ГАЛЬВАНОТЕХНИКА И ОБРАБОТКА ПОВЕРХНОСТИ

Содержание №3 за 2006 год

Электроосаждение металлов и сплавов	Успехи гальванотехники. Обзор мировой специальной литературы за 2004-2005 годы. <i>Елинек Т.В</i> .
Производственный опыт	Опыт применения метода мембранного электролиза в гальваническом производстве на участке цинкования и кадмирования. <i>Тураев Д.Ю</i> . Цинкование в щелочных и слабокислых электролитах: сопоставление основных характеристик. <i>Окулов В.В.</i>
Рефераты	Рефераты статей из зарубежных журналов
Хроника	Рецензия на книгу Ю.Д.Гамбурга «Гальванические покрытия. Справочник по применению». <i>Кудрявцев В.Н</i>

гальванотехника.рф www.galvanotehnika.info

Успехи гальванотехники Обзор мировой специальной литературы за 2004-2005 годы

Елинек Т.В.

Advances in Metal Finishing - An Assessment of the International Literature 2004-2005

Jelinek T.V., Steinheim a.d. Murr
Fortschrite in der Galvanotechnik - Eine Auswertung
der internationalen Fachliteratur 2004-2005
Jelinek T.W., Steinheim a.d. Murr

4.3. Медь и ее сплавы

Цианистые электролиты меднения, хотя и токсичны и их стремятся заменить, благодаря своим рабочим параметрам и высоким качествам осаждаемых покрытий, продолжают оставаться «рабочей лошадкой» гальванотехники [727, 729]. Они с соответствующими добавками служат также для осаждения бронзовых покрытий Сu-Sn-Zn, используемых для замены Ni-покрытий на изделиях, контактирующих с кожей человека [179]. Щелочные глицин-содержащие электролиты, разрабатываемые в [394], призваны заменить цианистые электролиты при меднении изделий из алюминия и его сплавов.

Сернокислые электролиты меднения обладают многими интересными свойствами, которые «возбуждают» американских гальваников, работающих теперь после перевода большого объема производства печатных плат в Китай [675]. Добавки селена влияют на процесс образования кристаллов и скорость осаждения [10]. Встраивание добавок или их составных частей в покрытие приводит к появлению так называемого эффекта самоотжиra (Self annealing), который постепенно изменяет кристаллическую структуру и свойства покрытий [502, 707]. При помощи Raman-спектроскопии в медных покрытиях, осаждаемых из цианистых и других электролитов, были найдены винил- и гидроксил-группы, являющиеся продуктами разложения полиэтиленгликоля, который добавляется в эти электролиты [579]. Концентрация ЭЛТА в электролитах для осаждения сплавов Cu-Cd и Cu-Ni влияет на соотношение компонентов сплава в

покрытии [614]. На содержание кадмия в покрытии оказывает влияние также смачивающая добавка с соответствующими функциональными группами [672].

Поиск оптимальной предобработки трубок из циркониевого сплава перед меднением привел к сернокислым растворам, содержащим сульфат аммония [331]. При двустороннем меднении этих трубок с целью облегчения последующей обработки их на вытяжном прессе, в [732] рекомендовано меднение проводить в сернокислом электролите с использованием двух независимых электрических схем (для внутренней и наружной поверхности отдельно). Ультратонкие медные фольги с высокой прочностью на разрыв и с малыми внутренними напряжениями получают осаждением меди на движущуюся матрицу (от которой покрытие - фольгу затем отделяют) из сернокислого электролита с добавкой желатины для получения мелкозернистых покрытий с особой шероховатостью и с использованием пульсирующего тока [389]. Медные покрытия, осажденные из пирофосфатных электролитов, более пластичны, чем осажденные из сернокислых [581]

4.4. Никель и его сплавы

Никель до сих пор остается универсальным материалом для гальванических покрытий. В связи с постоянным повышением цены на никель необходимо в гальванотехнике его экономно использовать [259, 416], и по возможности снизить количество дефектных никелевых покрытий [737].

Еще не до конца использованы возможности свойств электролитических Ni-P-покрытий, при осаждении которых легко «управлять» твердостью и другими функциональными свойствами [516, 755]. К этим свойствам относится также возможность с

[.] Перевод обзора из немецкого журнала Galvanotechnik, 2006, №1, с.69-93. Продолжение. Начало публикации в №2, том XIV, 2006 г.

помощью дополнительного прогрева получать в покрытиях аморфную или нанокристаллическую структуру [615].

С помощью варьирования значений пульсирующего тока, гидродинамических условий и температуры можно не только осаждать «наноразмерный никель», но и изменять его свойства [667]. Гидролиз сульфамата приводит к изменению рН сульфаматного электролита никелирования, чего не наблюдается в электролитах на основе метансульфонатов [610]. Проблемы, связанные с запретом в Японии использования Н. ВО., были решены путем применения в качестве буфера рН лимонной кислоты без изменения свойств покрытий [182]. Соотношение лимонная кислота/цитрат никеля влияет однако на рН, выход по току и электрокристаллизацию [256]. Цитрат как буфер наряду с сульфатами меди и никеля присутствует также в электролитах, из которых осаждаются наноразмерные многослойные покрытия (с применением пульсирующего тока), в которых чередуются слои с разным содержанием никеля и меди [390]. Повысить тверлость изготовляемых из никеля с помощью LIGA-способа зубчатых колес можно путем использования нового сульфаматного электролита для осаждения сплава Ni-Fe (7) [204]. В [175] предлагается антипиттинговая добавка, работающая на основе редокс-реакций. Электролитически осажденный сплав Ni-Fe-P для магнитных накопителей при одинаковых остаточных магнитных свойствах имеет более высокую твердость и коррозионную стойкость, чем сплав Ni-Р [387].

Кристаллическая структура близлежащих к основе слоев Zn-Ni-покрытия зависит от основного материала, который влияет также на внутренние напряжения [334]. Стойкие к истиранию Ni-В-покрытия осаждаются из электролита Уоттса с добавкой диаминборана, дефектность покрытий из этого электролита можно снизить посредством снижения рН и температуры или добавив ацетат таллия [386]. В [402] разработаны новые добавки для осаждения «бархатного» никеля (Ni-велюр) для санитарной арматуры.

4.5. Цинк и его сплавы

Если судить по числу публикаций, то складывается впечатление, что в цинковании нет никаких проблем. В [622] рекомендуется вместо цианистого электролита использовать ацетат-содержащие электролиты, из которых после добавки тио-амингидрохлорида и желатины можно осаждать блестящие покрытия. Покрытия из сульфатсодержащего электролита с добавкой бромида получаются такими же, как из сульфатного электролита без добавки, но рассеивающая способность первого электролита выше [16]. Исследование влияния

четвертичных алифатических полиаминов в щелочных бесцианистых электролитах показало, что собственно восстановление цинка и в отсутствии добавок всегда происходит из соединений Zn(OH), и поэтому адсорбирующиеся добавки прежде всего воздействуют на процесс кристаллизации [253, 458]. Согласно [264], первый слой цинка растет эпитаксиально, повторяя структуру основы, затем осаждаются слои со смещанной структурой, послечего осаждаются слои с собственной структурой.

