодными растворами в линии нанесения многослойных покрытий на стальные детали на подвесках по схеме: никелирование матовое – меднение кислое – никелирование блестящее – хромирование.

В качестве базы для сравнения будет служить линия МЛГ-315 (1600x1250) производства ОАО «Тамбовгальванотехника» (ОАО «ТАГАТ»). На рис. 1 представлена схема технологического процесса, осуществляемого на этой линии.

Процесс осуществляют в ваннах с внутренними размерами 1600x1000x1000 мм и рабочим объёмом 1450 л. Производительность процесса 1,7 м²/ч при обработке деталей на подвесках.

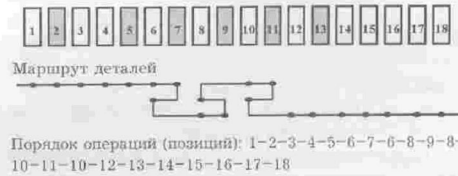


Рис. 1. Схема технологического процесса нанесения многослойного декоративного покрытия, осуществляемого на линии МЛГ-315: 1 – загрузка-выгрузка, 2 – обезжиривание (на катоде и аноде), 3 – промывка в тёплой воде, 4 – промывка в холодной воде, 5 – активация, 6 – промывка в холодной воде, 7 – никелирование матовое, 8 – промывка в холодной воде, 9 – меднение блестящее кислое, 10 – промывка в холодной воде, 11 – никелирование блестящее, 12 – промывка в холодной воде, 13 – хромирование, 14 – промывка-улавливание, 15 – нейтрализация, 16 – промывка в холодной воде, 17 – промывка в холодной воде, 18 – сушка

Рассмотрим создание бессточных операций блестящего меднения, матового и блестящего никелирования, а также декоративного хромирования. С этой целью для каждой из указанных операций рассчитаем количество ванн периодически непроточной промывки. Подставляя в формулу 1 исходные и табличные (прил. 1-7) значения, находим продолжительность непроточного периода работы 2-х, 3-х, 4-х, 5-ти, 6-ти, 7-ми и 8-ми ванн промывки. Затем после технологических ванн с горячими растворами (в рассматриваемом примере ванны матового и блестящего никелирования, а также хро-

Гальванотехника и обработка поверхности

мирования) выбираем такое количество ванн периодически непроточной промывки, которое обеспечивает расход воды на промывку меньше, чем потери воды при испарении из технологической ванны. После технологических ванн с **холодными растворами** (в рассматриваемом примере ванна блестящего меднения) **выбираем такое количество ванн** периодически непроточной промывки, **которое не менее года работает без смены воды.**

Операция блестящего меднения в сернокислом электролите следующего состава (г/л):

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	40-80
H_2SO_4	160-220
NaCl, мг/л	60-80
Добавка RV-B, мл/л	3,0-5,5

Максимальная концентрация отмываемого компонента (ионов меди) в ванне меднения $c_0 = 20$ г/л, предельная допустимая концентрация ионов меди в последней ступени промывки по окончании непроточного периода $c_n = 0,002$ г/л, удельный унос электролита поверхностью деталей $q = 0,2$ л/м². Температура раствора комнатная (20-30 °С), рабочий диапазон катодной плотности тока 1-3 А/дм².

Подставляя в формулу 1 исходные и табличные (прил. 1-7) значения, находим следующие величины продолжительности непроточного периода работы 2-х, 3-х, 4-х, 5-ти, 6-ти, 7-ми и 8-ми ванн промывки, а также концентрации в них ионов меди (табл. 2).

Из приведённых данных видно, что в рассматриваемых условиях **5 ванн промывки** будут работать в односменном режиме без замены воды 277 смен т.е. 2220 ч, **или более 1 года** (13 месяцев). Поэтому установим после ванны меднения **5 ванн промывки**, работающих в периодически непроточном режиме, и заполним их дистиллированной водой или конденсатом.

По окончании 13 месяцев работы в непроточном режиме пяти ванн промывки образуется $1,45 \cdot 5 = 7,25$ м³ промывной воды. Сливаем промывную воду из этих ванн в промежуточную емкость и получаем раствор с общей концентрацией ионов меди 1,8 г/л, то есть в ~11 раз разбавленный раствор следующего состава (г/л): $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 3,6-7,2 г/л, H_2SO_4 14,4-19,8 г/л, ионы NaCl 5,4-7,2 мг/л, добавка RV-B 0,27-0,50 мл/л. Полученный раствор нагреваем с помощью ТЭНов и упариванием получаем 363 л концентрата электролита с концентрацией компонентов в 20 раз больше, чем в промывной воде, и в 1,5 раза больше, чем в исходном электролите меднения. При этом 6887 л воды испарилось, на что было затрачено около 5020 кВт·ч электроэнергии.

Освободившиеся ванны промывки заполняем дистиллированной водой или конденсатом.

Проведённые эксперименты показали, что с помощью выпаривания из промывных вод ванн улавливания можно получать вполне работоспособные электролиты. При проведении дистилляции (выпаривания с конденсацией) при нормальном атмосферном давлении необходимо учитывать потери термостойких компонентов электролитов (солей аммония, некоторых органических веществ и т.д.), которые должны быть компенсированы при корректировке технологических ванн. В тоже время значительная доля потерь термостойких веществ оказывается в конденсате, тем самым мешая его использованию в качестве промывной воды. Например, конденсат после дистилляции хлористоаммонийных электролитов кадмирования и цинкования вследствие загрязнения соединениями аммония имеет удельную электропроводность в 30-50 раз больше, чем электропроводность дистиллированной воды. В тоже время конденсат после дистилляции разбавленного раствора блестящего сернокислого меднения не загрязнён и обладает электропроводностью, равной электропровод-

Таблица 2

Количество ванн промывки	Концентрация ионов меди в ваннах промывки, г/л								Продолжительность непроточного периода, ч/смен
	в 1-й, c_1	во 2-й, c_2	в 3-й, c_3	в 4-й, c_4	в 5-й, c_5	в 6-й, c_6	в 7-й, c_7	в 8-й, c_8	
2	0,3	0,002*							70 / 8
3	1,6	0,07	0,002*						429 / 53
4	4,1	0,46	0,035	0,002*					1157 / 144
5	7,2	1,5	0,21	0,023	0,002*				2220 / 277
6	10,2	3,2	0,7	0,12	0,017	0,002*			3566 / 445
7	12,9	5,5	1,7	0,4	0,08	0,014	0,002*		5149 / 643
8	15,0	8,1	3,3	1,0	0,3	0,06	0,012	0,002*	6932 / 866

* Конечная, предельно допустимая концентрация ионов меди в ваннах промывки после окончания непроточного периода

ности дистиллированной воды. Снижение потерь компонентов достигается применением вакуумных выпарных установок, которые практически для всех процессов позволяют получать конденсат, годный для использования в промывных ваннах [2].

Вследствие того, что в рассматриваемом случае скорость испарения воды из промывных вод не имеет значения (можно выпаривать раствор в течение нескольких недель или месяцев), снизить потери термостойких веществ можно за счёт снижения температуры испарения воды. Для этого испаряющуюся воду не доводят до кипения, температуру воды поддерживают ниже температуры разложения термостойких веществ. Это позволяет выделить из промывной воды концентрат работоспособного электролита.

Операция матового никелирования в электролите следующего состава (г/л):

$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	140-200
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	30-40
H_3BO_3	25-40
$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	60-80

Максимальная концентрация отмываемого компонента (ионов никеля) $c_0 = 50$ г/л, предельная допустимая концентрация ионов никеля в последней ступени промывки $c_n = 0,01$ г/л, средний удельный унос электролита поверхностью деталей $q = 0,2$ л/м². Температура раствора 50 °С, диапазон катодной плотности тока 0,5-2,0 А/дм², рН 5,0-5,5.

Определим скорость испарения воды из технологической ванны.

Примерная скорость испарения воды [1] при 50 °С составляет 2,1 л/ч с 1 м² зеркала раствора. В рассматриваемом примере площадь зеркала электролита составляет 1,6 м². Следовательно, из ванны матового никелирования испаряется вода со скоростью 3,36 л/ч.

Подберём количество ванн периодически непроточной промывки для обеспечения бессточной операции матового никелирования.

По величине концентрации Ni^{2+} в технологической ванне ($c_0 = 50$ г/л) и предельной концентрации Ni^{2+} в последней ванне промывки ($c_n = 0,01$ г/л) в приложениях 1-7 находим табличные значения продолжительности непроточного режима работы двух ванн - 100 ч, трёх - 544 ч, четырёх - 1389 ч, пяти - 2581 ч, шести - 4059 ч, семи - 5773 ч и восьми - 7685 ч. В соответствии с формулой 1 найденные значения умножаем на $\frac{1450 \cdot 0,2 \cdot 1}{1000 \cdot 0,2 \cdot 17} = 0,853$ и получаем реальные значения продолжительности непроточного режима работы двух ванн - 85 ч, трёх - 464 ч, четырёх - 1185 ч, пяти - 2202 ч, шести - 3462 ч, семи - 4924 ч и восьми - 6555 ч.

По окончании непроточного режима воду из первой ванны промывки используем для подпитки технологической ванны, а воду из последующих ванн промывки переливаем в предыдущие промывные ванны (из второй ванны воду переливаем в первую, из третьей - во вторую, из четвертой - в третью и т.д.). Поэтому расход воды рассчитываем не делением объёма всех промывных ванн на продолжительность непроточного режима (так получены значения расхода воды на промывку, указанные в приложениях 1-7), а делением объёма только одной промывной ванны: для двух ванн $1450:85 = 17,06$ л/ч, для трёх $1450:100 = 14,5$ л/ч, для четырёх ванн $1450:1185 = 1,22$ л/ч, для пяти $1450:2202 = 0,66$ л/ч, для шести $1450:3462 = 0,42$ л/ч, для семи $1450:4922 = 0,29$ л/ч и для восьми $1450:6555 = 0,22$ л/ч.

Полученные значения расхода воды на промывку сравниваем со скоростью испарения воды из ванны никелирования 3,36 л/ч. Сравнение показывает, что минимально необходимым количеством периодически непроточных ванн промывки является 3 ванны, для которых расход воды 3,13 л/ч меньше скорости потерь воды из ванны никелирования 3,36 л/ч.

По приложению 2 находим концентрацию Ni^{2+} в ваннах промывки: в первой 5,2 г/л, во второй 0,28 г/л, в третьей 0,01 г/л.

При этом реальный расход воды будет больше расчётного, минимально необходимого, чтобы обеспечить компенсацию потерь жидкости из ванны никелирования, то есть необходимо подавать в промывные ванны 3,36 л/ч вместо расчётного расхода воды 3,13 л/ч, что повысит качество промывки.

Максимально необходимая продолжительность непроточного периода составляет $1450:3,13 = 463$ часов, минимально необходимая - $1450:3,36 = 431$ час. При увеличении продолжительности непроточного периода больше максимально необходимой в последней ступени промывки увеличится концентрация отмываемого компонента сверх предельной концентрации и ухудшится качество промывки; при снижении продолжительности непроточного периода меньше минимально необходимой будет образовываться отработанной промывной воды больше, чем испаряется воды из ванны никелирования и появятся сточные воды.

Бессточную операцию матового никелирования деталей в рассматриваемом случае следует осуществлять таким образом: через 463 часа воду из первой промывной ванны сливают в сборник, из второй ванны воду переливают в первую, из третьей - во вторую, в третью ванну наливают дистиллированную воду или конденсат. После этого работа ванн промывки в непроточном режиме повторяется. В последующих циклах (после слива воды из первой ванны в сборник) в первую и вто-

рую ванны заливается уже загрязнённая вода из второй и третьей ванн промывки соответственно, что должно привести к снижению продолжительности непроточного периода. Так, в первую ванну промывки заливается вода с концентрацией Ni^{2+} 0,28 г/л. Расчёты показывают, что концентрация Ni^{2+} 0,28 г/л в первой ванне промывки достигается за 16 ч. То есть продолжительность непроточного периода во втором и последующих циклах должна быть на 16 ч меньше расчётного и составлять $463 - 16 = 447$ ч. Но это значение всё равно больше минимально необходимой продолжительности 431 ч, то есть заполнение ванн частично загрязнённой водой хоть и уменьшает время, в течение которого ванны промывки могут работать без подачи воды, но превышает минимально необходимую продолжительность периодически непроточного периода. В сборнике промывную воду подкисляют соляной кислотой до pH 5,0-5,5 и используют для корректировки уровня электролита в ванне никелирования.

Возможно использовать схему бессточной промывки без установки сборника: по мере уменьшения уровня электролита в технологической ванне в неё доливают воду из первой ванны промывки, куда столько же воды заливают из второй ванны промывки и т.д. Для рассматриваемого случая необходимо в конце каждой смены примерно 27 л воды ($3,36 \cdot 8 = 26,9$ л) из первой ванны промывки перелить в ванну никелирования, 27 л воды из второй ванны промывки перелить в первую, 27 л воды из третьей ванны промывки перелить во вторую и 27 л дистиллированной воды залить в третью ванну.

Операция блестящего никелирования в электролите следующего состава (г/л):

$NiSO_4 \cdot 7H_2O$	260-300
$NiCl_2 \cdot 6H_2O$	40-60
H_3BO_3	35-40
Сахарин	0,7-1,5
1,4-Бутиндиол (100 %)	0,7
Фталимид	0,09

Максимальная концентрация отмываемого компонента (ионов никеля) $c_0 = 80$ г/л, предельная концентрация ионов никеля в последней ступени промывки $c_n = 0,01$ г/л, средний удельный унос электролита поверхностью деталей $q = 0,2$ л/м². Температура раствора 60°C, рабочий диапазон катодной плотности тока 4,0-6,0 А/дм², pH 4,0-4,8.

Определяем скорость испарения воды из технологической ванны.

Примерная скорость испарения воды [1] при 60 °C составляет 3,91 л/ч с 1 м² зеркала раствора. В рассматриваемом примере площадь зеркала электролита составляет 1,6 м². Следовательно, из ван-

ны блестящего никелирования испаряется вода со скоростью 6,25 л/ч.

Подберём количество ванн периодически непроточной промывки для обеспечения бессточной операции блестящего никелирования.

По величине концентрации Ni^{2+} в технологической ванне ($c_0 = 80$ г/л) и предельной концентрации Ni^{2+} в последней ванне промывки ($c_n = 0,01$ г/л) в приложениях 1-7 находим табличные значения продолжительности непроточного режима работы двух ванн - 79 ч, трёх - 463 ч, четырёх - 1227 ч, пяти - 2330 ч, шести - 3717 ч, семи - 5341 ч и восьми - 7164 ч. В соответствии с формулой 1 найденные значения умножаем на $\frac{1450 \cdot 0,2 \cdot 1}{1000 \cdot 0,2 \cdot 1,7} = 0,853$ и получаем реальные значения продолжительности непроточного режима работы двух ванн - 67 ч, трёх ванн - 395 ч, четырёх ванн - 1047 ч, пяти ванн - 1987 ч, шести ванн - 3171 ч, семи ванн - 4556 ч и восьми ванн - 6111 ч.

Аналогично операции матового никелирования расход воды на промывку рассчитываем делением объёма одной промывной ванны на рассчитанную продолжительность непроточного режима: для двух ванн $1450:67=21,64$ л/ч, для трёх $1450:395=3,67$ л/ч, для четырёх $1450:1047=1,38$ л/ч, для пяти $1450:1987=0,73$ л/ч, для шести $1450:3171=0,46$ л/ч, для семи $1450:4556=0,32$ л/ч и для восьми $1450:6111=0,24$ л/ч.

Полученные значения расхода воды на промывку сравниваем со скоростью испарения воды из ванны никелирования 6,25 л/ч. Минимально необходимым количеством периодически непроточных ванн промывки является 3 ванны, для которых расход воды 3,67 л/ч меньше скорости потерь воды из ванны никелирования 6,25 л/ч.