В [16] изучено влияние состава электролита и параметров электроосаждения на содержание железа в Zn-Fe-покрытиях, осаждаемых из сульфатных или клоридных электролитов с добавкой ацетата. В [327] исследовано влияние формы тока и гидростатики на содержание кобальта в электролитическом сплаве Fe-Co, который является коррозионно-стойким, причем при высоком содержании кобальта высокая коррозионная стойкость связана с барьерными свойствами, а при низком с электрохимическим поведением.

Появление вздутий на Zn-покрытиях, нанесенных на изделия из Zn-литья из цианистых электролитов, связано с недостаточной предварительной подготовкой поверхности [390]. Механизм сосаждения частиц SiO₂ с Zn-Fe-покрытием при получении композиционных Zn-Fe-SiO₂-покрытий состоит из 3 этапов, причем определяющим этапом является адсорбция [292].

Способы предварительной подготовки изделий из чугуна перед цинкованием с использованием различных бестоковых или электролитических обработок в кислых и щелочных средах описаны в [176]. Коррозионно-стойкие и хорошо деформируемые покрытия на стали получаются в 3 этапа: электролитическое цинкование, напыление пленки из магния и диффузионный отжиг [467]. Коррозионные исследования различных многослойных покрытий, состоящих из разных комбинаций Zn-Ni-, Zn-Co- и Ni-покрытий в сочетании с хроматированием показало, что подслой никеля всегда улучщает коррозионную стойкость любой системы покрытий [561].

4.6. Покрытия из благородных и других металлов

При осаждении золота вместо цианистого электролита можно использовать электролит на основе протеиновой аминокислоты, из которого можно наносить не только покрытия из чистого золота, но и различные сплавы на его основе [89]. При золочении проводящих слоев печатных плат агрессивные для фоторезистов цианистые электролиты в [518] были заменены на сульфатные и тиосульфатные. В [395] разработан новый электролит для высокоскоростного осаждения сплава Аu-Co на

штеккерные разъемы. Многослойные слои из сплава Au-Co, состоящие из чередующихся твердых слоев с высоким содержанием кобальта и мягких с малым содержанием кобальта, осаждали в [583]. Нестабильность электролитов для осаждения сплава Au-Sn, используемого в качестве паяемого покрытия вместо Pb-Sn, обусловлена снижением активности составных частей электролита из-за их взаимодействия с аскорбиновой кислотой [670].

Цианистые электролиты серебрения можно заменить на сульфаматные с добавкой протеиновой аминокислоты, однако стоимость этих электролитов будет в 3 раза выше [91, 181, 391, 676]. Электролит для осаждения сплава Ад-Ві, применяемый в электротехнике и электронике, состоит из растворов солей АдСN и Ві(NO₃)₃, и в зависимости от общей плотности тока плотность тока на выделение висмута можно варьировать в пределах 0-50% [730].

Серия статей посвящена селективному осаждению благородных металлов по способу с барабана на барабан (reel-to-reel) [261, 612, 620, 677]. В [255] опубликован обзор по электроосаждению иридия.

В [92] разработан новый электролит блестящего оловянирования, из которого осаждаются Sn-покрытия, не склонные к образованию вискеров и поэтому способные заменить покрытия сплавом Sn-Pb.
Сульфаты в электролитах оловянирования на основе
метансульфоновой кислоты при концентрации до 2,5
г/л не влияют на свойства покрытия, а при больших
их концентрациях осаждаются шероховатые покрытия и снижается выход по току [90, 451]. При высокоскоростном осаждении из таких электролитов избыток кислоты устраняется путем дозирования «генератора Sn» [202]. Гипотеза о том, что образование шламов в этих электролитах связано с содержанием хлоридов, в [523, 621] признана неудачной.

На оловяных покрытиях, в отличие от покрытий Sn-Pb, образуется толстый оксидный слой, который ухудшает паяемость. Образование оксида Sn можно снизить путем добавки в электролит соединения, обозначаемого как ORI [362]. Наилучшая паяемость блестящих Sn-покрытий достигается при иссаждении из нового электролита [385], разработанного для штекерных разъемов, и из которого осаждаются Sn-покрытия, содержащие всего 0,05%C.

Жаропрочные сплавы Ni-Mo и Co-Mo, которые находятся в неравновесном состоянии и поэтому не могут производиться металлургическим путем, электролитически осаждают из лимоннокислых электролитов толщиной до 50-100 мкм [382]. Покрытия сплавом Co-Pt с магнитными и каталитическими свойствами без микротрещин и опасности отслаивания можно наносить из глицинсодержащих электролитов [450], а магнитные покрытия из сплава Fe-Co без микротрещин – из нового

электролита, разработанного в [666]. Свойства покрытий Со-Р в зависимости от параметров осаждения исследовались в [669]. Повысить твердость Fe-Ni-P-покрытий можно за счет структурных изменений, а не путем введения мелкодисперсионных частиц [455]. Магнитные свойства элементов памяти можно улучшить, если осаждать многослойные покрытия из Со и Сr, в которых чередуются магнитные и немагнитные слои [738].

Для замены кадмиевых покрытий и хроматированных в растворах с Cr(VI) цинковых покрытий предложено на Zn-покрытие осаждать покрытие из Al из новых апротонных электролитов [396, 522]. В электролитах на основе ацетатов получаются беспористые Pb-покрытия с лучшей рассеивающей способностью, чем при использовании фторборатных электролитов [576]. Мп-Сu-покрытия на стали вследствие их отрицательного потенциала являются «жертвенным слоем» [611]. Для осаждения кадмия в [515] предложено использовать электролит на основе воды, этанола и иода.

5. Бестоковое осаждение металлов

В химическом никелировании интересным направлением является модифицирование свойств покрытий за счет внедрения в покрытие наноразмерных частиц. Например, твердость повышается за счет внедрения частиц АІ $_2$ О $_3$ [184], а коррозионная стойкость — за счет частиц политетрафторэтилена [97]. Для осаждения композиционных покрытий с частицами ТіО $_2$ и АІ $_2$ О $_3$ на пластмассу АВЅ в [268] использовали прелочной электролит. Ni-P-SiC-покрытия диспергированы в микрообласти — если используется перемешивание пузырьками воздуха, и в нанообласти — если применяется ультразвук [335].

Актуальной проблемой в химическом никелировании является замена Pd- стабилизаторов и Cd-содержащих блескообразователей на органические соединения [267, 526, 678]. Поскольку органические соединения снижают паяемость как Pd так и Ni-покрытий, то при осаждении на печатные платы паяемой системы покрытий Ni/тонкий слой Au присутствие Pd и органических соединений в Ni-покрытиях минимизируется [460, 525]. Для снижения роста концентрации сульфатов и удлинения срока службы растворов никелирования в [336, 739] применяли в качестве металлоносителя гипофосфит никеля. Сплав Ni-Cu-Pосаждали на Al [26] из электролита, содержащего в качестве комплексообразователей цитрат Na и молочную кислоту.