По приложению 2 находим концентрацию Ni^{2+} в ваннах промывки: в первой 7,1 г/л, во второй 0,32 г/л, в третьей 0,01 г/л.

При этом реальный расход воды будет больше расчётного, минимально необходимого, чтобы обеспечить компенсацию потерь жидкости из ванны никелирования, то есть необходимо подавать в промывные ванны 6,25 л/ч вместо расчётного расхода воды 3,67 л/ч, что повысит качество промывки.

Максимально необходимая продолжительность непроточного периода составляет $1450:3,67=395$ часов, минимально необходимая - $1450:6,25=232$ часа. При увеличении продолжительности непроточного периода больше максимально необходимой в последней ступени промывки увеличится концентрация отмываемого компонента сверх предельной концентрации и ухудшится качество промывки; при снижении продолжительности непроточного периода меньше минимально необходимой будет образовываться отработанной промывной воды больше, чем испаряет-

ся воды из ванны никелирования и появятся сточные воды.

Бессточную операцию блестящего никелирования деталей в рассматриваемом случае следует осуществлять таким образом: через 395 часов воду из первой промывной ванны сливают в сборник для последующей корректировки уровня электролита в ванне никелирования, из второй ванны воду переливают в первую, из третьей – во вторую, в третью ванну наливают дистиллированную воду или конденсат. После этого работа ванн промывки в непроточном режиме повторяется. В последующих циклах (после слива воды из первой ванны в сборник) в первую и вторую ванны заливается уже загрязнённая вода из второй и третьей ванн промывки соответственно, что должно привести к снижению продолжительности непроточного периода. Так, в первую ванну промывки заливается вода с концентрацией Ni^{2+} 0,32 г/л. Расчёты показывают, что концентрация Ni^{2+} 0,32 г/л в первой ванне промывки достигается за 12 ч. То есть продолжительность непроточного периода во втором и последующих циклах должна быть на 12 ч меньше расчётного и составлять $395 - 12 = 383$ ч. Но это значение всё равно больше минимально необходимой продолжительности 232 ч, то есть заполнение ванн частично загрязнённой водой хоть и уменьшает время, в течение которого ванны промывки могут работать без подачи воды, но превышает минимально необходимую продолжительность периодического непроточного периода. В сборнике промывную воду подкисляют соляной кислотой до pH 4,0–4,8 и используют для корректировки уровня электролита в ванне никелирования.

Возможно использовать схему бессточной промывки без установки сборника: по мере уменьшения уровня электролита в технологическую ванну доливают воду из первой ванны промывки, куда столько же воды заливают из второй ванны промывки и т.д. Для рассматриваемого случая необходимо в конце каждой смены 50 л воды ($6,25 \cdot 8 = 50$ л) из первой ванны промывки перелить в ванну никелирования, 50 л воды из второй ванны промывки перелить в первую, 50 л воды из третьей ванны промывки перелить во вторую и 50 л дистиллированной воды залить в третью ванну.

Операция декоративного хромирования в электролите следующего состава (г/л):

CrO_3	125–250
H_2SO_4	1,2–2,5
Хромоксан	0,15–0,2

Максимальная концентрация отмываемого компонента (ионов хрома) $c_0 = 130$ г/л, предельная концентрация ионов хрома в последней ступени

промывки $c_n = 0,01$ г/л, удельный унос электролита поверхностью деталей $q = 0,3$ л/м². Температура раствора 60 °С, рабочий диапазон катодной плотности тока 45–55 А/дм².

Определяем скорость испарения воды из технологической ванны. Примерная скорость испарения воды [1] при 60 °С составляет 3,91 л/ч с 1 м² зеркала раствора. В рассматриваемом примере площадь зеркала электролита составляет 1,6 м². Следовательно, из ванны хромирования испаряется вода со скоростью 6,25 л/ч. Кроме того, из-за обильного выделения водорода на катоде (вследствие низкого выхода хрома по току) в вентиляцию уносится в виде аэрозоля 0,05–0,1 л/ч электролита хромирования. Таким образом, суммарные потери жидкости для рассматриваемого случая хромирования составляет 6,3 л/ч.

Подберём количество ванн периодически непроточной промывки для обеспечения бессточной операции декоративного хромирования.

По величине концентрации Cr^{6+} в технологической ванне ($c_0 = 130$ г/л) и предельной концентрации Cr^{6+} в последней ванне промывки ($c_n = 0,01$ г/л) в приложениях 1–7 находим табличные значения продолжительности непроточного режима работы двух ванн – 62 ч, трёх – 393 ч, четырёх – 1080 ч, пяти – 2098 ч, шести – 3397 ч, семи – 4933 ч и восьми – 6669 ч. В соответствии с формулой 1 найденные значения умножаем на $\frac{1450 \cdot 0,2 \cdot 1}{1000 \cdot 0,3 \cdot 17} = 0,569$ и получаем реальные значения продолжительности непроточного режима работы двух ванн – 35 ч, трёх – 223 ч, четырёх – 614 ч, пяти – 1193 ч, шести – 1932 ч, семи – 2806 ч и восьми – 3794 ч.

Аналогично операции матового и блестящего никелирования расход воды на промывку рассчитываем делением объёма промывной ванны на рассчитанную продолжительность непроточного режима: для двух ванн $1450:35=41,43$ л/ч, для трёх $1450:223=6,50$ л/ч, для четырёх $1450:614=2,36$ л/ч, для пяти $1450:1193=1,22$ л/ч, для шести $1450:1932=0,75$ л/ч, для семи $1450:2806=0,52$ л/ч и для восьми $1450:3794=0,39$ л/ч.

Полученные значения расхода воды на промывку сравниваем со скоростью потери воды из ванны хромирования 6,3 л/ч. Минимально необходимым количеством периодического непроточных ванн промывки является 4 ванны, для которых расход воды 2,36 л/ч меньше скорости потерь воды из ванны хромирования 6,3 л/ч.

По приложению 3 находим концентрацию Cr^{6+} в ваннах промывки: в первой 25,3 г/л, во второй 2,63 г/л, в третьей 0,186 г/л и в четвёртой 0,01 г/л.

При этом реальный расход воды будет больше расчётного, минимально необходимого, чтобы обеспечить компенсацию потерь жидкости из ванны никелирования, то есть необходимо подавать в

Гальванотехника и обработка поверхности

промывные ванны 6,3 л/ч вместо расчётного расхода воды 2,36 л/ч.

Максимально необходимая продолжительность непроточного периода составляет $1450:2,36=614$ часов, минимально необходимая – $1450:6,3=230$ час. При увеличении продолжительности непроточного периода больше максимально необходимой в последней ступени промывки увеличится концентрация отмываемого компонента сверх предельной концентрации и ухудшится качество промывки; при снижении продолжительности непроточного периода меньше минимально необходимой будет образовываться отработанной промывной воды больше, чем испаряется воды из ванны никелирования и появятся сточные воды.

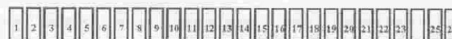
Бессточную операцию хромирования деталей в рассматриваемом случае следует осуществлять таким образом: через 614 часов воду из первой ванны улавливания сливают в сборник для последующей корректировки уровня электролита в ванне хромирования, из второй ванны улавливания воду переливают в первую ванну, из третьей – во вторую, из четвёртой – в третью, в четвёртую ванну наливают дистиллированную воду или конденсат. После этого работа ванн промывки в непроточном режиме повторяется. В последующих циклах (после слива воды из первой ванны в сборник) в первую, вторую и третью ванны заливается уже загрязнённая вода из второй, третьей и четвёртой ванн промывки соответственно, что должно привести к снижению продолжительности непроточного периода. Так, в первую ванну промывки заливается вода с концентрацией Cr^{6+} 2,63 г/л. Расчёты показывают, что концентрация Cr^{6+} 2,63 г/л в первой ванне промывки достигается за 58 ч. То есть продолжительность непроточного периода во втором и последующих циклах должна быть на 58 ч меньше расчётного и составлять $614 - 58 = 556$ ч. Но это значение всё равно больше минимально необходимой продолжительности 230 ч, то есть заполнение ванн частично загрязнённой водой хоть и уменьшает время, в течение которого ванны промывки могут работать без подачи воды, но превышает минимально необходимую продолжительность периодически непроточного периода.

Возможно использовать схему бессточной промывки без установки сборника: по мере уменьшения уровня электролита в ванну хромирования доливают воду из первой ванны промывки, куда столько же воды заливают из второй ванны промывки и т.д. Для рассматриваемого случая необходимо в конце каждой смены примерно 50 л воды ($6,3 \cdot 8 = 50,4$ л) из первой ванны промывки перелить в ванну хромирования, 50 л воды из второй ванны промывки перелить в первую, 50 л воды из тре-

тей ванны промывки перелить во вторую, 50 л воды из четвёртой ванны промывки перелить в третью и 27 л дистиллированной воды залить в четвёртую ванну.

Таким образом, бессточную технологию электроосаждения многослойного покрытия по схеме «матовое никелирование – блестящее меднение – блестящее никелирование – декоративное хромирование» на линии, основанной на механизированной линии МЛГ-315, организуем следующим образом.

После ванны матового никелирования устанавливаем 3 ванны, после ванны блестящего меднения – 5 ванн, после ванны блестящего никелирования – 3 ванны и после декоративного хромирования – 4 ванны промывки, работающие в периодически непроточном режиме. Схема техпроцесса, осуществляемого на такой линии, представлена на рис. 2.



Маршрут деталей Path of parts

Порядок операций (позиций) Sequence of operations: 1–2–3–4–5–6–7–8–9–10–11–12–13–14–15–16–17–18–19–20–21–22–23–24–25–26

Рис. 2. Схема технологического процесса нанесения многослойного декоративного покрытия, осуществляемого на предлагаемой линии: 1 – загрузка-выгрузка, 2 – обезжиривание (на катоде и аноде), 3 – промывка в тёплой воде, 4 – промывка в холодной воде, 5 – активация, 6 – промывка в холодной воде, 7 – никелирование матовое, 8–10 – промывка-улавливание в холодной воде, 11 – меднение блестящее кислое, 12–16 – промывка-улавливание в холодной воде, 17 – никелирование блестящее, 18–20 – промывка-улавливание в холодной воде, 21 – хромирование, 22–25 – промывка-улавливание в холодной воде, 26 – сушка

Fig.2. Flow sheet of suggested multilayer decorative plating line

1. loading/disloading stage; 2. – cleaning (cathode and anode); 3. – rinsing in warm water; 4. – rinsing in cold water; 5. – acid dip; 6. – rinsing in cold water; 7. – dull nickel plating; 8 to 10. – rinsing in cold water; 11. – bright copper plating; 12 to 16. – rinsing in reclaim tanks with cold water; 17. – bright nickel plating; 18 to 20. – rinsing in reclaim tanks with cold water; 21. – chromium plating; 22 to 25. – rinsing in reclaim tanks with cold water; 26. – drying

Гальванотехника и обработка поверхности

На этой линии проводим следующие мероприятия:

- на операции матового никелирования в конце каждой рабочей смены 27 л воды из первой ванны промывки переливаем в ванну никелирования, 27 л воды из второй ванны промывки переливаем в первую, 27 л воды из третьей ванны промывки переливаем во вторую и 27 л дистиллированной воды заливаем в третью ванну;
- на операции блестящего никелирования в конце каждой рабочей смены 50 л воды из первой ванны промывки переливаем в ванну никелирования, 50 л воды из второй ванны промывки переливаем в первую, 50 л воды из третьей ванны промывки переливаем во вторую и 50 л дистиллированной воды заливаем в третью ванну;
- на операции декоративного хромирования в конце каждой рабочей смены 50 л воды из первой ванны промывки переливаем в ванну хромирования, 50 л воды из второй ванны промывки переливаем в первую, 50 л воды из третьей ванны промывки переливаем во вторую, 50 л воды из четвёртой ванны промывки переливаем в третью и 27 л дистиллированной воды заливаем в четвёртую ванну;
- на операции блестящего меднения через каждые 11,2 месяца полученную загрязнённую промывную воду переливаем в ёмкость с ТЭНами и упариваем до получения 363 л концентрата электролита, испаряя при этом 6887 л воды и зат-

рачивая около 5020 кВт·ч электроэнергии. Освободившиеся ванны промывки заполняем дистиллированной водой или конденсатом.

Рассмотренный пример помимо экологического обладает экономическим эффектом. Приведём сравнительный анализ затрат, необходимых для осуществления технологического процесса нанесения многослойного декоративного покрытия на двух линиях.

1) Разница в расходе химикатов для проведения техпроцесса состоит в том, что на линии МЛГ-315 необходимо компенсировать потери компонентов электролитов за счёт уноса поверхностью деталей в сточные воды, поступающие на станцию нейтрализации (табл. 3)

2) Разница в расходе воды состоит в том, что на линии МЛГ-315 после всех технологических операций используются проточные ванны промывки, для работы которых требуется значительное количество воды (табл. 4).

3) Разница в расходе химикатов, необходимом оборудовании и вспомогательной площади для обезвреживания стоков состоит в том, что сточные воды от линии МЛГ-315 подвергаются обезвреживанию путём перевода шестивалентного хрома в трёхвалентный и перевода тяжёлых металлов в малорастворимые гидроксиды с последующим осветлением сточных вод.

Таблица 3

Наименование компонента электролита	Суммарное максимальное содержание в электролитах, г/л	Максимальный часовой унос в промывные воды $\Sigma(q \cdot F \cdot c_0 \cdot a)$, г/ч	Максимальные годовые потери $\Sigma(q \cdot F \cdot c_0 \cdot a \cdot T_0^*)$, кг/год
CuSO ₄ ·5H ₂ O	80	27,2	55,2
H ₂ SO ₄	220	74,8	151,8
RV-B, мл/л	5,5	1,9	3,8
NiSO ₄ ·7H ₂ O	500	170,0	345,1
NiCl ₂ ·6H ₂ O	100	34,0	69,0
H ₃ BO ₃	80	27,2	55,2
Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O	80	27,2	55,2
Сахарин	1,5	0,51	1,04
1,4-Бутиндиол (100 %)	0,7	0,24	0,5
Фталимид	0,09	0,03	0,06
CrO ₃	250	51	103,5
Хромоксан	0,2	0,04	0,08
Итого: ~ 840 кг/год			

* при односменной работе для механизированного оборудования $T_0 = 2030$ ч.

Количество ванн промывки и расход воды на промывку в линии МЛГ-315

Наименование операции	Количество используемых ванн промывки, шт.	Часовой расход воды на промывку, л/ч	Годовой расход воды на промывку, м ³ /год
Никелирование матовое	2 проточных ванны	50	101,5
Блестящее меднение	2 проточных ванны	60	121,8
Блестящее никелирование	2 проточных ванны	60	121,8
Декоративное хромирование	2 непроточных ванны и 2 проточных ванны	50	101,5
Итого: 446,6 м³/год воды			

В линии МЛГ-315 образуются 50 л/ч хром-содержащих стоков с концентрацией 1,02 г/л CrO₃ или 0,530 г/л Cr⁶⁺. При такой концентрации шестивалентного хрома и при pH=1 для перевода Cr⁶⁺ в Cr³⁺ требуется бисульфит натрия в соотношении 4 мг на 1 мг Cr⁶⁺. На станцию нейтрализации с хром-содержащими стоками поступает 51 г/ч CrO₃ или 26,52 г/ч Cr⁶⁺. Следовательно, для его обезвреживания требуется 106 г/ч или **215 кг/год бисульфита натрия**.

В линии МЛГ-315 образуются кислотно-щелочные стоки, уносящие на обезвреживание 170 г/ч NiSO₄·7H₂O и 34 г/л NiCl₂·6H₂O или 43,89 г/ч Ni²⁺, а также 27,2 г/ч CuSO₄·5H₂O или 6,9 г/ч Cu²⁺. Для перевода в гидроксиды указанных количеств ионов никеля и меди, а также 26,52 г/ч трёхвалентных ионов хрома необходимо около 180 г/ч или **365 кг/год извести**.

Для обеспечения очистки сточных вод линии МЛГ-315 от тяжёлых металлов требуются 2 ёмкости объёмом по 1 м³, 2 реактора объёмом 1 м³ и 2 м³, 4 ёмкости по 0,1 м³, 4 насоса дозатора, отстойник объёмом 3 м³, pH-метр, трубопроводы, металлоконструкция, запорная арматура и около 20 м² площадей очистных сооружений.

4) Разница в энергозатратах состоит в том, что для линии с бессточными операциями требуется около 5020 кВт·ч/год электроэнергии для упаривания промывной воды после меднения.

5) Разница в площади гальванического цеха, занимаемой линиями, состоит в том, что линия с бессточными операциями дополнительно содержит в своём составе 8 ванн промывки. При габаритах линии МЛГ-315 22000x2830x4195 мм эти дополнительные ванны занимают примерно 11000x2830

мм или примерно 31 м² площади цеха.

Таким образом, организация бессточных (и безотходных) операций матового никелирования, блестящего меднения, блестящего никелирования и декоративного хромирования позволяют исключить слив и обезвреживание сточных вод, содержащих ионы меди, никеля и хрома, а также исключить потери технологических растворов, обеспечив их 100 %-й возврат в производство. Всё это позволяет сэкономить примерно 840 кг/год химикатов для корректирования технологических растворов, около 590 кг/год химикатов для обезвреживания сточных вод, 450 м³/год воды и около 20 м² площадей очистных сооружений. В тоже время для этого дополнительно потребуется около 31 м² производственной площади цеха и 5020 кВт·ч/год электроэнергии.

Всю эффективность рассмотренного примера создания бессточных операций в гальванической линии МЛГ-315 представить в денежном выражении затруднительно. Однако, уже то, что образуется какая-то экономическая эффективность природоохранного мероприятия, говорит о реальности рассмотренного подхода к созданию безотходных и бессточных операций нанесения гальванических покрытий.

Приблизительно, только с учётом стоимости химикатов, воды, электроэнергии, очистного оборудования (без учёта снижения платежей за загрязнение окружающей природной среды) эффективность данного мероприятия составляет порядка 160,0 тыс. руб. в год плюс стоимость около 20 м² очистных сооружений за минусом стоимости 31 м² цеха.

Теперь, насчёт «истины по середине». Если

Гальванотехника и обработка поверхности

применить какие-либо локальные установки извлечения компонентов технологических растворов из промывной воды непосредственно в ваннах промывки, то можно существенно увеличить время непроточного периода или при том же времени непроточного периода можно уменьшить количество ванн промывки.

Таким образом, разумное сочетание периодически непроточной промывки в нескольких промывных ваннах с недорогими, универсальными и малогабаритными локальными установками выделения компонентов технологических растворов (желательно непосредственно в промывных ваннах) при создании бессточных процессов нанесения покрытий позволит с одной стороны снизить требуемую дополнительную площадь для установки ванны промывки, а с другой стороны сократить

затраты на обработку промывных вод (выделение из них компонентов электролитов и чистой воды).

Литература

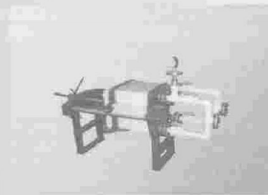
1. Виноградов С.С. Экологически безопасное гальваническое производство. /Под ред. проф. В.Н. Кудрявцева. – Изд. 2-е, перераб. и доп.; «Глобус». М., 2002. – 352 с.
2. Мазур В.А., Виноградов С.С. Гальванотехника и обработка поверхности. – 2005, – 13, № 3, – С.44-47.

ОАО «Импульс», Москва, Россия
Impuls Co, Moscow, Russia

ANSER-GM

Разработка, производство и поставка на Российский рынок
фильтр-прессов рамного типа, патронных фильтров,
микро- и ультрафильтрационных установок:

- ▶ фильтровальные установки и фильтры разработаны по совместным проектам с участием ОАО «НИИхиммаш» (г. Москва) и компании Pall SeitzShank Filtersystem GmbH (Германия);
- ▶ специалисты имеют 40-летний опыт в создании и внедрении фильтровального оборудования для обработки промышленных суспензий, эмульсий, газовых потоков и стоков;
- ▶ осуществляем выбор оптимальных типоразмеров фильтров, фильтрующих перегородок на опытных установках;
- ▶ поставляемые фильтр-прессы изготавливаются во взрывозащищенном, кислотостойком и щелочестойком исполнениях, с ручным, механическим и гидравлическим зажимом рам и плит;
- ▶ рамы и плиты отечественного производства;
- ▶ патронные фильтры обеспечивают обработку суспензий и газовых потоков и имеют эффективную регенерацию фильтрующих элементов;
- ▶ микро и ультрафильтрационные установки обеспечивают глубокую очистку агрессивных и высокотемпературных продуктов в пищевой, медицинской, микробиологической и др. отраслях промышленности;
- ▶ оказываем консультации и проводим испытания по фильтрации образцов суспензии заказчика на опытных установках.



Тел./факс (095) 782-15-01 (многоканальный); www.ansergm.ru; e-mail: corp@ansergm.ru

Продолжительность непроточного режима работы двух ванн промывки

Концентрация отмываемого компонента, г/л в технологической ванне, c_0	в 1-й ванне промывки, c_1	Продолжительность непроточного периода, табл., ч	Расход воды на промывку при смене воды во всех ваннах, л/ч
во второй ванне $c_2=c_n = 0,002$ г/л			
10	0,2	100	20
20	0,3	70	28,6
30	0,3	57	35,1
40	0,4	49	40,8
50	0,4	44	45,5
60	0,5	40	50
70	0,5	37	54,1
80	0,5	34	58,8
90	0,6	32	62,5
100	0,6	31	64,5
110	0,6	28	71,4
120	0,7	28	71,4
130	0,7	27	74,1
140	0,7	26	76,9
150	0,7	25	80
во второй ванне $c_2=c_n = 0,01$ г/л			
10	0,4	226	8,8
20	0,6	159	12,6
30	0,8	130	15,4
40	0,9	112	17,8
50	1,0	100	20
60	1,1	91	21,8
70	1,2	85	23,6
80	1,3	79	25,4
90	1,3	75	26,6
100	1,4	71	28,2
110	1,5	67	29,8
120	1,5	65	30,8
130	1,6	62	32,2
140	1,7	60	33,4
150	1,7	58	34,4
во второй ванне $c_2=c_n = 0,015$ г/л			
10	0,5	278	7,2
20	0,8	195	10,3
30	0,9	159	12,6
40	1,1	137	14,6
50	1,2	122	16,4
60	1,3	112	17,9
70	1,4	103	19,4
80	1,5	96	20,8
90	1,6	91	22,0
100	1,7	86	23,3
110	1,8	82	24,4
120	1,9	78	25,6
130	1,9	75	26,7
140	2,0	73	27,4
150	2,1	70	28,6
во второй ванне $c_2=c_n = 0,02$ г/л			
10	0,6	322	6,2
20	0,9	226	8,8
30	1,1	184	10,8
40	1,3	160	12,6
50	1,4	142	14,0
60	1,5	130	15,4
60	1,5	130	15,4
70	1,7	120	16,6
80	1,8	112	17,8
90	1,9	106	18,8
100	2,0	100	20
110	2,1	96	20,8
120	2,2	92	21,8
130	2,3	88	22,8
140	2,4	85	23,6
150	2,4	82	24,4

**Гальванотехника
и обработка поверхности**

Приложение 2

Продолжительность непроточного режима работы трёх ванн промывки

Концентрация отмываемого вещества, г/л в технологической ванне c_0	в ваннах промывки		Продолжительность, непроточного периода, $\tau_{табл.}$, ч	Расход воды на промывку при смене воды во всех ваннах, л/ч
	в 1-й, c_1	во 2-й, c_2		
в третьей ванне $c_3=c_H=0,002$ г/л				
10	1,0	0,06	545	3,5
20	1,6	0,07	429	7,0
30	2,2	0,08	374	8,0
40	2,6	0,09	339	8,8
50	3,0	0,10	314	9,6
60	3,4	0,10	295	10,2
70	3,8	0,11	280	10,7
80	4,2	0,11	268	11,2
90	4,5	0,12	257	11,7
100	4,8	0,12	248	12,1
110	5,2	0,12	240	12,5
120	5,5	0,13	233	12,9
130	5,8	0,13	227	13,2
140	6,1	0,13	221	13,6
150	6,3	0,14	216	13,9
в третьей ванне $c_3=c_H=0,01$ г/л				
10	1,7	0,16	950	3,3
20	2,8	0,20	746	3,9
30	3,6	0,23	649	4,5
40	4,4	0,26	587	5,1
50	5,2	0,28	544	5,4
60	5,8	0,29	511	6,0
70	6,5	0,31	485	6,3
80	7,1	0,32	463	6,6
90	7,7	0,34	445	6,6
100	8,2	0,35	430	6,9
110	8,8	0,36	416	7,2
120	9,3	0,37	404	7,5
130	9,8	0,38	393	7,5
140	10,3	0,39	383	7,8
150	10,8	0,40	374	8,1
в третьей ванне $c_3=c_H=0,015$ г/л				
10	2,0	0,21	1097	2,7
20	3,2	0,26	860	3,5
30	4,2	0,30	747	4,0
40	5,1	0,34	676	4,4
50	5,9	0,36	626	4,8
60	6,7	0,38	588	5,1
70	7,4	0,41	558	5,4
80	8,1	0,42	533	5,6
90	8,8	0,44	512	5,9
100	9,9	0,46	493	6,1
110	10,0	0,47	478	6,3
120	10,6	0,49	463	6,5
130	11,2	0,50	451	6,7
140	11,8	0,51	440	6,8
150	12,3	0,52	429	7,0
в третьей ванне $c_3=c_H=0,02$ г/л				
10	2,2	0,25	1214	2,4
20	3,5	0,32	951	3,3
30	4,6	0,37	826	3,6
40	5,6	0,41	747	3,9
50	6,5	0,44	692	4,2
60	7,3	0,47	650	4,5
70	8,1	0,49	616	4,8
80	8,9	0,51	589	5,1
90	9,6	0,53	565	5,4
100	10,3	0,55	545	5,4
110	11,0	0,57	528	5,7
120	11,7	0,59	512	6,0
130	12,3	0,60	498	6,0
140	13,0	0,62	486	6,3
150	13,6	0,63	475	6,3

Продолжительность непроточного режима работы четырёх ванн промывки

в технологической ванне c_0	Концентрация отмываемого вещества, г/л в ваннах промывки			Продолжительность непроточного периода, табл., ч	Расход воды на промывку при смене воды во всех ваннах, л/ч
	в 1-й, c_1	во 2-й, c_2	в 3-й, c_3		
в четвертой ванне $c_4=c_H=0,002$ г/л					
10	2,4	0,32	0,029	1389	2,9
20	4,1	0,46	0,035	1157	3,5
30	5,6	0,57	0,039	1041	3,8
40	7,0	0,66	0,042	965	4,1
50	8,3	0,74	0,044	911	4,4
60	9,6	0,81	0,046	869	4,6
70	10,8	0,87	0,048	835	4,8
80	11,9	0,94	0,050	806	5,0
90	13,0	0,99	0,051	782	5,1
100	14,1	1,05	0,053	761	5,3
110	15,2	1,10	0,054	743	5,4
120	16,2	1,15	0,055	726	5,5
130	17,2	1,20	0,056	711	5,6
140	18,2	1,25	0,057	698	5,7
150	19,2	1,29	0,058	685	5,8
в четвертой ванне $c_4=c_H=0,01$ г/л					
10	3,5	0,69	0,095	2141	1,9
20	6,0	1,00	0,115	1774	2,3
30	8,2	1,23	0,127	1591	2,5
40	10,2	1,43	0,137	1474	2,7
50	12,1	1,61	0,146	1389	2,9
60	14,0	1,77	0,153	1324	3,0
70	16,0	1,91	0,159	1271	3,2
80	17,4	2,05	0,164	1227	3,3
90	19,1	1,85	0,170	1190	3,4
100	20,7	2,30	0,174	1157	3,5
110	22,2	2,42	0,179	1129	3,5
120	23,8	2,53	0,183	1103	3,6
130	25,3	2,63	0,186	1080	3,7
140	26,7	2,73	0,190	1059	3,8
150	28,2	2,84	0,194	1041	3,8
в четвертой ванне $c_4=c_H=0,015$ г/л					
10	3,8	0,84	0,128	2393	1,7
20	6,5	1,21	0,154	1980	2,0
30	9,0	1,50	0,172	1774	2,3
40	11,2	1,74	0,185	1641	2,4
50	13,3	1,95	0,196	1547	2,6
60	15,3	2,15	0,206	1474	2,7
70	17,3	2,33	0,215	1415	2,8
80	19,1	2,50	0,222	1366	2,9
90	20,9	2,65	0,229	1324	3,0
100	22,7	2,80	0,235	1287	3,1
110	24,4	2,94	0,241	1255	3,2
120	26,1	3,08	0,247	1227	3,3
130	27,8	3,20	0,252	1201	3,3
140	29,4	3,33	0,257	1178	3,4
150	31,0	3,45	0,261	1157	3,5
в четвертой ванне $c_4=c_H=0,02$ г/л					
10	4,0	0,96	0,158	2592	1,5
20	7,0	1,39	0,191	2141	1,9
30	9,6	1,72	0,212	1917	2,1
40	11,9	2,00	0,229	1774	2,3
50	14,2	2,24	0,243	1671	2,4
60	16,4	2,47	0,255	1591	2,5
70	18,4	2,67	0,265	1527	2,6
80	20,4	2,86	0,275	1474	2,7
90	22,4	3,05	0,284	1429	2,8
100	24,3	3,212	0,291	1389	2,9
110	26,1	3,38	0,299	1355	3,0
120	27,9	3,54	0,305	1324	3,0
130	29,7	3,68	0,312	1296	3,1
140	31,4	3,83	0,318	1271	3,1
150	33,1	3,97	0,323	1248	3,2