Преимущества химического никелирования при изготовлении форм для литья изделий из пластмасс перечислены в [17], особенно, при изготовлении форм с большим количеством каналов и отверстий [623]. Параметры осаждения и свойства наноразмерных композиционных покрытий, ис-

пользуемых при изготовлении микросистем, изучены в [585]. Химический никель как промежуточный слой при металлизации алюминия лучше слоя из ударного Ni [462]. При химическом осаждении сплава Ni-Au на полупровдники рекомендовано в качестве барьера использовать слой из Pd [495]. Максимальная воспроизводимость достигаеттогда, когда температура постоянна и в начальной фазе осаждения, для чего изделия перед погружением предварительно подогреваются [524].

При химическом меднении скорость осаждения будет выше при низких рН, если в качестве восстановителя использовать вместо формальдегида квадрол (quadrol) и тартрат [180]. Обогащение раствора сульфатом можно снизить, если при корректировке использовать «генератор Си» через байпасную (обходную) систему [517]. Механизм действия добавок изучен в [679], а механизмы реакции при изготовлении микроструктур в [96]. В [461, 527] установлено, что лучшей обработкой эпоксидного ламината перед химическим меднением является микротравление в растворах перманчаната калия.

Восстановление ионов серебра в нитратных растворах с полипропиленгликолем исследовано в [266]. Компактные ферромагнитные слои железа получаются путем восстановления железа гипофосфитом в глицинсодержащих растворах [183]. В свободных от свинца электролитах оловянирования возможно присутствие «органического металла «анилина», который восстанавливает Sn(II) с помощью одновалентной меди [528].

6. Установки и емкости

В связи с экономической ситуацией новых инвестиций в усовершенствование гальванических установок было относительно немного (соответственно, и мало публикаций), а основная часть публикаций концентрировалась в направлении улучшения качества покрытий и уменьшения стоимости. К первым относится интеграция капсульных установок хромирования в линию изготовления продукции [521], использование установок с трубчатыми перфорированными электродами для равномерного нанесения покрытий на детали микросистем [595] и перфорированных маленьких барабанов, транспортируемых через гальваническую установку [634].

Точная позиционирующая система для кузовов автомобилей улучшает воспроизводимость качества [32], перемещивание электролита с помощью водоструйных насосов позволяет повысить равномерность распределение покрытий [203], а при использовании в процессах никелирования на 71% увеличить скорость осаждения и на 92% улучшить распределение металла [694].

Надежность установок повышается, если их

оборудовать вентилями и соплами, в которых снижена скорость выкристаллизовывания химических соединений, что, как правило, мещает движению их подвижных частей [568]. В [631] оптимизирована конструкция источника тока, используемого для осаждения покрытий пульсирующим током, а как правильно выбрать источник постоянного тока указано в [752]. Для расчета и оптимизации фильтровальных установок в [635] разработана математическая программа. Приклеивающиеся маски для селективной металлизации можно вырезать из ленты с помощью системы, управляемой компьютером [102, 756].

В области изготовления установок лакирования в будущем будет преобладать модульный принцип, который позволяет быстро сменить, например, в автомобилестроении, покрываемое изделие и окраску [133, 690]. Установки должны быть изготовлены с учетом техники безопасности [122]. Автоматы для струйного окрашивания должны соответствовать специальным требованиям [123], а в определенных случаях лучше использовать роботы [138, 199]. Используемые при нанесении порошковых покрытий кабины должны быть изготовлены из пластмасс [136, 701] со специальными воздушными вводами [284] и оптимальной подачей порошка [298] с учетом "Overspray" (т.е. когда площадь распыления порошка больше площади покрываемого изделия) [406, 491]. Оптимальное решение при переоборудовании старых установок лакирования поможет найти программа, разработанная в [355, 421]. Транспортировка растворов описана в [423, 638], а фильтры из гофрированного картона в [702].

Очистку изделий лучше проводить в централизованных установках [245], а в отдельных случаях в специальных установках [246]. Если требуется очень высокая степень очистки, то в установку очистки необходимо интегрировать счетчик частиц на поверхности [574]. Экономичная установка для горячего цинкования описана в [691].

7. Обработка поверхности алюминия и магния

Снизить использование Cr(VI) при обработке поверхности алюминия можно с помощью уплотнения в горячей воде, травления с применением редоксреакции Fe(II)/Fe(III), анодирования в растворе хромовой кислоты с образованием дуплекс-слоя и коррозионной защиты с помощью цинкпигментированых лаков [27]. При предобработке перед лакированием рекомендовано использовать фосформолибденовую кислоту, обработка в которой повышает стойкость к подпленочной коррозии [186, 590, 746].

В [400] проведено сравнение предобработок поверхности Аl перед анодированием в кислых и

щелочных средах. При травлении Al и Zn в смеси ${\rm H_2SO_4}$ и HF концентрация HF не должна быть больше 1000 мг/л. Тогда ускоренные коррозионные испытания лакированных деталей не дают отрицательных результатов [472]. В ваннах анодирования быстрый отвод тепла достигается с помощью барботажи пузырьками воздуха [591]. Методы анализа поверхности анодированного аломиния изложены в [592], коммерческие способы обработки поверхности Al и Mg в [626], а механизм травления исследован в [747].

Для декоративной обработки в [108, 109] применяли двухступечатое анодирование, согласно которому после расширения пор в них осаждаются различные металлы, окрашивающие анодированный слой в разные цвета. Коэффициент отражения света (до 98%) в LCD- и LED-дисилеях достигается за счет дополнительной обработки анодированного слоя методом PVD [185]. Расширение пор в анодированном слое при двухступенчатом анодировании с последующим окрашиванием необходимо для того, чтобы поры по всей высоте могли заполняться окрашивающим металлом [534]. Исследование более 10 типов окраски анодированного слоя с применением азосоединений показало, что во всех случаях уплотнение в растворах ацетата никеля приводит к улучшению свойств анодного слоя [535].

Для функционального применения интересными являются покрыттия, полученные анодно-искровым методом [346, 471], свойства которых зависят от легирующих компонентов основного материала [536]. Высокая твердость при твердом анодировании достигается с помощью органических добавок [747]. Низкая коррозионная стойкость анодированных изделий автомобилей в щелочных растворах (например, в моющих растворах) зачастую связана с включением в слой сульфатов; в [470] рекомендовано длительное выщелачивание в воде. Нанесение покрытий с помощью лазерного наплавления в ремонтных целях осуществлялось в [681],

О дальнейших проектах в области обработки поверхности Al сообщалось на 40-летнем юбилее Боннского Исследовательского Института (ныне фирма Hydro-Aluminium Deutschland GmbH") [345] и в обзоре [627].

Магний можно пассивировать с помощью слоя из гидроксида селена, который образуется при обработке магния в растворах перекиси водорода с помощью редокс-реакции Се(II)/Се(IV)[187]. Методы анодирования Al только условно пригодны для анодирования магния. В [624] развивается метод толстослойного оксидирования под лак.

8. Различные методы обработки поверхности

8.1. Конверсионные слои

При пассивировании гальванически осаж-

денных Zn-покрытий большой интерес проявляется к работам, направленным на замену процесса хроматирования на основе запрещенного Cr(VI). В настоящее время лучшей заменой является желтое толстослойное пассивирование в растворах на основе Cr(III), которое обеспечивает желаемую коррозионную стойкость при разрешенной минимальной концентрации Cr(VI) в слое, однако, с большими технологическими издержками [18, 625]. Поэтому идет поиск других возможностей замены [715]. Уже практически испытан вариант пассивирования с включением в пленку наночастиц SiO, [529], а также другие варианты, именующиеся как микрослойные системы (Mikroschicht-systeme") [464]. Для контроля процесса хроматирования в [398] предложено вместо долговременных испытаний в солевом тумане использовать метод, основанный на измерении шумов тока.

При пассивировании алюминия в растворах на основе Cr(III) получаются тонкие слои, свойства которых можно контролировать с помощью импедансной спектроскопии [839]. Методы обработки алюминия в растворах, не содержащих хрома, описаны в [98]. «Белую жесть» с тонким Sn-покрытием можно электролитически пассивировать в растворах солей на основе Cr(III) [271]. Механизм защитного действия хроматных слоев, полученных при обработке в растворах на основе Cr(VI), выяснен в [141].

Главной проблемой при фосфатировании является обработка в одном растворе изделий, в которых присутствуют одновременно сталь, Al и Zn, особенно, это относится к изделиям в области автомобилестроения. С помощью турбулентного потока можно на Al получать компактный фосфатный слой, обогащенный Al, если использовать в растворе добавку фторидов в форме криолита, являющейся комплексообразователем для Al [195, 270].

Требования к фосфатированию перед лакированием изложены в [150], а улучшение коррозионного поведения фосфатных слоев, полученных при фосфатировании в щелочных растворах, отмечено в [337]. Растворители для удаления фосфатных слоев описаны в [338]. При фосфатировании изделий с большой поверхностью используется струйный метод или фосфатирование в парообразном состоянии [399]. При фосфатировании электропроводящих соединений из Cu, Ni и легированных сталей возникают макроэлемленты, ускоряющие образование фосфатного слоя [463]. Коррозионные исследования в щелочных растворах, имитирующие условия нахождения стальной проволоки в бетоне, показали, что кристаллические слои устойчивее аморфных [586]. Результаты сравнительных исследований коррозионного поведения различных фосфатных слоев приведены в [741].

Применение и технология щелочного воро-

нения описаны в [269], а способ окрашивания титана в черный цвет в [740].

8.2. Струйное напыление металлов, горячее цинкование, плазменная обработка, диффузионные покрытия, PVD/CVD, эмалирование

При струйном напылении металлов при низких температурах твердые частицы металла сначала ускоряются в потоке газа, а затем тормозятся у поверхности матрицы, образуя покрытие [20, 413, 742]. Такой процесс нанесения покрытий за счет высокой кинетической энергии осаждаемых частин называется кинетической металлизацией [24]. Преимущество этого метода состоит в том, что «выпупценные из праци» частицы не окисляются.

В [22] изучено влияние условий осаждения на свойства фазы Fe-Al-Zn, возникающей при горячем цинковании. В [21] описан способ цинкования труб длиной до 7 м, а экономящая рабочее пространство установка разработана в [25, 532]. Сцепление со стальной лентой улучшается, если уменьшить окисление легирующих составляющих с помощью специальной термообработки [340]. Слой Мд, напыленный на Zn-покрытие, заменяет хроматную пленку, полученную при хроматировании в растворах на основе Cr(VI) [352]. Возможности снижения образования плаков на поверхности изучены в [341], влияние структуры субстрата на свойства Zn-покрытий в [343, 344], а условия оптимизации, собственно, процесса осаждения в [350].

Новая добавка для улучшения сцепления Znпокрытий с основой при механическом методе нанесения разработана в [23]. И хотя этот метод цинкования дороже обычных методов, он часто незаменим при цинковании деталей из высокопрочных материалов [190, 686]. Диффузионные покрытия, полученные с помощью азотирования и борирования, значительно улучшают поверхностные свойства Тi [34].

Обработку чувствительных изделий из пластмасс в [36] рекомендовано проводить в холодной плазме, а в [121] с помощью плазмы получали стеклоподобные полимерные покрытия. Стойкие к царапанию покрытия, полученные методом плазменной СVD, могут заменить стойкие к царапанию лаковые покрытия на полимерных деталях в автомобилях [207, 414, 482, 542] и функциональные покрытия на инструментах из быстрорежущей стали [208, 760].

Эмалевая поверхность становится химически устойчивее, если эмалевое покрытие нанесено золь-гель-способом с включением в него частиц оксидов Ті или Si [101, 191] и становится стеклообразным при модифицировании с удалением из покрытия щелочей [107]. Нанокристаллические эмалевые покрытия обладают высокой коррозионной стойкостью [351]. Эти покрытия могут быть использованы для разработки новых методов трехразмерной печати [273, 531] и декорирования [342]. Технологию нанесения можно улучшить с помощью новых методов исследований и расчетов [106, 533, 623, 744]. Различные возможности механизации при струйном нанесении покрытий могут быть осуществлены с помощью роботов [750]. Эмалированная арматура из литья соответствует необходимым требованиям [99].

РVD-покрытия (вакуумное напыление), обзор о которых сделан в [120], могут быть более износо- и температуростойкие, если они состоят из наноразмерных частиц карбидов металлов [205, 412]. Сантехническая арматура получается более износостойкой и декоративной, если PVD-покрытие наносить на промежуточный подслой из гальтически осажденной системы покрытий «блестящий Ni/Cr» [206]. Другие различные области применения PVD-покрытий освещены в [596, 757, 759, 763], а методы осаждения в [758, 762].

8.3. Органические покрытия

Число публикаций по органическим покрытиям остается устойчиво высоким благодаря широкой области применений, однако здесь будут приняты во внимание только те работы, которые интересны для пользователей, работающих в области металлообработки. Инновации здесь касаются, как и при электроосаждении металлов, в основном нанопокрытий, а также лаковых покрытий со специальными свойствами. Много работ посвящены проблемам качества и экономичности, а также особенно много работ по снижению эмиссии в связи с новым законодательством.

Так, запрещенные к использованию в пигментах тяжелые металлы заменяются на такие неорганические соединения как Zn-Sn-комплексы без ущерба качеству [48, 357]. В качестве неэмиссионных методов, которые удовлетворяют инструкциям VDC, используется pulver (порошок)-slurry-технология для создания High-Solid-System и лакирование из водных или порошковых систем [47, 217]. Использование водных лаков значительно снижает эмиссию [38, 289].

К статьям о порошковом лакировании относятся публикации по электростатическому [39] и другим методам окращивания [41, 209, 210, 544, 551, 554, 558, 645], а также по проблемам и решениям, связанным с быстрой переменой цвета окраски продукции [42, 597].

В [490, 643] описаны методы, а в [211, 213, 223, 301, 417, 428, 429, 485, 546, 698] – проблемы струйного нанесения порошковых покрытий; в [429] – электростатическое лакирование, в [45, 599] – нанесение декоративных лаковых покрытий, в [55,

131, 295] 0- лакирование специальными лаками, в [129, 224, 358, 420, 487, 543, 557, 639, 764, 769, 770] — методы отверждения, например, с помощью UV иNIR. Проблемы предобработки освещены в [125, 130, 135, 288].

Лакировальные установки часто включаются в общую линию производства продукции. Поэтому большинство публикаций в этой области посвящено решению практических проблем, связанных с устройством, емкостями, транспортом внутри лакировальных установок, а также другой полезной информации для этой области [37, 43, 44, 51, 52, 113, 225, 226, 279, 297, 477, 483, 489, 552, 556, 589, 693, 703]. Вопросы монтажа, переналадки и перемещения установок для нанесения различных окрашивающих систем обсуждены в [126, 488].