**Гальванотехника
и обработка поверхности**

Приложение 4

Продолжительность непроточного режима работы пяти ванн промывки

в технологической ванне c_0	Концентрация отмываемого вещества, г/л в ваннах промывки				Продолжительность непроточного периода, $\tau_{табл.}$, ч	Расход воды на промывку при смене воды во всех ваннах, л/ч
	в 1-й, c_1	во 2-й, c_2	в 3-й, c_3	в 4-й, c_4		
в пятой ванне $c_5=c_H=0,002$ г/л						
10	4,0	1,0	0,16	0,020	2581	1,9
20	7,2	1,5	0,21	0,023	2220	2,3
30	10,0	1,9	0,25	0,025	2034	2,5
40	12,7	2,3	0,28	0,026	1913	2,6
50	15,3	2,6	0,31	0,028	1824	2,7
60	17,8	2,9	0,33	0,029	1754	2,9
70	20,2	3,2	0,36	0,030	1698	2,9
80	22,5	3,5	0,38	0,030	1650	3,0
90	24,8	3,8	0,40	0,031	1610	3,1
100	27,0	4,0	0,41	0,032	1574	3,2
110	29,2	4,3	0,43	0,033	1543	3,2
120	31,4	4,5	0,45	0,033	1515	3,3
130	33,5	4,7	0,46	0,034	1490	3,4
140	35,6	5,0	0,47	0,034	1466	3,4
150	37,6	5,2	0,49	0,035	1445	3,5
в пятой ванне $c_5=c_H=0,01$ г/л						
10	5,2	1,7	0,39	0,069	3695	1,4
20	9,4	2,7	0,53	0,081	3160	1,6
30	13,2	3,4	0,63	0,088	2888	1,7
40	16,7	4,1	0,71	0,094	2710	1,8
50	20,2	4,8	0,78	0,098	2581	1,9
60	23,5	5,3	0,85	0,102	2480	2,0
70	26,7	5,9	0,90	0,106	2398	2,1
80	29,8	6,4	0,96	0,109	2330	2,2
90	32,9	6,9	1,01	0,112	2271	2,2
100	35,9	7,4	1,05	0,114	2220	2,3
110	38,8	7,8	1,09	0,116	2175	2,3
120	41,7	8,3	1,13	0,118	2134	2,4
130	44,5	8,7	1,17	0,121	2098	2,4
140	47,4	9,1	1,21	0,123	2065	2,4
150	50,1	9,5	1,25	0,124	2034	2,5
в пятой ванне $c_5=c_H=0,015$ г/л						
10	5,6	2,0	0,49	0,095	4054	1,2
20	10,0	3,1	0,66	0,111	3461	1,4
30	14,1	4,0	0,79	0,121	3160	1,6
40	17,9	4,8	0,90	0,129	2964	1,7
50	21,6	5,5	0,99	0,135	2822	1,8
60	25,1	6,2	1,07	0,141	2710	1,8
70	28,5	6,8	1,14	0,145	2620	1,9
80	31,9	7,4	1,21	0,150	2545	2,0
90	35,2	8,0	1,27	0,153	2480	2,0
100	38,4	8,6	1,33	0,157	2424	2,1
110	41,6	9,1	1,38	0,160	2374	2,1
120	44,7	9,6	1,43	0,163	2330	2,1
130	47,8	10,1	1,48	0,166	2290	2,2
140	50,8	10,6	1,53	0,169	2253	2,2
150	53,8	11,1	1,58	0,171	2220	2,3
в пятой ванне $c_5=c_H=0,02$ г/л						
10	5,8	2,2	0,58	0,119	4334	1,2
20	10,4	3,4	0,78	0,139	3695	1,4
30	14,7	4,4	0,93	0,152	3371	1,5
40	18,7	5,3	1,06	0,161	3160	1,6
50	22,6	6,1	1,16	0,170	3007	1,7
60	26,3	6,9	1,26	0,176	2888	1,7
70	29,9	7,6	1,34	0,182	2791	1,8
80	33,5	8,3	1,42	0,188	2710	1,8
90	36,9	8,9	1,50	0,192	2641	1,9
100	40,3	9,5	1,57	0,197	2581	1,9
110	43,7	10,1	1,63	0,201	2528	2,0
120	46,9	10,7	1,69	0,205	2480	2,0
130	50,1	11,2	1,75	0,208	2437	2,1
140	53,3	11,8	1,81	0,211	2398	2,1
150	56,5	12,3	1,86	0,215	2363	2,1

Продолжительность непроточного режима работы шести ванн промывки

в технологической ванне c_0	Концентрация отмываемого вещества, г/л в ваннах промывки					Продолжительность непроточного периода, $t_{табл.}$, ч	Расход воды на промывку при смене воды во всех ваннах, л/ч
	в 1-й, c_1	во 2-й, c_2	в 3-й, c_3	в 4-й, c_4	в 5-й, c_5		
в шестой ванне $c_6=c_H=0,002$ г/л							
10	5,6	2,0	0,5	0,10	0,015	4059	1,5
20	10,2	3,2	0,7	0,12	0,017	3566	1,7
30	14,5	4,3	0,9	0,14	0,018	3309	1,8
40	18,6	5,2	1,0	0,16	0,019	3139	1,9
50	22,6	6,1	1,2	0,17	0,020	3013	1,0
60	26,5	7,0	1,3	0,18	0,021	2915	2,1
70	30,3	7,8	1,4	0,19	0,021	2834	2,1
80	34,0	8,5	1,5	0,20	0,022	2767	2,2
90	37,6	9,3	1,6	0,21	0,022	2708	2,2
100	41,2	10,0	1,7	0,22	0,023	2657	2,3
110	44,8	10,7	1,8	0,23	0,023	2612	2,3
120	48,2	11,3	1,9	0,23	0,024	2571	2,3
130	51,7	12,0	1,9	0,24	0,024	2535	2,4
140	55,1	12,6	2,0	0,25	0,024	2501	2,4
150	58,5	13,3	2,1	0,25	0,025	2470	2,4
в шестой ванне $c_6=c_H=0,01$ г/л							
10	6,7	3,0	1,0	0,26	0,056	5533	1,1
20	12,4	5,0	1,5	0,34	0,064	4833	1,2
30	17,7	6,8	1,9	0,40	0,069	4472	1,3
40	22,8	8,3	2,2	0,44	0,072	4234	1,4
50	27,8	9,8	2,5	0,48	0,075	4059	1,5
60	32,6	11,1	2,7	0,51	0,078	3922	1,5
70	37,3	12,4	3,0	0,54	0,080	3811	1,6
80	42,0	13,7	3,2	0,57	0,082	3717	1,6
90	46,5	14,9	3,4	0,59	0,084	3637	1,6
100	51,0	16,0	3,6	0,61	0,085	3566	1,7
110	55,4	17,1	3,8	0,64	0,087	3504	1,7
120	59,8	18,3	3,9	0,66	0,088	3448	1,7
130	64,1	19,3	4,1	0,68	0,090	3397	1,8
140	68,4	20,4	4,3	0,69	0,091	3351	1,8
150	72,6	21,4	4,5	0,71	0,092	3309	1,8
в шестой ванне $c_6=c_H=0,015$ г/л							
10	7,0	3,4	1,2	0,34	0,077	5997	1,0
20	13,0	5,6	1,8	0,44	0,088	5228	1,1
30	18,6	7,6	2,2	0,51	0,095	4833	1,2
40	24,0	9,3	2,6	0,57	0,100	4574	1,3
50	29,2	10,9	3,0	0,62	0,105	4383	1,4
60	34,3	12,5	3,3	0,66	0,108	4234	1,4
70	39,2	14,0	3,6	0,70	0,112	4112	1,5
80	44,1	15,4	3,8	0,73	0,114	4010	1,5
90	48,9	16,7	4,1	0,77	0,117	3922	1,5
100	53,7	18,0	4,3	0,80	0,119	3846	1,6
110	58,3	19,3	4,5	0,82	0,121	3778	1,6
120	62,9	20,5	4,8	0,85	0,123	3717	1,6
130	67,5	21,7	5,0	0,88	0,125	3662	1,6
140	72,0	22,9	5,2	0,90	0,127	3612	1,7
150	76,5	24,1	5,4	0,92	0,128	3566	1,7
в шестой ванне $c_6=c_H=0,02$ г/л							
10	7,2	3,6	1,4	0,40	0,098	6355	0,9
20	13,4	6,1	2,0	0,53	0,112	5533	1,1
30	19,2	8,2	2,5	0,61	0,120	5111	1,2
40	24,8	10,1	3,0	0,68	0,127	4833	1,2
50	30,2	11,9	3,4	0,74	0,132	4630	1,3
60	35,5	13,5	3,7	0,79	0,137	4472	1,3
70	40,6	15,1	4,0	0,84	0,141	4342	1,4
80	45,7	16,7	4,4	0,88	0,145	4234	1,4
90	50,7	18,1	4,6	0,92	0,148	4141	1,4
100	55,6	19,5	4,9	0,96	0,151	4059	1,5
110	60,4	20,9	5,2	0,99	0,153	3987	1,5
120	65,2	22,3	5,4	1,02	0,156	3922	1,5
130	70,0	23,6	5,7	1,05	0,158	3864	1,6
140	74,7	24,9	5,9	1,08	0,160	3811	1,6
150	79,3	26,1	6,1	1,11	0,162	3762	1,6

**Гальванотехника
и обработка поверхности**

Приложение 6

Продолжительность непроточного режима работы семи ванн промывки

в технологической ванне c_0	Концентрация отмываемого вещества, г/л в ваннах промывки						Продолжительность непроточного периода, $t_{табл.}$, ч	Расход воды на промывку при смесе воды во всех ваннах, л/ч
	в 1-й, c_1	во 2-й, c_2	в 3-й, c_3	в 4-й, c_4	в 5-й, c_5	в 6-й, c_6		
в седьмой ванне $c_7=c_н=0,002$ г/л								
10	6,9	3,2	1,1	0,3	0,07	0,012	5773	1,2
20	12,9	5,5	1,7	0,4	0,08	0,014	5149	1,4
30	18,6	7,5	2,2	0,5	0,09	0,015	4820	1,5
40	24,1	9,4	2,7	0,6	0,10	0,015	4601	1,5
50	29,4	11,1	3,0	0,6	0,11	0,016	4438	1,6
60	34,7	12,8	3,4	0,7	0,12	0,016	4311	1,6
70	39,8	14,4	3,7	0,8	0,12	0,017	4206	1,7
80	44,9	16,0	4,1	0,8	0,13	0,017	4117	1,7
90	49,9	17,5	4,4	0,8	0,13	0,018	4041	1,7
100	54,8	18,9	4,7	0,9	0,14	0,018	3974	1,8
110	59,7	20,4	5,0	0,9	0,14	0,018	3914	1,8
120	64,6	21,8	5,2	1,0	0,15	0,018	3861	1,8
130	69,3	23,1	5,5	1,0	0,15	0,019	3812	1,8
140	74,1	24,5	5,7	1,0	0,15	0,019	3768	1,9
150	78,8	25,8	6,0	1,1	0,16	0,019	3727	1,9
в седьмой ванне $c_7=c_н=0,01$ г/л								
10	7,8	4,5	2,0	0,7	0,20	0,047	7599	0,9
20	14,8	7,8	3,1	1,0	0,25	0,053	6739	1,0
30	21,5	10,7	4,0	1,1	0,28	0,057	6290	1,1
40	27,9	13,5	4,8	1,3	0,31	0,060	5993	1,2
50	34,2	16,1	5,5	1,5	0,33	0,062	5773	1,2
60	40,4	18,5	6,2	1,6	0,35	0,064	5601	1,2
70	46,5	20,9	6,7	1,8	0,37	0,065	5460	1,3
80	52,5	23,1	7,5	1,9	0,39	0,067	5341	1,3
90	58,4	25,4	8,0	2,0	0,40	0,068	5239	1,3
100	64,3	27,5	8,6	2,1	0,41	0,069	5149	1,4
110	70,1	29,6	9,1	2,2	0,43	0,070	5069	1,4
120	75,8	31,7	9,6	2,3	0,44	0,071	4998	1,4
130	81,5	33,7	10,1	2,4	0,45	0,072	4933	1,4
140	87,2	35,7	10,6	2,5	0,46	0,073	4874	1,4
150	92,8	37,7	11,1	2,5	0,47	0,074	4820	1,5
в седьмой ванне $c_7=c_н=0,015$ г/л								
10	8,0	4,9	2,3	0,8	0,26	0,066	8164	0,9
20	15,3	8,5	3,6	1,2	0,32	0,075	7227	1,0
30	22,2	11,7	4,6	1,4	0,37	0,080	6739	1,0
40	28,9	14,7	5,6	1,7	0,41	0,084	6417	1,1
50	39,5	17,5	6,4	1,8	0,44	0,087	6179	1,1
60	41,9	20,2	7,2	2,0	0,46	0,090	5993	1,2
70	48,2	22,8	8,0	2,2	0,49	0,092	5840	1,2
80	54,5	25,3	8,7	2,3	0,51	0,094	5712	1,2
90	60,6	27,8	9,3	2,5	0,53	0,096	5601	1,2
100	66,7	30,1	10,0	2,6	0,55	0,097	5504	1,3
110	72,8	32,4	10,6	2,7	0,56	0,099	5418	1,3
120	78,8	34,7	11,2	2,8	0,58	0,100	5341	1,3
130	84,7	36,9	11,8	2,9	0,59	0,101	5271	1,3
140	90,6	39,1	12,3	3,0	0,61	0,103	5208	1,3
150	96,4	41,3	12,9	3,1	0,62	0,104	5149	1,4
в седьмой ванне $c_7=c_н=0,02$ г/л								
10	8,2	5,1	2,5	1,0	0,31	0,084	8597	0,8
20	15,6	9,0	3,9	1,4	0,39	0,095	7599	0,9
30	22,7	12,4	5,1	1,7	0,45	0,102	7081	1,0
40	29,6	15,6	6,2	1,9	0,49	0,107	6739	1,0
50	36,3	18,6	7,1	2,1	0,53	0,111	6487	1,1
60	42,9	21,5	8,0	2,3	0,56	0,114	6290	1,1
70	49,5	24,3	8,8	2,5	0,59	0,117	6129	1,1
80	55,9	26,9	9,6	2,7	0,62	0,120	5993	1,2
90	62,2	29,6	10,4	2,9	0,64	0,122	5876	1,2
100	68,5	32,1	11,1	3,0	0,66	0,124	5773	1,2
110	74,7	34,6	11,8	3,1	0,68	0,126	5683	1,2
120	80,9	37,0	12,4	3,3	0,70	0,128	5601	1,2
130	87,0	39,4	13,1	3,4	0,72	0,129	5527	1,3
140	93,0	41,7	13,7	3,5	0,74	0,131	5460	1,3
150	99,0	44,0	14,3	3,6	0,76	0,132	5398	1,3