Причины появления дефектов и их устранения обсуждены в [49, 53, 127, 132, 222, 294, 296, 300, 302, 419, 422, 426, 548, 553, 644, 766]. Очень часто описываемые проблемы касаются и удаления дефектных лаковых покрытий, а также методов удаления и соответствующих установок [50, 100, 128, 137, 218, 484, 542, 642, 646, 767]. Интересны также сообщения о новых областих применения и новых решениях [54, 56, 104, 215, 219, 353, 545, 547, 550, 700].

9. Надежность качества

Сегодня качество в гальванотехнике является важнейшим показателем конкурентоспособности [499]. Для обеспечения надежности и стабильности процессов используются различные инструменты менеджмента качества, зафиксированы данные о дефектах, инструкции о правилах проведения процессов и диаграммы причина-следствие [408, 431]. Для постоянного улучшения процессов разработаны Six Sigma-метод [200, 692] и метод "Lean Six Sigma" [277]. Во всех областях следует использовать отчетливые и устойчивые понятия: такая повторяемость понятий приводит к появлению одинаковых результатов на одном и том же объекте и к воспроизводимости на различных объектах [201].

«Распознавание» движущейся покрытой поверхности можно осуществлять с помощью соответствующих программных продуктов [155], оптической опознавательной системы [435, 498] или оптического кода [66, 651]. Структуру поверхности можно охарактеризовать с помощью рентгенофлуоресценции, если известна математическая связь между структурой поверхности и первичным излучением [228]. Для оценки чистоты поверхности используются различные флуоресцентные методики [310, 433, 778]. При выборе метода измерения толщины покрытия нужно учитывать такое обстоятельство: результаты измерения по выбранному методу должны быть получены так быстро, чтобы успеть «вмешаться» в производственный процесс [311]. Маленькие структуры в нанообласти могут

быть изучены с помощью "Scanning Probe Microscopy" [368]. Для выявления механических дефектов в лаковых покрытиях автомобильных кузовов в [370] разработана специальная инспекционная система. Термографически можно оценить коррозионную стойкость лаковых покрытий [493].

Для измерения трибологических свойств алмазоподобных DLC (Diamond Like Carbon) - покрытий в [229] применяли пару трения шарик-шайба. Внутренние напряжения используют в сравнительных целях для определения деформации [367]. Для измерения толщины нанопокрытий в [371] разработан метод, учитывающий поверхностные характеристики субстрата. С помощью фототермического метода можно провести Online-измерения свойств лаковых покрытий на маленьких изделиях [148, 432]. Толщина многослойных покрытий, к примеру, Cu/Ni/Cr, в [635] измерялась кулонометрически. Метод измерения электропроводности тонких покрытий использовался в [776] для контроля процесса осаждения. Возможность измерения световых тонов обсуждалась в [649]. Для измерения толщины Duplex-покрытий из лака на чинке в [650] применялся прибор, базирующийся на комбинации магнитной индукции и вихревого тока.

Гальванические электролиты можно контролировать с помощью метода CVS (Cyclic Stripping Voltammetry) [230]. Малые концентрации добавок в электролитах никелирования можно определить с помощью методов СТРР (капиллярный изотахофорез) или СZЕ (капиллярный зонный электрофорез) [146, 366]. Концентрацию никеля и меди можно измерить с помощью УФ-спектроскопии [369], Си и Sn по методике, разработанной в [497], а также состав растворов травления — титриметрически [147], содержание сульфаминовой кислоты — спектрометрически [709]. Методы определения «волнистости» выпрямителей описаны в [231].

10. Окружающая среда, сточные воды, регенерация

С учетом различных инструкций и запретов авторы публикаций по защите окружающей среды сконцентрировались в основном на рационализации различных мероприятий, удовлетворяющих повышающимся требованиям. В ряде этих публикаций просматриваются интересные, иногда и мелкие, решения и предложения. Возможности этих мелких и необременительных решений начинают медленно и четко влиять на исследования в этой области [232, 713, 714]. Разработанный в [312, 376] превосходный метод утилизации цианида делает последний не таким уж опасным. Положительно оцениваются работы, в которых делается попытка использовать растворители, выделяющиеся при работе установок лакирования, в качестве топли-

ва в топливных элементах [440] и не использовать при этом дорогих методов утилизации растворителей [441].

При регенерации внутри гальванической линии введено понятие «регенерационная камера» (Recycling kammer), которая используется для очистки промывных вол электродиализом или электролизом, например, при очистке Си-содержащих промывных вод от установок по производству печатных плат [30]; Ад из нитрат содержащих растворов можно выделять путем цементации с Си [188]; а метод регенерации и очистки цитрат-содержащих растворов химического никелирования разработан в [197, 402]. В [235] описан метод регенерации олова, в [315] меди, в [519] – никеля и в [656] – кадмия. Процесс удаления токсичных веществ из регенерируемых вод использовался в [539, 563]. Экономичный метод регенерации предложен в [473], а новая математическая модель для каскадной промывки - в [474].

Расчетные методы снижения уноса электролита с деталями описаны в [234]. УФ-облучение промывных вод с целью уничтожения микробиологических объектов использовалось в [67, 72], улавливающие ванны под гальваническими установками – в [115], а новые химикаты для комплексообразования с последующим выпадением вредных веществ – в [236]. Установки для очистки сточных вод, емкости и поддержание установок в рабочем состоянии описаны в [198, 377, 601, 651]. Обработка сточных вод с учетом различных обстоятельств дает лучшие результаты [655].

Совместимые с окружающей средой химикаты для умягчения воды описаны в [70], методы приготовления воды для различных целей – в [438], понео обессоливание воды – в [779], электрохимическая дезинфекция воды в проточном режиме – в [110], предложения услуг в области обработки воды опубликованы в [316]. Механизм действия платиновых металлов на биологию воды исследован в [372]. Ингибиторы коррозии, добавляемые в воду, должны утилизироваться [492]. Самоочищающиеся очистители из пористой ткани создают проблемы при регулировке процесса очистки [496].

Для защиты окружающей среды необходимо проводить очистку сжатого воздуха [31, 69, 153], мероприятия по защите персонала [150] и от возможного взрыва [425, 753]. Вода из кабин лакирования может просто перерабатываться [313, 437, 500, 501]. Многочисленные публикации посвящены VDC-инструкциям [68, 134, 151, 152, 436, 439]. Для того, чтобы эти инструкции выполнить, в [314, 564] рекомендована следующая комбинация мероприятий: экономное расходование растворителя или водного лака и очистки отработанного воздуха. Вопросы, связанные с термическим дожиганием эмиссионных га-

зов [503, 567] и защитой от взрыва обсуждены в [573].

В ряде предписаний рекомендуется иметь QP (Qualification Plan), который позволяет хорошо регулировать процессы, например, очистки воды [114]. Обработка сточных вод в США регламентируется двумя законодательствами, законы в которых не всегда соответствуют друг другу, что только ухудшает ситуацию [237, 566]. EPER - краткое сокращение от «Европейского регистра по эмиссии вредных веществ», в котором зарегистрированы все предприятия, дает возможность каждому бюргеру из стран Европейского союза жаловаться, если он почувствует «перегрузку окружающей среды» вредными веществами [233]. В [375] директива Европейского союза о Cr(VI) интерпретируется как неестественная и фальшивая. Определение безопасности дано в [652, 657, 716]. Аналитические методы контроля частиц сажи малых размеров описаны в [373, 377].