Продолжительность непроточного режима работы восьми ванн промывки

в технологической ванне c_0	Концентрация отмываемого вещества, г/л в ваннах промывки							Продолжительность непроточного периода, ч $t_{табл.}$	Расход воды на промывку при смене воды во всех ваннах, л/ч
	в 1-й, c_1	во 2-й, c_2	в 3-й, c_3	в 4-й, c_4	в 5-й, c_5	в 6-й, c_6	в 7-й, c_7		
в восьмой ванне $c_8=c_H=0,002$ г/л									
10	7.8	4.5	2.0	0.7	0.2	0.05	0.011	7685	1.0
20	15.0	8.1	3.5	1.0	0.3	0.06	0.012	6932	1.2
30	21.9	11.3	4.3	1.3	0.3	0.07	0.012	6531	1.2
40	28.6	14.3	5.3	1.5	0.4	0.07	0.013	6264	1.3
50	35.1	17.1	6.2	1.7	0.4	0.08	0.013	6065	1.3
60	41.6	19.8	7.0	1.9	0.4	0.08	0.013	5908	1.4
70	48.0	22.5	7.8	2.1	0.5	0.09	0.014	5779	1.4
80	54.3	25.1	8.5	2.3	0.5	0.09	0.014	5669	1.4
90	60.5	27.6	9.2	2.4	0.5	0.09	0.015	5575	1.4
100	66.7	30.0	9.9	2.6	0.5	0.10	0.015	5492	1.5
110	72.8	32.4	10.6	2.7	0.6	0.10	0.015	5418	1.5
120	78.8	34.8	11.2	2.8	0.6	0.10	0.015	5351	1.5
130	84.9	37.1	11.9	3.0	0.6	0.10	0.015	5291	1.5
140	90.9	39.4	12.5	3.1	0.6	0.11	0.015	5236	1.5
150	96.8	41.7	13.1	3.2	0.6	0.11	0.016	5185	1.5
в восьмой ванне $c_8=c_H=0,01$ г/л									
10	8.6	5.9	3.2	1.4	0.5	0.16	0.042	9851	0.8
20	16.6	10.5	5.2	2.1	0.7	0.19	0.047	8836	0.9
30	24.3	14.8	7.0	2.6	0.8	0.22	0.049	8303	1.0
40	31.8	18.9	8.6	3.1	0.9	0.23	0.052	7947	1.0
50	39.3	22.7	10.0	3.5	1.0	0.25	0.053	7685	1.0
60	46.5	26.4	11.4	3.9	1.1	0.26	0.055	7477	1.1
70	53.8	30.0	12.7	4.3	1.2	0.28	0.056	7308	1.1
80	60.9	33.6	14.0	4.6	1.3	0.28	0.057	7164	1.1
90	69.0	37.0	15.2	4.9	1.3	0.30	0.058	7040	1.1
100	75.0	40.3	16.3	5.2	1.4	0.31	0.059	6932	1.2
110	82.0	43.6	17.4	5.5	1.4	0.31	0.060	6835	1.2
120	88.9	46.9	18.5	5.8	1.5	0.32	0.060	6748	1.2
130	95.7	50.1	19.6	6.1	1.5	0.33	0.061	6669	1.2
140	102.6	53.2	20.6	6.3	1.6	0.34	0.062	6598	1.2
150	109.4	56.3	21.7	6.6	1.6	0.34	0.062	6531	1.2
в восьмой ванне $c_8=c_H=0,015$ г/л									
10	8.8	6.2	3.5	1.6	0.6	0.21	0.059	10513	0.8
20	17.0	11.2	5.8	2.4	0.9	0.25	0.066	9413	0.8
30	24.9	15.8	7.8	3.1	1.0	0.29	0.070	8836	0.9
40	32.6	20.2	9.6	3.7	1.2	0.31	0.073	8453	0.9
50	40.2	24.3	11.3	4.2	1.3	0.33	0.075	8170	1.0
60	47.8	28.3	12.8	4.6	1.4	0.35	0.077	7947	1.0
70	55.2	32.2	14.3	5.1	1.5	0.37	0.079	7765	1.0
80	62.5	36.0	15.7	5.5	1.6	0.38	0.081	7610	1.1
90	69.8	39.7	17.1	5.9	1.7	0.40	0.082	7477	1.1
100	77.1	43.3	18.4	6.2	1.7	0.41	0.083	7361	1.1
110	84.2	46.8	19.7	6.6	1.8	0.42	0.084	7257	1.1
120	91.4	50.3	20.9	6.9	1.9	0.43	0.086	7164	1.1
130	98.4	53.8	22.2	7.2	1.9	0.44	0.087	7080	1.1
140	105.5	57.2	23.3	7.5	2.0	0.45	0.087	7002	1.1
150	112.5	60.5	24.5	7.8	2.1	0.46	0.088	6932	1.2
в восьмой ванне $c_8=c_H=0,02$ г/л									
10	8.9	6.5	3.8	1.8	0.7	0.25	0.075	11017	0.7
20	17.2	11.7	6.3	2.8	1.0	0.31	0.084	9851	0.8
30	25.3	16.5	8.5	3.5	1.2	0.35	0.089	9241	0.9
40	33.2	21.1	10.4	4.1	1.4	0.38	0.093	8836	0.9
50	40.9	25.5	12.2	4.7	1.5	0.41	0.096	8538	0.9
60	48.6	29.7	13.9	5.2	1.6	0.43	0.099	8303	1.0
70	56.2	33.7	15.6	5.7	1.7	0.45	0.101	8110	1.0
80	63.7	37.7	17.1	6.2	1.8	0.47	0.103	7947	1.0
90	71.1	41.6	18.6	6.6	1.9	0.49	0.105	7807	1.0
100	78.5	45.4	20.1	7.0	2.0	0.50	0.107	7685	1.0
110	85.8	49.2	21.4	7.4	2.1	0.51	0.108	7575	1.1
120	93.1	52.9	22.8	7.8	2.2	0.53	0.109	7477	1.1
130	100.3	56.5	24.1	8.2	2.3	0.54	0.111	7389	1.1
140	107.5	60.1	25.4	8.5	2.4	0.55	0.112	7308	1.1
150	114.7	63.6	26.7	8.9	2.4	0.56	0.113	7233	1.1

Ответы на вопросы читателей
Answers to Readers Questions

Вопрос: Какие особенности поведения анодов в различных электролитах цинкования? Насколько важен анодный процесс для получения качественных цинковых покрытий?

Ответ: Для получения качественных цинковых покрытий необходимо соблюдение всех рекомендаций, указанных в технологических инструкциях и регламентах предприятия - от входного контроля деталей, поступающих на гальваническую обработку, до складирования готовой продукции. Естественно, что несоблюдение требований к проведению анодного процесса, который является неотъемлемой частью всей технологии, может оказать решающее влияние на качество получаемых покрытий. Как и в других гальванических технологиях, анодные процессы при цинковании деталей из различных типов электролитов имеют свои особенности, которые следует учитывать при проектировании основного технологического и вспомогательного оборудования, а также при эксплуатации электролитов.

Рассмотрим некоторые особенности анодных процессов трех наиболее распространенных в промышленности типов электролитов цинкования - цианидного, щелочного цинкатного и слабокислого, типичные составы которых приведены в табл.1. В общем случае основные требования к работе растворимых анодов, можно сформулировать следующим образом. Аноды должны:

- работать в устойчивом растворимом состоянии без образования на поверхности солевых и других пассивирующих пленок;

- обеспечивать в период эксплуатации и простоя электролита концентрацию в нем ионов металла в оптимальном интервале;

- равномерно растворяться по поверхности, сводя к минимуму выкрашивание (шламование) металла;

- за счет геометрических размеров, конфигурации и расположения относительно покрываемых деталей способствовать наиболее равномерному по толщине распределению осаждаемого металла на поверхности деталей.

Для поддержания постоянной концентрации ионов цинка в электролите необходимо, чтобы скорость поступления в электролит ионов металла за счет растворения анодов компенсировала скорость его расхода на осаждение покрытия и на унос электролита с деталями и на технологической оснастке (подвесках, барабанах, колоколах).

Особенность эксплуатации цинковых анодов связана с низкой термодинамической устойчивостью металлического цинка в коррозионно-активных средах, к которым относятся все электролиты цинкования. Вследствие этого цинк растворяется (корродирует) при погружении в электролит даже в отсутствие анодного тока. Поскольку этот процесс протекает самопроизвольно, уменьшить его скорость в условиях действующего производства практически невозможно. Скорость саморастворения цинка не зависит от величины анодной плотности тока, но зависит от pH, температуры электролита, а также от природы и концентрации веществ, входящих в состав раствора. Это свойство металлического цинка приводит к постепенному

Составы некоторых типичных электролитов цинкования
Composition of some typical zinc plating solutions

Таблица 1

Компонент, г/л (Component, g/l)	Электролит №1 Solution №1	Электролит №2 Solution №2	Электролит №3 Solution №3
Цинк хлористый ZnCl ₂	-	-	60-100
Аммоний хлористый NH ₄ Cl	-	-	200-220
Борная кислота H ₃ BO ₃	-	-	10-20
Оксид цинка ZnO	25-30	10-12	-
Едкий натр NaOH	60-90	100-120	-
Цианистый натрий (общ.) NaCN	30-50	-	-
Температура, °С	18-30	18-30	18-30
pH	-	-	4,5-5,5
Катодная плотность тока, А/дм ² (A/dm ²)	0,5-3,5	0,5-3	0,5-1,5

Гальванотехника и обработка поверхности

накоплению ионов цинка в растворе, что является нежелательным.

Скорость электрохимического (под воздействием тока) растворения зависит от анодной плотности тока, pH, температуры и состава электролита. Очевидно, что чем ближе величины катодного ($ВТ_{\text{к}}$) и анодного ($ВТ_{\text{а}}$) выходов по току, тем легче обеспечивать поддержание необходимой концентрации ионов цинка в электролите.

Наиболее простыми, с этой точки зрения, в эксплуатации являются слабокислые электролиты цинкования на основе хлористых солей калия или аммония, в которых применяются только растворимые цинковые аноды. В этих электролитах $ВТ_{\text{а}}$ практически равен 100%, в то время как $ВТ_{\text{к}}$ составляет 92–95%. Баланс по концентрации ионов металла достигается за счет уноса электролита и последующего добавления в электролит воды. На производстве не представляет больших трудностей определение необходимого соотношения катодной и анодной поверхностей для стабильной работы электролита. В этом случае электролиты в процессе эксплуатации в основном не корректируются солями цинка. Величина pH электролитов близка к нейтральной (4,5–6,0) и, несмотря на высокую концентрацию коррозионно-активных ионов хлора, скорость саморастворения цинковых анодов весьма низка.

В щелочных цианидных электролитах $ВТ_{\text{а}}$ близок к 100%. При этом $ВТ_{\text{к}}$ в рабочем интервале плотностей тока составляет 60–80%. В этих электролитах также происходит саморастворение цинковых анодов, хотя и не с такой высокой скоростью, которая должна была бы соответствовать высокой щелочности (pH > 13) раствора. Во многих случаях поддержание оптимальной концентрации цинка достигается за счет уноса электролита с деталями (при большой производственной программе). Тем не менее, при эксплуатации цианидных электролитов следует тщательно контролировать концентрацию ионов цинка и обязательно вынимать аноды во время даже кратковременного простоя ванны. Прежде всего, это относится к электролитам с низкой концентрацией ионов цинка.

Наиболее заметная разница в скоростях расхода и поступления ионов цинка наблюдается в бесцианидных щелочных цинкатных электролитах. Если цинковые аноды работают в устойчивом растворимом состоянии, то $ВТ_{\text{а}}$ практически равен 100%. Кроме того, в растворах, содержащих высокую концентрацию свободной щелочи, происходит интенсивное саморастворение цинка (анодов). Учитывая, что $ВТ_{\text{к}}$, как правило, составляет 50–70%, очевидно, что удерживать концентрацию ионов цинка в сравнительно узком диапазоне (например, 6–10 г/л) без применения специальных технических решений

очень трудно. Поэтому, в процессе эксплуатации цинкатных электролитов в них постоянно повышается концентрация цинка. Следует отметить, что иногда в автоматических линиях с высокой производительностью при обработке сложнопрофилированных деталей на подвесках или мелких деталей насыпью в барабанах, достигается стабилизация содержания цинка за счет большого уноса раствора и последующего добавления в ванну воды.

Перечисленные выше особенности анодного поведения цинковых анодов в различных электролитах цинкования определяют специфику организации и контроля анодного процесса, а также вероятные проблемы, возникающие при эксплуатации.

Одной из наиболее часто встречающихся проблем при работе с *растворимыми* анодами является солевая пассивация их поверхности. При растворении анода концентрация ионов металла в слое электролита непосредственно у поверхности анода практически всегда выше, чем в объеме электролита. Образующиеся ионы цинка (в общем случае $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e$) должны отводиться (диффундировать) от поверхности электролита вглубь раствора. Если по какой-либо причине в процессе электролиза реализуется завышенная анодная плотность тока, скорость образования ионов цинка может быть значительно выше скорости их диффузии от анода вглубь раствора. В этом случае в прианодном слое раствора происходит повышение концентрации ионов металла и через некоторое время достигается предельная растворимость солей цинка. Некоторая часть образующихся мелкодисперсных твердых частиц соединений (солей) цинка адсорбируется на поверхности анода. В результате через некоторое время на поверхности анода образуется плотная солевая пленка, которая затрудняет ионизацию цинка, т.е. активная в начале электролиза поверхность цинкового анода переходит в пассивное (нерастворимое) состояние.

Для слабокислых электролитов такое явление встречается сравнительно редко. Это связано с тем, что растворимость хлористых или сернокислых солей цинка очень высока. Кроме того, в этих электролитах цинк, как правило, находится в виде простых (гидратированных) ионов, подвижность которых, а, следовательно, и скорость диффузии (отвода) от поверхности анода высока.

В щелочных цианидных и цинкатных электролитах возможность образования солевых пассивных пленок значительно выше. Во-первых, это связано с тем, что образующиеся ионы цинка, сначала образуют растворимый устойчивый комплекс, например $Zn(CN)_4^{2-}$ или $Zn(OH)_4^{2-}$ и только затем, отводясь вглубь раствора. Во-вторых, растворимость комплексных солей цинка типа

Гальванотехника и обработка поверхности

$\text{Na}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$ или $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{OH})_4$ значительно ниже, чем простых солей. Кроме того, подвижность больших по размеру комплексных анионов также мала. Все это и обуславливает высокую вероятность образования нерастворимых солевых пленок на поверхности цинковых анодов в этих электролитах.

Растворимость комплексных солей металла зависит не только от концентраций иона металла и комплексообразующего реагента (лиганда), но и от соотношения их концентраций в растворе. Другими словами, комплексные соли могут существовать в растворимом состоянии только при наличии определенного избытка комплексообразующего реагента.

В цианидных электролитах нормальная работа цинковых анодов зависит от концентрации OH^- и в несколько меньшей степени от концентрации CN^- . Поэтому, при недостаточной концентрации этих комплексообразующих компонентов на поверхности цинкового анода быстро образуется плотная солевая пленка, состоящая, в основном, из нерастворимых гидроксидных соединений цинка.

В щелочных цинкатных электролитах для нормального протекания как катодного, так и анодного процессов, соотношение концентрации ZnO/NaOH рекомендуется поддерживать в интервале от 1:3 до 1:12 (оптимально 1:10). При недостаточной концентрации щелочи часть образующихся ионов цинка в прианодном слое электролита образует нерастворимые формы гидроксидных соединений, которые образуют на поверхности анода плотную пассивную пленку.

Таким образом, в комплексных щелочных электролитах цинкования необходимо тщательно поддерживать не только определенную концентрацию каждого компонента, но и их соотношение в растворе. Например, если концентрация NaOH в цинкатном электролите находится в оптимальном интервале, а концентрация ионов цинка в процессе эксплуатации возросла, то изменилось соотношение их концентраций. В результате в прианодном слое электролита начинает не хватать ионов OH^- для растворения образующегося цинкатного комплекса, и поверхность анода постепенно покрывается пассивной пленкой.

Причиной образования солевых пассивационных пленок на цинковых анодах может также являться слишком высокая анодная плотность тока. В этом случае скорость образования ионов цинка может быть настолько высока, что, несмотря на оптимальные концентрации комплексообразующих веществ и металла в объеме щелочных электролитов или высокую растворимость солей в слабых кислотных электролитах, в прианодном слое электролита будут образовываться нерастворимые соединения, пассивирующие поверхность анода.

Другой причиной солевой пассивации цинковых анодов является накопление карбонатов в щелочных электролитах, поступающих из воздуха. При концентрации карбонатов 60-80 г/л (которые, кстати, при такой концентрации ухудшают качество цинковых покрытий) возможна кристаллизация карбонатных соединений натрия и цинка различного состава на поверхности анода.

Необходимо отметить, что солевая пассивация даже небольшой части поверхности анодов весьма опасна для нормального проведения технологического процесса и получения качественных цинковых покрытий. В этом случае происходит уменьшение активной поверхности (на которой происходит нормальное растворение металла). Поскольку сила тока на ванне в процессе эксплуатации не изменяется, уменьшение активной поверхности анода приводит к увеличению анодной плотности тока. Скорость растворения металла начинает превышать скорость отвода ионов вглубь раствора, и создаются дополнительные условия для образования нерастворимых соединений металла и пассивации поверхности.

Пассивация растворимых анодов приводит не только к уменьшению скорости поступления ионов цинка в электролит и нарушению его оптимальной концентрации. Поскольку солевая пленка не является проводником, на ваннах (особенно барабанного и колокольного типов), начинает возрастать напряжение. При этом из-за высокого сопротивления часть электроэнергии расходуется на образование тепловой энергии и электролиты начинают разогреваться. Повышение температуры большинства электролитов цинкования более 30-35 °C приводит к ухудшению качества (блеска) покрытий и снижению рассеивающей способности электролитов по металлу.

Другой проблемой является то, что образующиеся мелкодисперсные нерастворимые соединения не только адсорбируются на поверхности анода, но и находясь в объеме электролита, могут включаться в состав цинкового покрытия на деталях. Мелкодисперсные частицы очень долго не осаждаются на дно. При этом ухудшаются не только декоративные, но и основные функциональные свойства цинковых покрытий – защита стали от коррозии. В частности на поверхности неметаллических включений не образуется пассивная пленка в хроматных или фосфатных растворах, увеличивается ее пористость, снижается коррозионная стойкость и защитный эффект.

Завышенная анодная плотность тока приводит не только к солевой пассивации анодов. Известно, что анодное растворение металлов происходит неравномерно по поверхности. Наиболее ин-

Гальванотехника и обработка поверхности

тенсивно растворение происходит по границам зерен металла. На равномерность растворения оказывают влияние также химический состав анодов (примеси других металлов), микрогеометрия (шероховатость) поверхности анода и другие факторы. Неравномерная скорость растворения приводит к тому, что отдельные небольшого размера кусочки металла, не успев раствориться, выпадают из структуры металла. Это называется выкрашиванием или шламлением анодов. Крупные частицы достаточно быстро оседают на дно ванны, а очень мелкие могут длительное время находиться во взвешенном состоянии в растворе и включаться в состав катодного покрытия. Часто это проявляется в том, что поверхность цинкового покрытия становится шероховатой, хотя и блестящей. Выкрашивание анодов приводит к увеличению непроизводительных потерь цветного металла.

Для предотвращения попадания твердых частиц в электролит можно применять анодные чехлы из химически стойкой (желательно полипропиленовой) ткани. Естественно, что через некоторое время чехлы забиваются шламом и их необходимо периодически чистить или менять. В противном случае будет повышаться электрическое сопротивление и возрастать напряжение на гальванической ванне. В этой связи следует подчеркнуть необходимость применения фильтрующих установок, которые постоянно или периодически очищают электролиты от неизбежно накапливающихся механических примесей. Кроме того, при непрерывной фильтрации (2-3 объема в час) происходит перемешивание электролита. Перемешивание, благоприятно влияя на катодный процесс, способствует также ускорению отвода образующихся ионов цинка от поверхности анодов, снижая вероятность образования нерастворимых соединений.

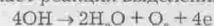
Важным технологическим показателем является соотношение катодной и анодной поверхностей в гальванической ванне. В случае применения только растворимых анодов, их рабочая поверхность определяется, прежде всего, допустимой величиной анодной плотности тока, при которой цинк работает в устойчивом растворимом состоянии. Рассчитывая требуемую силу тока для осаждения качественных цинковых покрытий, следует иметь в виду, что сторона анодной пластины, обращенной к стенке ванны, работает как растворимый анод не более, чем на 30% от этой поверхности.

Как правило, для всех электролитов цинкования рекомендуется соотношение между обрабатываемой поверхностью и поверхностью растворимых анодов (Sk:Sa) в диапазоне от 1:1 до 1:1,5.

В тоже время, наиболее стабильная работа цинковых анодов в слабокислых и щелочных элек-

тролитах соответствует 1-1,5 А/дм². Если расчетная величина поверхности анодов большая и их нельзя разместить в гальванической ванне, применяются насыпные аноды в виде нарубленных по форме кубиков цинковых пластинок или, что предпочтительнее – в виде шариков. Они насыпаются в гофрированные корзинки из титана и размещаются на анодных штангах. Размеры и количество титановых корзин определяются геометрическими размерами ванны, типом и размером гальванического оборудования (подвески, барабаны и др.), конфигурацией деталей. Насыпные аноды часто применяют в ваннах барабанного и колокольного типов, в которых площадь обрабатываемой поверхности деталей большая.

Особый случай организации анодного процесса имеет место для щелочных цинкатных электролитов. Поскольку в этих электролитах трудно обеспечить постоянную концентрацию цинка в процессе эксплуатации электролитов, для поддержания баланса необходимо применять или только нерастворимые аноды, или заменять часть цинковых анодов на нерастворимые. Наиболее приемлемым материалом для этих целей является низкоуглеродистая сталь (например, Ст3) или никель. Иногда на стальные пластины гальваническим способом наносят никелевое покрытие толщиной 15-20 мкм. Это связано с тем, что углеродистая сталь и никель хорошо пассивируются в щелочных средах и не растворяются даже при использовании их в качестве анода. Не рекомендуется применение высоколегированных хромо-никелевых сталей, так как в процессе эксплуатации происходит растворение хрома и загрязнение электролита. Очистка от ионов Cr(VI) электролитов цинкования очень затруднена. При электролизе на нерастворимых анодах протекает реакция выделения кислорода:



Нерастворимые аноды в щелочных электролитах цинкования могут применяться в различных вариантах. Возможно применение только нерастворимых анодов. В этом случае необходимо очень часто производить корректировку электролита по цинку. Для корректировки, как правило, отбирают некоторый объем электролита и растворяют в нем расчетное количество окиси цинка (ZnO). Можно, если позволяет расход других компонентов, растворять ZnO в растворе NaOH в отдельной емкости и, затем, вводить в электролит. Однако эти способы не всегда удобны, так как требуют точного расчета количества ZnO, которое может быть растворено в электролите без образования нерастворимых соединений.

Часто порошок оксида цинка засыпается непосредственно в ванну цинкования. Следует иметь

ввиду, что при таком способе корректировки, часть порошка не растворяется и присутствует в электролите в виде взвешенных частиц. После таких корректировок требуется фильтрация раствора, но даже и в этом случае качество покрытий, как правило, ухудшается, а электролит необходимо прорабатывать под током для восстановления его свойств.

Достаточно распространенным вариантом использования нерастворимых анодов являются их периодическое заведывание (вместо растворимых анодов). По прошествии некоторого времени, при понижении концентрации ионов цинка до необходимого значения, производится обратная замена. Возможно и одновременное использование растворимых и нерастворимых анодов. Соотношение поверхности катода и анодов остается от 1:1 до 1:1,5. Отношение площади поверхности растворимых и нерастворимых анодов подбирается для каждого производства в зависимости от условий эксплуатации электролитов и на основании данных систематического химического анализа, определяющего скорость поступления и расхода цинка в электролите.

В цианидных электролитах цинкования применять нерастворимые аноды рекомендуется только в случаях крайней необходимости, когда другие меры не позволяют предотвратить накопление цинка в электролите. Это связано с тем, что на нерастворимых анодах происходит разрушение (окисление) одного из главных компонентов электролита - цианид-иона. Поэтому, при работе с нерастворимыми анодами следует чаще контролировать и корректировать содержание NaCN в электролите. Применение нерастворимых анодов целесообразно при селективной очистке электролитов от металлов-примесей проработкой на низких плотностях тока.

При электроосаждении цинка из щелочного цинкатного электролита на нерастворимых анодах происходит интенсивное выделение газообразного кислорода. Учитывая, что на катоде выделяется водород ($\eta_{\text{Zn}} \sim 60-80\%$), в рабочей зоне гальванической ванны над раствором образуется большое количество аэрозолей, содержащих высокую концентрацию щелочи. В этом случае для обеспечения нормальных условий труда необходимо увеличить скорость отсасывания воздуха через бортовую вентиляцию. Необходимо также проверить соответствие производительности фильтрующих элементов, очищающих кислотно-щелочные воздушные выбросы, увеличившемуся выносу загрязнителей в атмосферу.

В настоящее время для щелочных цинкатных электролитов часто предлагают применять только нерастворимые аноды, а для корректировки по цинку использовать специальные установки

- генераторы цинка, находящиеся вне ванны цинкования.

Харламов В.И.

Questions and Answers

Question: *Are there any differences in the operation of anodes in various zinc plating solutions and what is the importance of the anodic processes for the obtaining of good zinc coatings?*

Answer: There are three major types of zinc plating baths: cyanide, alkaline zincate and weak-acid one. Major feature of the behaviour of anodes is their dissolution (corrosion) even in the absence of current. The rate of spontaneous dissolution does not depend on anode current density but depend on solution pH, temperature and the composition. Therefore, it is impossible to suppress this process. Anodes surfaces area is determined by the operating range of current density and for the majority of zinc plating solutions cathode-to-anode ration between 1:1 and 1:1,5 is recommended. Anode current density should not exceed 1,5 A/dm². Too high anode c.d. leads to a non-uniform dissolution and to losses of anodic metal. Zinc anodes sometimes are passivated by salts due to their limited solubility. Salt film formed on metal surface retards ionization of the metal and makes its passive. Weak acid solution are usually more stable in this respect and due to nearly equal anodic and cathodic efficiencies no replenishment by zinc salts is necessary. Unlike this zincate and cyanide solutions are characterized by much lower cathode C.E.: 50 to 70%, while anodes are dissolved by both electrochemical (100% C.E.) plus chemical mechanisms. This difference between cathodic and anodic efficiencies are more pronounced in zincate solutions. Therefore, sometimes insoluble anodes are used in a combination with so called "zinc generators". It should be noted that cyanide ions can undergo destruction (oxidation) on insoluble anodes. A combination of soluble (zinc) and insoluble anodes is quite popular or periodic replacement of zinc anodes by insoluble ones.

V.I. Kharlamov

**ПРОФЕССОРУ ФЛЕРОВУ ВАЛЕРИЮ НИКОЛАЕВИЧУ
80 ЛЕТ**



16 декабря 2005 года исполняется 80 лет со дня рождения доктора технических наук, профессора, Заслуженного деятеля науки и техники РСФСР ФЛЕРОВА ВАЛЕРИЯ НИКОЛАЕВИЧА.

Жизненный путь Валерия Николаевича это трудный, но достойный путь гражданина и патриота своего Отечества.

В 1942 году он окончил Буйскую среднюю школу (Костромская область), а в январе 1943 года был призван в ряды Советской армии, приняв участие в одном из самых кровопролитных сражений Великой Отечественной войны Курской битве. Был тяжело ранен, провел в госпиталях 9 месяцев, перенес 5 операций. В 1944 году поступил в Ивановский химико-технологический институт, учился с первого курса на отлично, получал со второго курса Сталинскую стипендию.

После окончания института ему предлагали поступать в аспирантуру, но он поехал работать в глубинку - г. Верхний Уфалей, Челябинской области, где проработал до конца 1952 года. Этот период своей деятельности он считает основой своей последующей работы над кандидатской диссертацией.

С 1952 года Валерий Николаевич связал свою судьбу с Горьковским политехническим институтом. Аспирант, ассистент, доцент, профессор. В 1956 году В.Н.Флёров защитил кандидатскую, а в 1965 г. докторскую диссертации в области химических источников тока. С 1965 г. по 1993 г. заведующий кафедрой "Технология электрохимических производств".

Многогранны научные интересы Валерия

Николаевича: химические источники тока, гальванотехника, функциональная гальванотехника, электрохимическое полирование, защита от коррозии и др. Им подготовлено 51 кандидат и 5 докторов наук, несколько тысяч инженеров электрохимиков. Валерий Николаевич является автором около 400 научных работ, 40 авторских свидетельств на изобретения. Его монография «Достижения в области химических источников тока» (в соавторстве с В.С.Вагоцким) переиздана за рубежом. «Сборник задач по прикладной электрохимии» (издательство Высшая школа") выдержал несколько изданий и рекомендован Министерством высшего образования в качестве учебника для высших учебных заведений. Всего им издано в центральных и региональных изданиях 7 монографий.

Кафедра, возглавляемая Валерием Николаевичем, имела прочные связи и внедряла свои разработки на всех ведущих предприятиях НИИ радиоэлектронной, электротехнической, машиностроительной, судостроительной, оборонной и других отраслей промышленности всего Советского Союза (НИИТОП, ГНИПИ, «Салют», «ГАЗ», «Орбита» и др. г. Нижний Новгород, ВНИИТ г. Москва, «Светлана» г. Ленинград НИИХИТ г. Саратов, предприятия Минска, Киева, Рязани, Новосибирска, Йошкар-Олы, Полтавы и др.).

Ратный труд Валерия Николаевича отмечен орденом Отечественной войны 1 степени и многими медалями. За успехи в научной и педагогической деятельности Валерию Николаевичу Флёрову присвоено почетное звание «Заслуженный деятель науки и техники РСФСР», он награжден орденом Трудового Красного Знамени.

**Коллектив кафедры ТЭП Нижегородского
государственного технического университета.**

г. Нижний Новгород, Россия

Professor Valery N.Flerov 80th Birth Day

December 16th Prof. Valery N.Flerov celebrates his 80. His life is full of hard work and great achievements. Immediately after the graduation from high school in 1942, he started his fight against Hitler's army and took part in one of the greatest battles of the 2nd World War near Kursk. He got there severe injury and spent 9 months in

Гальванотехника и обработка поверхности

hospitals, undergoing 5 serious surgery operations. After the recovery in 1944 he was enrolled in Ivanov Institute of Chemical Technology, where he was one of the best students which have been granted special scholarship. After the graduation he was working for several years in industry and in 1952 joined teaching staff at Gorki Polytechnic Institute. He presented his thesis for the degree of a candidate of science in 1956 and for Dr.Sci degree — in 1965. His research was concerned with electrochemical batteries. Since 1965 he is a Head of the Dept. of Electrochemical Engineering and is doing research in various fields: electroplating, cells and batteries, electropolishing,

corrosion control. Hundreds of engineers have been trained with his participation as well as 5 doctors and 51 candidates of science. He has published a number of monographies, text books and over 400 papers, being also the author of 40 patents. Under his leadership the Department has established close relations and cooperation with many industrial companies in former Soviet Union and now in Russia. Prof. V.Flerov has several State Awards.

*Colleagues at the Dept. of Electrochemistry
Engineering, State Technical University, . N.Novgorod,
Russia*



НПК «Регенератор»

*предлагает бессточную систему малоотходной технологии (МОТ)
с замкнутым циклом использования промывных вод гальванических процессов
покрытий, основанную на использовании установки локальной очистки стоков
(УЛОС) с уникальным минерально-углеродным сорбентом (МУС)*

МУС – твердые сферические гранулы черного цвета, приготовленные по определенной технологии, не токсичные. Имеется токсикологический паспорт и сертификат. МУС легко регенерируется с восстановлением первоначальных свойств, работает до полного физического износа, обладает бифункциональными свойствами (катионита и анионита), сорбирует: хром, медь, никель, цинк, свинец, ртуть, олово, висмут, кадмий, циан, серебро, золото, радионуклиды. МУС работает только на деминерализованной или дистиллированной воде, экономичнее ионообменных смол.

Для процессов хромирования УЛОС работает без появления в стоках ионов хрома не менее 1 года, а затем необходимо провести регенерацию МУС в течение 16 часов. Регенерация МУС проводится по такой же технологии, как регенерация ионообменных смол. После регенерации УЛОС вновь работает не менее года и так далее: работа—регенерация—работа свыше 17 лет. Для свинца, олова, висмута непрерывный цикл до регенерации сорбента составляет 8 месяцев; для циана — 6; для меди — 5; для кадмия — 3; для никеля — 2; для цинка — не менее 1 месяца.

УЛОС из трех фильтров емкостью 150 л, высотой около 1,8 м занимает площадь 0,3 м² и монтируется в непосредственной близости от гальванической линии.

Мы гарантируем проектирование, изготовление, доставку, монтаж и ввод УЛОС в эксплуатацию в течение 3-х месяцев с момента перечисления денежных средств на Р/сч НПК «Регенератор».

Стоимость системы УЛОС из трех фильтров — 17,3 тыс. у.е. с авторским и гарантийным надзором за работой системы в течение года.

Затраты на разработку и внедрение системы УЛОС НПК «Регенератор» окупаются за 1–2 года. При этом полностью прекращается сброс стоков в городскую канализацию, а потребление воды питьевого качества на нужды процессов гальванопокрытий сокращается на 98%.

Аналогичные системы лучших мировых фирм стоят в 3 раза дороже, а межрегенерационный цикл составляет не более 0,5 месяца при гарантии срока работы всей системы не более 5 лет.

УЛОС НПК «Регенератор» внедрена на предприятиях: Москвы, Белгород-Днестровска, Одессы, Тихвина, Львова, Караганды, Аткарска, Туапсе, Истры, Новокузнецка, Орла, Босковице (Чехия).

ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА МОТ ГАЛЬВАНОПОКРЫТИЙ



Разработчик системы МОТ, к.т.н., с.н.с. Б.Н.Нечаев
Тел. (095) 185-86-77, факс/тел. (095) 777-59-92, 706-44-28

Рефераты

Abstracts

Referate

Электроосаждение металлов и сплавов

Не содержащие свинец покрытия для подшипников. *Bleifreie Schichten fuer Lageranwendungen.* // *Galvanotechnik.* – 2005. – 96, No6. – 1335.