11. Коррозия и защита от коррозии

Используя достижения в области нанотехники в будущем, можно будет понимать и моделировать коррозионные процессы на атомарном уровне [704]. Подобные же заключения можно сделать при применении микроэлектрохимической техники, которая может изучать процессы в очень малых областях [704]. Предвидя эту перспективу, исследователи уже в этом году дали ответы на механизм некоторых конкретных коррозионных процессов. В [494, 647] дано описание типов, факторов и кинетики коррозии. Влияние рассеивания тока на подземные объекты рассмотрено в [140]. Газофазные ингибиторы, которые используются вместо токсичного дициклогексиламинитрита, функционируют посредством образования барьера, а не слвига потенциалов [144]. Легирующие элементы в пинковых покрытиях влияют на ту часть общей реакции, которая связана с растворением цинка [305, 377]. Влияние различного содержания хрома в коррозионно-стойких сталях заключается в том, что с изменением концентрации хрома изменяется и структура хромовых оксидных слоев на поверхности стали [359]. Медь в стали действует не только как катодный элемент в форме CuFe, О., но и усиливает паесивирование [360]. Коррозионную стойкость турбин в авиационных двигателях, изготовленных из сплава Al-Ti, можно повысить за счет ионной имплантации галогенов [361].

Для практического использования исследовано влияние различных красок на коррозию конструкций [60] и поведение Duplex-покрытий [65, 306]. Процесс, подобный процессу «вымывания» меди из кровли крыши [705], может быть интересен для удаления цинка из латуни [772], изучения процесса поглощения воды покрытиями. модели-

рования коррозии в тропиках и изучения процесса коррозии Sn-Zn-покрытий [775]. При решении вопросов, связанных с приданием конструкции определенной коррозионной защиты, конструктор может воспользоваться базирующейся на EDV экспертной системой "Opticor Expert Planer" [143]. На примере системы покрытий Cu/Ni/Cr показано, что коррозию можно рассчитать [600], а на примере кораблестроения и предсказать [706].

Литература

- [1] Kozlowska, A.: ochrona przed korozja (2004) 5, S.
- [2] Schulz, D.: metalloberflaeche 58 (2004) 1/2, S. 12-13
- [3] Jetter, J.: metalloberflaeche 56 (2004) 1/2, S. 31-32 [4] Goldschmidt, A.; Streitberger, H.J.: besser lackieren 6 (2004) 3, S. 12
- [5] Marcinkowski, M.: ochrona przed korozja (2004) 3, S. 79-81
- [6] Anon.: Draht (2004) 2, S. 32-34
- [7] Goldschmidt, A.; Streitberger, H.-J.: besser lackieren 6 (2004) 2, S. 10
- [8] Weber, J.A.; Socha, J.: Inzynieria Powierzchni (2003) 3. S. 3-8
- [9] Bielinski, J.; Boczkowska-Marczewska, K.; Bielinska, A.: Inzynieria Powierzchni (2003) 4, S. 43-51
- [10] Simkunatie, D. et al.: Trans. Inst. Metal. Fin. 81 (2003)
- 6, S. 199-206 [11] Shoeib, M.: Galvanotechnik 95 (2004) 8, S. 1860-1867
- [12] Winkler, F. et al.: Galvanotechnik 95 (2004) 9, S. 2260-2274
- $[13] \, Plieth, \, W.: \, Galvanotechnik \, 95 \, (2004) \, 9, \, S. \, 2110-2118$ [14] Fauser, H.; et al.: Galvanotechnik 95 (2004) 8, S. 1856-1859
- [15] Kuehlkamp, P.: Galvanotechnik 95 (2004) 9, S. 2119-
- [16] Chandran, M. et al.: Trans. Inst. Metal. Fin. 81 (2003) 6, S. 207-209
- [17] Daniels, U.: smm 105 (2004) 11, S. 92-93
- [18] Gardner, A. et al.: Trans. Inst. Metal. Fin. 81 (2003) 6, S.B107-B111
- [19] Blednowa, Ch.M. et al.: metalovedenije i term. obrabotka metallov 48 (2003) 11, S. 24-27
- [20] Rein, M.: melalloberflaeche 56 (2004) 4, S. 55-57 [21] Knorren, R.: baender bleche rohre 45 (2004) 4, S. 50-51
- [22] Kozlowski, J.: Metall 58 (2004) 4, S. 203-207
- [23] Anon.: galvano organo 2004, Nr. 737, S. 164 165
- [24] Gabel, H.: advanced materials & processes 162 (2004) 5. S. 47-48
- [25] Anon.: Metall 58 (2004) 6, S. 349 350
- [26] Hoffmann. J.: JOT 44 (2004) 6, S. 50
- [27] Anon.: JOT 44 (2004) 6, S. 16-17
- [28] Anon.: galvano organo 2004, Nr. 738, S. 33
- [29] Anon.: JOT 44 (2004) 4, S. 106-107
- [30] Garich, H. et al.: Plat. & Surf. Finishing 91 (2004) 4, S.36-42
- [31] Stapel, A.G.: JOT 44 (2004) 5, S. 62-63
- [32] Blasius, J.: metalloberflaeche 58 (2004) 5, S. 18-19
- [33] Heiman, S. et al.: Plat. & Surf. Finishing 91 (2004) 4, S. 12-14