Проведено сравнение по износостойкости и стоимости различных систем покрытий для подшипников (например, в кривошипно-шатунных механизмах в автомобилях), не содержащих свинца. Наивысшую износостойкость демонстрируют слои сплава AlSn20, нанесенные путем напыления, но они очень дороги. Высокую износостойкость демонстрируют также следующие системы гальванических покрытий: толстый Ni-подслой (4–6 мкм), а затем сплав SnCu6, а также система Ni/Ni-Sn/SnCu6. При воздействии температуры (150°) в обеих системах покрытий за счет диффузии все время растет Ni-Sn-слой, который очень износостойкий. Изучается также возможность использования Bi-покрытий, в которые включаются твердые смазывающие частицы.

Композиционные покрытия – механизмы и возможности их технического использования. *Dispersionsschichten – Mechanismen und Moeglichkeiten technischer Nutzung.* // *Galvanotechnik.* – 2005. – 96, No6. – 1328.

Изучалась структура, износо- и коррозионная стойкость следующих композиционных покрытий: Au-Al₂O₃, Au-алмаз, Ag-Al₂O₃, Ag-алмаз, Zn-SiO₂. Показано, что дисперсная фаза во всех покрытиях на основе Au и Ag приводит к улучшению износостойкости, а в случае Zn к резкому увеличению коррозионной стойкости. Показано, что во всех случаях наилучшей предпосылкой для успешного встраивания дисперсных частиц в покрытие являются их электростатически притягивающие свойства, а не адсорбция металлических ионов к дисперсным частицам.

Поведение органических загрязнений в электрохимически осажденной меди во время самоотжига при комнатной температуре. *Verhalten organischer Verunreinigungen in elektrochemisch abgeschiedenem Kupfer waehrend des self-anneallings bei Raumtemperatur.* // *Galvanotechnik.* – 2005. – 96, No7. – 1576.

С помощью непрерывного детектирования С с помощью оптической высокочастотной спект-

роскопии коронного разряда (RF-GD-OES), а также измерения электропроводности 4-х зондовым методом и внутренних напряжений изучался процесс превращения решетки (самоотжиг), который наблюдался сразу после осаждения меди без добавок и приводил к увеличению зерна от 100 нм до нескольких микрон в течение нескольких часов. Медь осаждалась на установке ECSI F 113 Rotools (USA) из электролита состава: CuSO₄·5H₂O 0,25 М; H₂SO₄ 1,41 мМ без добавок и с добавкой фирмы Enthone. Показано, что органические добавки регистрируют во время выдержки на межкристаллитной поверхности меди и резко задерживают рост кристаллов. При этом происходит релаксация внутренних напряжений вплоть до нуля и падает электрическая проводимость.

Недорогой процесс для дорогого применения – будущие шансы композиционных покрытий. *Low-Cost-Prozesse fuer High-End-Anwendungen – Zukuenftige Chancen fuer Dispersionsschichten.* // *Galvanotechnik.* – 2005. – 96, No7. – 1611.

Описаны некоторые интересные возможные применения композиционных покрытий, основанные на новых результатах лабораторных разработок. Описано производство микрокапсул, состоящих из полимерной оболочки, в которой располагается эффективное вещество (например, смазка, духи, радужные вещества, ингибиторы). Эти микрокапсулы включаются в гальваническое покрытие и постепенно из них выводятся эффективные вещества на поверхность покрытия. Соосаждение с основным металлом таких частиц, как окись Al, SiC, алмаз, MoS₂, WC резко повышают износостойкость покрытия. Большое будущее у покрытий с пенообразной структурой, которые при нагреве постепенно выделяют необходимый газ.

MacDermid GmbH: 1x1 функциональная гальванотехника. *MacDermid GmbH: 1x1 der funktionellen Galvanotechnik.* // *Galvanotechnik.* – 2005. – 96, No6. – 1428.

На семинаре 6 апреля 2005 года по теме «1x1 функциональная гальванотехника», организованном фирмой «MacDermid GmbH» при участии фирмы «Kammin Metallveredlung KG», была прослушана информация о процессах цинкования, предварительной подготовки поверхности и пассиви-

ровании цинка без Cr(VI), а также водородной хрупкости, индуцированной этими процессами. Фирма "Kammin" специализируется в области нанесения Zn и Zn-Fe-покрытий с их пассивированием без Cr(V) на серийные изделия автомобильной промышленности.

"Galvanotechnik Baum GmbH" показывает высокое качество и высокий уровень защиты окружающей среды. Galvanotechnik Baum GmbH weist hohen Qualitäts- und Umweltstandard nach. //Galvanotechnik. -2005. -96, No7. -1677.

Описана сфера деятельности лучшего гальванического предприятия Саксонии в 2004 году "Galvanotechnik Baum GmbH", на котором работает 160 сотрудников. Фирма занимается нанесением покрытий из Zn-Fe, Zn-Ni, Cr и фосфата Mn. 90% продукции фирмы идет на предприятия Siemens, Bosch, INA и VW. Фирма имеет сертификаты качества DIN EN ISO 9001-2000 и экологический сертификат DIN ISO 140.

Цинк-никелевые и цинк-кобальтовые покрытия – коррозионная стойкость в модельных условиях и в полевых условиях. Pushpanavan M., Siluvei Michael. S.: Trans IMF (England) 82(2004) 5-6, S. 174-180, 12 Abb, 6 Tab., 38 Lit-Hinw.

С помощью солевого тумана, а также в морском и тропическом климате проверялась коррозионная стойкость Zn-(10-12%)Ni- и Zn-(0,8%)Co-покрытий толщиной 6 мкм. Причем покрытия были однофазные и сэндвичевые (по 3 мкм каждого слоя) с никелевым подслоем, с хромированием и без него. Показано, что коррозионная стойкость сэндвичевых покрытий с никелевым подслоем была намного выше, чем коррозионная стойкость чистых Zn- и Cd-покрытий.

Электролитическое осаждение свинца из ацетат-содержащих электролитов с добавками. Ibrahim M.A., Amin M.A., Abass M.A., Trans IMF (England) 82(2004) 3-4, S. 87-92, 8 Abb., 16 Lit-Hinw.

Разработан электролит свинцевания, в котором наряду с ацетатами Pb и аммония содержится в качестве добавки смесь гексадецилпиридинилхлорида и додецилсульфата натрия. Из этого электролита при pH 5 и плотности тока 0,33 А/дм² можно в течение 10 минут осадить беспористые и мелкозернистые осадки из свинца. Рассеивающая способность такого электролита гораздо лучше, чем рассеивающая способность обычно применяемых электролитов на основе сульфатов и фторборатов.

Селективное растворение электролитически осажденных покрытий сплавом цинк-никель. Ivaskovic E., Selskis A., Kalinicenko A., Ramanauskas R.: Trans. IMV (England) 82(2004) 3-4, S. 93-97, 9 Abb, 31 Lit-Hinw.

Изучали механизм коррозионного поведения покрытий сплавом Zn-Ni и причину его более высокой коррозионной стойкости по сравнению с по-

крытиями из чистого цинка. Показано, что при достижении потенциала начала коррозии имеет место селективное растворение цинка, и на поверхности образуются зоны, обогащенные никелем. В дальнейшем растворение цинка носит ограниченный характер и состав поверхности практически не изменяется. Это и является причиной более высокой коррозионной стойкости покрытий сплавом Zn-Ni по отношению к чистым покрытиям из Zn. Установлено, что на коррозионную стойкость покрытий Zn-Ni не влияет изменение структуры решетки и это изменение не является причиной более высокой их коррозионной стойкости.

Поверхностная химия электролитически осажденных хромовых покрытий. Lansdell P.A., Farr J.P.G.: Trans. IMF (England) 82(2004) 3-4, S. 105-113, 19 Abb., 2 Tab., 18 Lit-Hinw.

Время от времени возникают дебаты о токсичности Cr(VI) и при этом сравниваются химические свойства хромовых покрытий, осаждаемых из электролитов на базе Cr(VI) и Cr(III). В обоих случаях осаждение проводили из свежеприготовленных электролитов и электролитов, работающих на производстве, с целью получения реальной информации. Показано, что оба покрытия окисляются на воздухе, однако покрытия из электролитов на базе Cr(VI) окисляются более интенсивно на воздухе и оксидный слой на их поверхности толще. Свойства покрытий, осаждаемых из электролитов на базе Cr(III), более значительно зависят от наличия загрязнений в электролите.

Исследование in-situ с помощью Раман-спектроскопии органических соединений, включаемых в медные покрытия, осаждаемые из сульфатных и цианистых электролитов, содержащих полиэтиленгликоль. Bozzini B., D'Urzo L., Giovanelli G., Mele C.: Trans. IMF, 82(2004) 3-4, S.118-122, 10 Abb., 27 Lit-Hinw.

С помощью Раман-спектроскопии, которая может идентифицировать молекулы, in-situ был исследован состав покрытий из меди, осаждаемых из сульфатных и цианистых электролитов, содержащих в качестве добавки полиэтиленгликоль. В обоих случаях было установлено наличие в покрытии винильных и гидроксильных групп, появление которых в покрытии обусловлено расщеплением цепей в полиэтиленгликоле.

Новые разработки в области бесцианистого золочения применительно к печатным платам. Kato M., Okinaka Y., Gold Bulletin (England) 37(2004), 1-2, S. 37-44, 8 Abb., 3 Tab., 29 Lit-Hinw.

В связи с токсичностью цианистых электролитов и агрессивному поведению цианидов по отношению к фоторезистам разработка бесцианистых электролитов золочения приобретает важное значение. Обычно используемые вместо цианис-

тых электролитов сульфатные и тиосульфатные отличаются нестабильностью в работе. Новые электролиты представляют собой смесь сульфитов и тиосульфатов. Для бестокового осаждения золотых покрытий разрабатываются методы, в которых отсутствуют восстановители.

Свойства хромовых покрытий, осаждаемых из электролита "Sulpho-Chromispeil-1" со стандартными концентрациями основных компонентов. Mpnischeva R.: Trans. IMF (England) 82(2004) 3-4, S.83-86, 6 Abb., 3 Tab., 11 Lit-Hinw.

Изучались свойства покрытий, осаждаемых из электролита, содержащего 250 г/л хромовой кислоты, йодиды, другие галогениды и сульфаты. Выход по току в таком электролите составляет при комнатной температуре 35%, а скорость осаждения до 300 мкм/час при хорошей рассеивающей способности. Покрытия обладают очень низкими внутренними напряжениями, которые к тому же уменьшаются по мере роста толщины покрытия. Твердость покрытий меньше твердости хромовых покрытий, осаждаемых из стандартного сульфатного электролита. Электролит пригоден для осаждения толстых покрытий.

Осаждение меди из сульфатных и пиррофосфатных электролитов. Hamilton A.C., Plating & Surface Finishing (USA) 91(2004)8, S.8-9.

В представленном обзоре проведено сравнение обоих методов осаждения медных покрытий по условиям электроосаждения и свойствам покрытий. Медные покрытия, получаемые из сульфатных электролитов, находят широкое применение в области электронной индустрии, а покрытия, полученные из пиррофосфатных электролитов, в тех областях, где нужны пластичные покрытия.

Спонтанное осаждение золотых покрытий из органических растворов. Dahlgren E., Sun I., O Keefe T.L.: Plating & Surface Finishing (USA) 92(2005)1, S.36-41, 7 Abb., 16 Lit-Hinw.

Показано, что покрытия из золота толщиной менее 100 нм можно осаждать за счет ионного обмена на такие неблагородные субстраты, как Al, Cu и Ni. В качестве электролита обычно используются растворы, применяемые при экстракции металлов, например, раствор трибутилфосфата в керосине. Подробно описаны результаты исследований свойств получаемых пленок.

Об окислении Sn(II) в метансульфонатных растворах и роль хлора в этом процессе. Mastyak N.M., Seefeld R. Plating & Surface Finishing, 91(2004) 11, S. 30-33, 4 Abb., 1 Tab., 13 Lit-Hinw.

Изучено влияние следов Cl⁻ на процесс окисления Sn(II) в Sn(IV) с последующим образованием шламов из соединений на базе Sn(IV) в метансульфонатовых электролитах. Сравнительные исследо-

вания хлорсодержащих и не содержащих Cl⁻ метансульфонатовых электролитов оловянирования показали только очень небольшие различия в поведении этих электролитов. Установлено, что хлорид образует с Sn(II) растворимые хлоркомплексные соединения и только очень малая часть Sn(II) переходит в Sn(IV).

Химические покрытия

Осаждение олова с помощью органических металлов и новые сэндвичевые покрытия. Arendt N., Boron F., Benz V., Letterer M., Merke H., Schroeder S., Wessling B.: PLUS (Bundesrepublik Deutschland) 6(2004) 12, S.2045-2050, 6 Abb., 1 Tab.

С целью реализации принципа «бессвинцовой пайки» печатных плат, разработан новый способ нанесения системы покрытий сэндвичевого типа Sn/Ag/Cu, который состоит из следующих этапов: окунание вначале в раствор, в котором находится добавка, ингибирующая образование вискозеров; затем химическое осаждение олова из раствора, в котором присутствует органический металл полианилин, позволяющий восстанавливать Sn(II) с помощью Cu (I), а затем система покрытий Sn/Ag/Cu. В этой системе диффузия между Sn и Cu сильно ограничена, что снижает вероятность образования вискозеров.

Факторы, влияющие на паяемость системы покрытий Ni-Au. Tiefenbacher A.: PLUS (Bundesrepublik Deutschland) 7 (2005)1, 58-61.

Появление черных пятен (Blk Pads) на поверхности химически осажденного никеля при последующем осаждении золота иммерсионным методом и толстого химического золочения связывается с включением в никель различных органических и неорганических добавок, что заметно ухудшает паяемость системы. Сообщается о разработке в Японии электролита химического никелирования, в котором количество органических и неорганических стабилизаторов сведено к минимуму. Это обеспечивает более высокую скорость растворения никеля в процессе золочения иммерсионным методом (метод "Suedvergolden"), что исключает появление "Black Pads" на поверхности системы Ni-Au.

Химическое осаждение сплава никель-медь-фосфор на алюминий. Electroless Deposition of Nickel-Copper-Phosphorus Alloy on Aluminium. / Galvanotechnik. - 2004. - 95, No 12. - 2876.

Износостойкие и коррозионно-стойкие покрытия Ni-Cu-P на Al можно осаждать из раствора состава (м/л): NiSO₄·6H₂O 0,1; CuSO₄·5H₂O 0,004; NaH₂PO₂·H₂O 0,2, щитрат Na (Na₃C₆H₅O₇·2H₂O) 0,05; C₂H₆O₃ 0,2; pH 8,5. При 80°C скорость осаждения составляет 12,8 мг/см². При этом в покрытие включается 7 вес.% Cu. Предложенный раствор отличается хорошей стабильностью. Приведены данные

по топографии Ni-P- Ni-Cu-P-покрытий.

Конверсионные покрытия

Новые «бесхромовые» методы обработки алюминия. *Rauscher G.: JOT (Bundesrepublik Deutschland) 45(2005)2, S.54-56, 18-19.*

Изучалось влияние методов бесхромовой обработки образцов из Al (растворы на базе фосфоромолибденовой кислоты, Se(IV) и V(VI)) на прочность сцепления (в кипящей воде), коррозионную стойкость и склонность к подпленочной (Fili) коррозии в тумане из капель уксусной кислоты. Показано, что наилучшие результаты по прочности сцепления и коррозионной стойкости достигаются при использовании фосфор-молибденовой кислоты (даже лучше, чем при использовании стандартного желтого хроматирования). Аналогичные результаты показывают растворы на базе Se(IV), но у них хуже стойкость против Fili-коррозии. Самую лучшую стойкость против Fili-коррозии демонстрируют пленки, полученные из растворов на основе V(VI).

Образование фосфатных слоев на стали и коррозионное поведение фосфатных покрытий в щелочных растворах. *Girgiene O., Ramanauskas V., Budrokas V., Martusiene A. Trans. IMF (England) 82(2004)5-6, S. 137-140, 5 Abb., 1 Tab., 11 Lit.-Hinv.*

С целью увеличения коррозионной стойкости фосфатированной арматуры в бетоне исследовалось поведение кристаллических и аморфных фосфатных покрытий в 0,1M NaOH как в присутствии Cl⁻, так и без него. Аморфные покрытия в щелочных средах неустойчивы и склонны к образованию фосфата железа. Наилучшая толщина покрытий – средняя.

Характеристика коррозии цинка и образование коррозионных пленок на поверхности цинка в кислых растворах на базе трехвалентного хрома. *Dikinis V., Rezaite V., Demcenko I., Selskis A., Bernatavicius T., Sarmaitis R.: Trans. IMF (England) 82(2004) 3-4, S.98-104, 5 Abb., 3 Tab., 28 Lit.-Hinv.*

Изучено влияние составных частей раствора хроматирования на основе Cr(III) на скорость растворения цинка, образование пассивных пленок и их декоративные и коррозионно-защитные свойства. Показано, что наибольшее влияние на вышеуказанные свойства оказывают органические кислоты. Так, в растворе, состоящем из нитрата Cr(III), малоновой кислоты и нитрата Со при pH 1,6-2 и комнатной температуре в течение 30-60 сек образуется на поверхности цинка радужная пленка, которая по коррозионной стойкости не уступает желтому хроматированию на основе Cr(VI).

Экология

Качество обработки поверхности зависит от геометрических параметров ванн и подвесок. *Saubere Teile – auch eine Frage des Reinigungsbehaltnisses. //*

Galvanotechnik. –2005. –96, No6. –1342.

Качество очистки поверхности различных изделий зависит не только от метода очистки, состава растворов и времени обработки, но и от формы ванн и подвесок. Основной задачей здесь является уменьшение объема ванн и контактной поверхности между изделием и подвеской. Наилучшей подвеской является решетчатая подвеска со стаканчиками, в которые вкладывается изделие и которые изготавливаются из тонкой проволоки. В качестве материала лучше всего использовать нормальную сталь с желтой или голубой хроматной пленкой (нельзя использовать оцинкованную сталь).

Расчет изменения концентрации загрязнений во времени при замкнутой фильтрации. *Die Berechnung des zeitlichen Konzentrationsverlaufs von Verunreinigungen bei der Umlauffiltration. // Galvanotechnik. –2005. –96, No7. –1569.*

Отмечено, что важнейшим процессом при гальваническом осаждении металлов является очистка электролитов посредством фильтрации. При этом важно знать корректные зависимости между производительностью фильтра, концентрационными изменениями и скоростью фильтрации. Для математического решения этих проблем разработаны необходимые дифференциальные уравнения, решения которых являются не тривиальными и приведены для следующих приближений: во время фильтрации не вносятся никаких загрязнений, а производительность фильтра постоянна; при постоянной скорости фильтрации вносятся загрязнения; при фильтрации вносятся загрязнения, но при этом скорость фильтрации может быть линейной, или не линейной.

Гальванопластика

Устройство для гальванического осаждения металлов на зубные протезы. *Vorrichtung und deren Teile fuer die galvanische Abscheidung von dentalen Formteilen. Patent DE 103 13 818 A1, 2004.10.14, Германия.*

Для производства методом гальванопластики коронок, мостов или зубных протезов по гипсовым моделям предложено для прикрепления изделия к электроду использовать 2 магнита, один из которых находится в теле электрода, а другой вставлен (или приклеен) внутри гипсовой модели. При этом значительно возрастает прочность «припечатывания» модели к электроду и эта прочность сохраняется длительное время, пока идет осаждение металла (обычно, золота) на гипсовую модель, покрытую электропроводящим Ag-содержащим лаком.

Способ металлизации изделий из воска, особенно, блестящего серебрения свечей. *Verfahren zum Oberflaechenmetallisieren von Wachsartikkkeln, insbesondere zum spiegelglanzenden Versilbern von*

Гальванотехника и обработка поверхности

Kerzen. Патент DE 103 15 322 A1, 2004.10.14, Германия.

Нанесение блестящих Ag-покрытий на поверхность восковых свечей с целью декорирования, согласно способу, осуществляется по следующей технологической схеме: нанесение грунтового лака, содержащего в качестве растворителей этанол, ацетон и 1-метоксипропанол-2, пластификатора – полиэфиртолуол СЕЛ, смазывающие средства и анти-вспениватели (состав приведен), сушка при комнатной температуре не менее 12 часов; обработка сенсибилизирующим раствором (содержит хлорид Sn и HCl); серебрение струйным методом с подачей одновременно двух растворов (1-ый содержит диаминитрат Ag, NH_4OH и стабилизатор, 2-ой – восстановительный раствор, содержащий модифицированный сахарид в качестве восстановителя); сушка 4 часа при комнатной температуре; нанесение защитного прозрачного лака; сушка 24 часа. Этот способ более экономичен и прост, чем метод с использованием вакуумного напыления.

Получение радужной поверхности посредством цветной металлизации. Irisierende Oberflaechen durch Farbgalvanisieren. // Galvanotechnik. – 2004. – 95, No 12. – 2964.

В практике цветной металлизации предложено использовать электролит состава (в г/л): сульфат Cu 15, NaOH 75, молочная кислота 125 мл/л, 40°C , 1,2 А/дм², напряжение 0,35 В, анод – медь. В зависимости от времени экспозиции цвета меняются в следующей последовательности: желтый, оранжевый, красный, пурпурный, фиолетовый, зеленый, а затем последовательность цветов снова повторяется и так необходимо делать 5–6 раз до желаемой окраски. Поскольку пленки очень тонкие, то цвет поверхности меняется в зависимости от угла зрения (радужность). Подложки из меди, латуни, бронзы, серебра и черного никеля можно окрашивать без промежуточного подслоя, а Ni и Fe требуют предварительного меднения.

Общие вопросы

Кондиционирование поверхности для процессов покрытия. Konditionierung von Oberflaechen fuer Beschichtungsprozesse. // Galvanotechnik. – 2005. – 96, No 6. – 1360.

На конференции по очистке и контролю поверхности (28–29 апреля 2005 г., New-Ulm) были прочитаны доклады по следующим темам: производительные неразрушающие методы контроля поверхности с помощью рентгено-компьютерной томографии; уменьшение образования флиттеров (появление частичек Al на поверхности) при резании Al; процесс подготовки поверхности пластмасс перед металлизацией; контроль качества изделий из пластмасс, полученных методом литья под давлением, упаковка оцинкованных изделий и др.

Изменения в области декоративных и функциональных покрытий. Dekorative und funktionelle Oberflaechen im Wandel (Teil 2). // Galvanotechnik. – 2005. – 96, No 6. – 1485.

Приведены краткие рефераты докладов, сделанных на зимней сессии DGO (27–28 января 2005 г.) и посвященных развитию отрасли функциональных покрытий, используемых в автомобилестроении, регенерации меди из полировальных электролитов, травлению пластмасс в растворах с малым содержанием хрома, а также большой раздел был посвящен покрытиям, используемым в берлинском метро.

12-й Семинар специалистов в Лейпциге. 12. Leipziger Fachseminar. // Galvanotechnik. – 2005. – 96, No 6. – 1347.

На 12-ом семинаре специалистов в области техники обработки поверхности (17 марта 2005 г., Тюрингия) были прочитаны доклады, рефераты по которым приведены, по следующим темам: критическое рассмотрение современных методов коррозионных испытаний (преимущества и недостатки каждого из них); методы очистки изделий в водных растворах с использованием ультразвука; контроль рабочих электролитов по поверхностному натяжению; свойства и применение в автомобильной промышленности покрытий из сплавов Zn, современные методы послеобработки с применением центрифуг; анализ поверхности; сцепление покрытий в условиях агрессивной атмосферы и др.

Влияние хлоридов на растворение никеля. Mohamed H.E., Rashwan S.N., Abd EL-Wahab S.M., Mohamed M.M. Metall (Bundesrep. Deutschland) 58(2004)10, S.637-641, 9 Abb, 4 Tab., 23 Lit-Hinw.

Известно, что при разрушении пассивной пленки на Ni возникает опасность питтинговой коррозии. Показано, что в растворах, содержащих моно-, ди- или трихлоруксусную кислоты, Ni образует с этими анионами комплексы, которые образуют на его поверхности защитную пленку. Установлено, что с повышением концентрации вышеуказанных кислот растет и коррозионная стойкость никеля.

Эффект термообработки на сплавах железо-олово. Crichton T.I., Farr J.P.G. Trans. IMF (England) 82(2004) 5-6, S. 169-173, 6 Abb., 4 Tab., 48 Lit-Hinw.

Поскольку известно, что олово охрупчивает сталь, то присутствие олова в перерабатываемых стальных шротах нежелательно. Обычно электролитическое покрытие оловом удаляют из шротов с помощью термической обработки. Изучено влияние температуры отжига на диффузию олова в сталь и образование FeSn_2 . Показано, что коэффициент диффузии олова в сталь растет с повышением температуры и при температуре 350°C об-

Гальванотехника и обработка поверхности

разуется не только FeSn_2 , но и другие сплавы. Поэтому рекомендуется термообработку шротов проводить при температурах ниже 350°C .

Проблемы гальванических производств и как их решать. Часть 9. Heiman S., Windsay I.H. Plating & Surface Finishing (USA) 91 (2004) 4, S. 12-14, English.

В этой части работы описаны 5 проблем и их решение. После полировки изделий из Zn-лития в барабане с железными стружками их вместо пос-

ледующего хромирования можно подвергать травлению в фосфорной кислоте. Очистку поверхности лучше всего проводить водорастворимым порошком, после чего удалять его с поверхности простым погружением в воду. Перед анодированием изделия из Al не следует обрабатывать в силикатсодержащих растворах. Представлен колориметрический способ определения Co в электролитах хромирования и черного окрашивания анодированного Al, в которых Co играет значительную роль.



ООО "ГРАНИТ - М"

**СОВРЕМЕННОЕ ГАЛЬВАНИЧЕСКОЕ ОБОРУДОВАНИЕ ИЗ ПОЛИПРОПИЛЕНА –
ГАРАНТИЯ НАДЕЖНОСТИ, ДОЛГОВЕЧНОСТИ,
ВЫСОКОЙ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ**

ООО «Гранит-М», г. Уварово, Тамбовской обл., является производителем оборудования с применением полипропиленовых, фторопластовых и полиэтиленовых листов собственного изготовления, толщиной от 6 до 80 мм.

ООО «Гранит-М» уже двенадцать лет работает на рынке гальванического оборудования и за это время разработало и изготовило для своих клиентов:

- комплектные автоматические и механизированные барабанно-подвесочные линии гальванопокрытий;
- установки покрытия деталей насыпью барабанного и колокольного типов;
- ванны гальванические ручного обслуживания, емкости прямоугольные и цилиндрические до 30 м^3 ;
- системы вытяжной и приточной вентиляции; системы очистки стоков;
- химстойкую запорную арматуру и насосные агрегаты с применением полипропилена и фторопласта.

По технологическим процессам нанесения покрытий ООО «Гранит-М» сотрудничает с фирмой «ХЕМЕТА» – ведущим предприятием в данной отрасли.

ООО «Гранит-М» предлагает всем заинтересованным предприятиям деловое сотрудничество и приглашает посетить наше предприятие или его Тамбовское представительство для более детального ознакомления и переговоров.

ООО «Гранит-М»: 393462 г. Уварово, Тамбовской обл., ул. Б. Садовая, 29;
тел./факс (075 58) 2-29-50; 2-28-03

Тамбовское представительство ООО «Гранит-М»:
392000 г. Тамбов, ул. Московская, 23"А», офис 87; тел./факс (0752) 72-97-52
[http:// www.granit-m.ru](http://www.granit-m.ru); E-mail: granit-m@mail.ru, info@granit-m.ru

**Традиционное ежегодное научно-техническое совещание
«Современное оборудование и технологии гальванопокрытий, очистка сточных
вод» на базе ОАО «Тамбовгальванотехника (ТАГАТ) имени С. И. Лившица»**

ОАО «Тамбовгальванотехника (ТАГАТ) имени С. И. Лившица», г. Тамбов, совместно с НПП «ЭКО-МЕТ», г. Москва, 19–20 октября 2005г. провели шестое ежегодное научно-техническое совещание «Современное оборудование и технологии гальванопокрытий, очистка сточных вод».

Совещание вызвало интерес со стороны промышленных предприятий России и стран СНГ. Его участниками стали более 120 специалистов различных предприятий.

В рамках работы совещания была представлена информация о современном оборудовании и технологии гальванопокрытий, а также образцы гальванооборудования ОАО «ТАГАТ имени С. И. Лившица».

В первый день работы были заслушаны доклады и сообщения по тематике совещания.

Анализу современного состояния и перспективам развития гальванопокрытий в России и за рубежом был посвящен доклад д. х. н., профессора, заведующего кафедрой «РХТУ имени Д. И. Менделеева» Кудрявцева В. Н., г. Москва.

О практических решениях повышения экологической безопасности гальванических производств и состоянию окружающей среды на территории Тамбовской области было рассказано в докладе ведущего специалиста по охране окружающей среды и природопользованию по Тамбовской области Михайлова Н. В., г. Тамбов.

Основные направления развития ОАО «ТАГАТ им. С. И. Лившица», по совершенствованию производства гальванического оборудования с применением современных конструкционных материалов, технологий и комплектующих изделий были изложены в докладе технического директора Пономарева И. Н., г. Тамбов.

Специалисты ОАО «ТАГАТ им. С. И. Лившица» доложили о мерах по повышению эффективности нанесения покрытий за счет применения компьютерных технологий, и об опыте внедрения и эксплуатации различных систем очистки сточных вод.

О системах автоматизированного проектирования и управления техпроцессами в гальванотехнике рассказал д. т. н., профессор ТГТУ Литовка Ю. В., г. Тамбов.

Специалисты НПП «Экомет» Хомченко И. Г., Куряков Ю. Н., Моисеев С. С., г. Москва рассказали о новых технологиях нанесения гальванопокрытий и обработки алюминия, пассивации цинковых покрытий, повышении защитных свойств пассивных плёнок, осаждении покрытий никелем и драгметаллами, покрытии методом катафореза.

О практике применения генераторов цинка в гальваническом производстве рассказал директор «Фирмы АС», г. Челябинск, Палканов Ю. Ю., а об опыте работы по металлизации деталей из полимерных материалов – главный инженер ООО «Символ», г. Сызрань, к. т. н., Денисов В. А.

О применении выпрямителей в гальванооборудовании производства ОАО «ТАГАТ имени С. И. Лившица» рассказали Баранов С. В. технический директор ООО «Навиком», г. Ярославль и генеральный директор ОАО «ЭЛТРА», г. Рассказово, Фирсов А. Ф.

Об опыте работы на гальванооборудовании производства ОАО «ТАГАТ им. С. И. Лившица» рассказала инженер-технолог ООО «Аркон», г. Тула, Никитина Ю. А.

Во второй день работы участники совещания посетили ОАО «ТАГАТ имени С. И. Лившица» г. Тамбов, где познакомились с выпускаемым гальваническим оборудованием и технологией изготовления оборудования из стальных и полимерных материалов.

Были представлены: линия автооператорная автоматическая химического полирования и анодирования алюминиевых отражателей; линия нанесения никелевых покрытий с порталным автооператором. А так же большая гамма средств малой механизации – колокольные ванны ВК-10, ВК-20, ВК-40М; ванна барабанная УПН-З; ванны ручного обслуживания из полипропилена; фильтровальные установки; большой выбор гальванических барабанов и многое другое.

Работа совещания завершилась проведением круглого стола.

Окулов Ю.А.