- [34] Pogreljuk, I.N. et al.: Inzynieria Powierzchni (2003) 3, S. 13-18
- [35] Levcenko, V.A. et al.: Inzynieria Powierzchni (2003) 4, S. 52-57
- [36] Barankova, H. et al.: Galvanotechnik 95 (2004) 9, S. 2244-2247
- [37] Andziak, J. et al.: Inzynieria Powierzchni (2003) 4, S. 36-42
- [38] Zubielewicz, M. et al.: ochrona przed korozja (2004) 5. S. 114-117
- [39] Gorzkowski, S.: ochrona przed korozja (2004) 3, S.
- [40] Anon.: surfaces 2004, Nr. 326, S. 10 -16
- [41] Mueller, A.: JOT 44 (2004) 4, S. 58-59
- [42] Acker, G.: metalloberflaeche 58 (2004) 4, S. 53 55
- [43] Horschig, J.: besser lackieren 6 (2004) 6, S. 5
- [44] Ondratschek, D.: besser lackieren 6 (2004) 6, S. 8 [45] Timmermann, E.-H.: besser lackieren 6 (2004) 8, S.
- [46] Wassermann, C.; besser lackieren 6 (2004) 3, S. 11
- [47] Lendl, T.: JOT 44 (2004) 5, S. 40-42
- [48] Hatcher, H. et al.: Farbe & Lack 110 (2004) 5, S. 38-
- [49] Somborn, R.: Farbe & Lack 110 (2004) 5, S. 44-45
- [50] Anon.: besser lackieren 6 (2004) 6, S. 11
- [51] Heran, S.: products finishing 68 (2004) 7, S. 42-44
- [52] Hauser, W.: besser lackieren 6 (2004) 8, S. 4
- [53] Herrmann, T.: JOT 44 (2004) 5, S. 20-24 [54] Mattern, R.: JOT 44 (2004) 5, S. 30-35
- [55] Hoffmann, U. et al.: JOT 44 (2004) 5, S. 36-39
- [56] Streitberger, H.-J. et al.: besser lackieren 6 (2004) 10, S.9
- [57] Kreis, W.: metalloberflaeche 58 (2004) 5, S. 23-28 [58] Kaiser, W.-D.: metalloberflaeche 58 (2004) 5, S. 32
- [59] Arnet, E.: Galvanotechnik 95 (2004) 9, S. 2156-2162
- [60] Jelonek, A.: ochrona przed korozja (2004) 5, S. 125-
- [61] Kim, S.H. et al.: Plat. & Surf. Finishing 91 (2004) 5, S. 68-70
- [62] Gay, P.A. et al.: Plat. & Surf. Finishing 91 (2004) 5, S.
- [63] Gornstejn, S. et al.: stal 73 (2004) 4, S. 67-69
- [64] Fuerbeth, W. et al.: metalloberflaeche 58 (2004) 6, S. 31 - 36
- [65] Junkert, M.: metallbau (2004) 6, S. 16-19
- [66] Dart, A.: Quality Engineering (2004) 4, S. 48-49 [67] Soerensen, M. et al.: Galvanotechnik 95 (2004) 9, S. 2277-2284
- [68] Durkee, J.B.: metal finishing 102 (2004) 2, S. 40-44
- [69] Plaschkies, A.: besser lackieren 6 (2004) 8, S. 6
- [70] Anon.: GIT 48 (2004) 3, S. 231
- [71] Peters, R. et al.: wlb (2004) 5, S. 30-31
- [72] Schrader, M.: GIT 48 (2004) 4, S. 334-337
- [73] Wahl, D.: Galvanotechnik 95 (2004) 8, S. 1886-1889 [74] Radermacher, F.J.: Stahl und Eisen 124 (2004) 6, S.
- [75] Andziak, J.: ochrona przed korozja (2004) 3, S. 59-62
- [76] Fallot, J.M.: smm 105 (2004) 6, S. 70-73
- [77] Anon.: Oberflaechen Polysurfaces 45 (2004) 1, S.
- [78] Eberle, H.: smm 105 (2004) 5, S. 26-29

- [79] Sasse, C.: Draht (2004) 2, S. 38-40
- [80] Vortisch, M: metalloberflaeche 58 (2004) 3, S. 14
- [81] Greiner, T.: Oberflaechen Polysurfaces 45 (2004) 1,
- [82] Fikor, U. et al.: metalloberflaeche 58 (2004) 3, S. 12-13
- [83] Krieg, M.; JOT 44 (2004) 3, S. 12-16 [84] Schulz, D.: JOT 44 (2004) 3, S. 52-54
- [85] Kirchner, B.: JOT 44 (2004) 3, S. 66
- [86] Kuhn, A.: Galvanotechnik 95 (2004) 8, S. 1851-1855 [87] Diefenbach, S. et al.: Galvanotechnik 95 (2004) 9, S. 2139-2154
- [88] Muehle, A.: Galvanotechnik 95 (2004) 10, S. 2412-
- [89] Berger, S.: Jahrbuch Oberflaechentechnik, Bd. 60,
- [90] Martyak, N.M.: Galvanotechnik 95 (2004) 10. S. 2372-
- [91] Anon.: metalloberflaeche 58 (2004) 6, S. 12-13
- [92] Egli, A. et al.: Oberflaechen Polysurfaces 45 (2004) 3. S. 6-10
- [93] Freudenberger, R.: Jahrbuch Oberflaechentechnik, Bd. 60, S. 9-18
- [94] Lausmann, G.A. et al.: Jahrbuch Oberflaechentechnik, Bd. 60, S. 74-75
- [95] Miller, Ph. et al.: Plat. & Surf. Finishing 91 (2004) 6,
- [96] Prinz, U.: PLUS 6 (2004) 5, S. 797-801
- [97] Liu, Y. et al.: Plat. & Surf. Finishing 91 (2004) 4, S. 48-51
- [98] Streitberger, H.-J. et al.: besser lackieren 6 (2004) 8, S. 12
- [99] Behler, F.-J.: email 52 (2004) 2, S. 15-22 [100] Bauer, H.: JOT 44 (2004) 6, S. 52-54
- [101] Krzyzak, M. et al.: email 52 (2004) 2, S. 25-32 [102] Ehrlich, W.H.: JOT 44 (2004) 5, S. 54-56
- [103] Zwinzscher, M. et al.: Farbe & Lack 110 (2004) 5, S.
- [104] Schinkinger, B. et al.: Stahl und Eisen 124 (2004) 6, S. 55 57
- [105] Grasset, G.: galvano organo 2004, Nr. 738, S. 28 29
- [106] Faber, F.: email 52 (2004) 3, S. 42-48
- [107] Hessenkemper, H. et al.: email 52 (2004) 3, S. 48-52
- [108] Manger, S.: metallbau (2004) 5, S. 63 [109] Huesemann, L.: JOT 44 (2004) 7, S. 40-43
- [110] Bergmann, H. et al.: Galvanotechnik 95 (2004) 10, S. 2532-2538
- [111] Miller, Ph. et al.: Plat. & Surf. Finishing 91 (2004) 5, S 8-9
- [112] Heiman, S. et al.: Plat. & Surf. Finishing 91 (2004) 4,
- [113] Eickmeyer, D.: JOT 44 (2004) 6, S. 34-41
- [114] Mortimer, A.: GIT 48 (2004) 3, S. 195 [115] Zeiff, A.: wlb (2004) 3-4, S. 52-53
- [116] Gombert, A.: Galvanotechnik 95 (2004) 11, S. 2632-
- [117] Finnan, G. et al.: Galvanotechnik 95 (2004) 11, S. 2776-2780 [118] Mueller, M. et al.: Galvanotechnik 95 (2004) 11, S.
- 2756-2765
- [119] Hartmann, U.: Oberflachen Polysurfaces 45 (2004)
- [120] Bobzin, K. et al.: Jahrbuch Oberflaechentechnik, Bd. 60, S. 108-125

- [121] Ihde, J. et al.: Jahrbuch Oberflaechentechnik, Bd. 60 S 126-135
- [122] Anon.: besser lackieren 6 (2004) 10, S. 2
- [123] Anon.: besser lackieren 6 (2004) 10, S. 3
- [124] Ondratschek, D.: besser lackieren 6 (2004) 10, S. 8
- [125] Herrmann, T.: besser lackieren 6 (2004) 10, S. 10 [126] Metzger, G.: JOT 44 (2004) 6, S. 22–27
- [127] Herrmann, T. et al.: JOT 44 (2004) 6, S. 28-32
- [128] Allmueller, S.: JOT 44 (2004) 6, S. 56-57
- [129] Meichsner, G. et al.: Farbe & Lack 110 (2004) 6, S. 64 - 73
- [130] Szymanski, W. et al.: ochrona przed korozja (2004)
- [131] Heinlein, J. et al.: Farbe & Lack 110 (2004) 6, S. 18-22 [132] Somborn, R.: Farbe & Lack 110 (2004) 6, S. 38-40
- [133] Gruschwirt, B.: metalloberflaeche 58 (2004) 6, S.
- [134] Bross, M.: JOT 44 (2004) 8, S. 10-11
- [135] Anon.: JOT 44 (2004) 8, S. 16–20 [136] Lang, H.-P.: JOT 44 (2004) 8, S. 28–30
- [137] Dyllus, T. et al.: JOT 44 (2004) 8, S. 38-39
- [138] Himmelsbach, H.: JOT 44 (2004) 8, S. 24-25
- [139] Anon.: galvano organo 2004, Nr. 740, S. 68-69
- [140] Dziuba, W.: ochrona przed korozja (2004) 8, S. 212-215 [141] Frankel, G. et al.: ochrona przed korozja (2004) 7, S.
- [142] Fiedorowicz, M. et al.: ochrona przed korozja (2004) 8 S 195-200
- [143] Glinde, A.; cav 37 (2004) 4, S, 92
- [144] Boyle, B.: metal finishing 102 (2004) 5, S. 37-41
- [145] Fan, C. et al.: Plat. & Surf. Finishing 91 (2004) 4, S. 44-47
- [146] Flottmann, D. et al.: Galvanotechnik 95 (2004) 10, S. 2398-2403
- [147] Kleist, A.: cav 37 (2004) 5, S. 20
- [148] Walter, N.: JOT 44 (2004) 6, S. 70-75
- [149] Winkel, P.: Galvanotechnik 95 (2004) 8, S. 2021-2025
- [150] Knopp, R.: besser lackieren 6 (2004) 9, S. 3
- [151] Kirchner, R. et al.: besser lackieren 6 (2004) 9, S. 10
- [152] Anon.: besser lackieren 6 (2004) 10, S. 12
- [153] Anon.: GIT 48 (2004) 5, S. 52-53 [154] Hennemann, A.: JOT 44 (2004) 6, S. 18-20
- [155] Kuebler, F. et al.: Stahl und Eisen 124 (2004) 6, S. 39 44 [156] Maruszewski, P.: Inzynieria Powierzchni (2003) 3, S 33-38
- [157] Sherwood, B.J.: metal finishing 102 (2004) 7/8, S. 70-71
- [158] Rudy, F.S.: Plat. & Surf. Finishing 91 (2004) 3, S. 8-10
- [159] Goldschmidt, A. et al.: besser lackieren 6 (2004) 5, S. 11 [160] Rau, I.: JOT 44 (2004) 4, S. 78-79
- [161] Neise, H.: JOT 44 (2004) 4, S. 84-90
- [162] Kapitza, A.: JOT 44 (2004) 4, S. 92-94
- [163] Kapitza, U.: metalloberflaeche 58 (2004) 4, S. 12-13
- [164] Fallot, J.-K.: metalloberflaeche 58 (2004) 4, S. 18-19 [165] Streitberger, H.-J. et al.: besser lackieren 6 (2004)
- [166] Anon.: baender bleche rohre 45 (2004) 4, S. 44-47
- [167] Cassino, D.: products finishing 68 (2004) 7, S. 46-50
- [168] Ruessli. M.: metalloberflaeche 58 (2004) 4, S. 14-15 [169] Piehl, G.: JOT 44 (2004) 5, S. 44-49
- [170] Anon.: JOT 44 (2004) 5, S. 50

- [171] Vollrath, K.: metalloberflaeche 58 (2004) 5, S. 12-
- [172] Anon.: cav 37 (2004) 4, S. 90
- [173] Tomantschger, K. et al.: Jahrbuch Oberflaechentechnik, Bd. 60, S. 23-43
- [174] Kuehlkamp, G.: Jahrbuch Oberflachentechnik, Bd. 60, S. 60-73
- [175] Tabaokva, N. et al.: Jahrbuch Oberflaechentechnik, Bd. 60, S. 76-93
- [176] Diefenbach, S. et al.: Jahrbuch Oberflaechentechnik, Bd. 60, S. 44-59
- [177] Unruh, J.N.M.: Jahrbuch Oberflaechentechnik, Bd. 60 S 94-107
- [178] Heiman, S. et al.: Plat. & Surf. Finishing 91 (2004) 6,
- [179] Moretti, G. et al.: Galvanotechnik 95 (2004) 9, S. 2626-2630
- [180] Norkus, E. et al.: Galvanotechnik 95 (2004) 11, S. 2646 - 2654
- [181] Berger, S.: Galvanotechnik 95 (2004) 11, S. 2656-2558
- [182] Doi, T. et al.: metal finishing 102 (2004) 4, S. 26-35 [183] Drowosekov, A.W. et al.: zascita metallov 40 (2004)
- [184] Jiaquiang, G. et al.: Plat. & Surf. Finishing 91 (2004) 5, S. 74-75
- [185] Anon.: Metall 58 (2004) 6, S. 360
- [186] Rauscher, G.: Galvanotechnik 95 (2004) 9, S. 2744-
- [187] Brunelli, K. et al.: galvanotecnica e nuove finiture 14/55. S. 140-143
- [188] Timur, S. et al.: Metall 58 (2004) 7/8, S. 459-464 [189] Gerasimov, S.A. et al.: metalovedenije i ter-
- mitscheskaja obrabotka metallov 49 (2004) 6, S. 7-9 [190] Chatterjee, B.: Jahrbuch Oberflaechentechnik, Bd. 60, S. 136-146
- [191] Krzyzak, M. et al.: email 52 (2004) 4, S. 58-66
- [192] Hansen, W.: Industrial Diamond Review 64 (2004) 2. S. 42-43
- [193] Sheela, A. et al.: Trans. Inst. Metal. Fin. 81 (2003) 1-
- [194] Exner, H.E. et al.: Z. Metallkde 95 (2004) 7, S. 650-662
- [195] Anon.: galvano organo 2004, Nr. 739, S. 40-42 [196] Gyliene, O. et al.: Trans. Inst. Metal. Fin. 81 (2003)
- [197] Gyliene, O. et al.: Trans. Inst. Metal. Fin. 81 (2003) 1-2 S. 38-42
- [198] Wregglesworth, D.: metal finishing 102 (2004) 5, S.
- [199] Little, M.J.: products finishing 68 (2004) 9, S. 42-55 [200] Unruh, J.N.M.: Jahrbuch Oberflaechentechnik, Bd. 60, S. 240-260
- [201] Reilly, F.: metal finishing 102 (2004) 5, S. 8-9
- [202] Copping, W.: metal finishing 102 (2004) 4, S. 14-18 [203] Ascewa, A.W. et al.: galvanotechnika i obrabotka poverchnosti 12 (2004) 1, S. 44-49
- [204] Mache, T. et al.: Galvanotechnik 95 (2004) 12, S.
- [205] Repenning, D.: Galvanotechnik 95 (2004) 12, S. 3014-3019

- [206] Eerden, N.: JOT 44 (2004) 8, S. 27-30
- [207] Nauenburg, K.-D. et al.: JOT 44 (2004) 8, S. 31-33 [208] Grigoriev, S.N.: Galvanotechnika i obrabotka poverchnosti 12 (2004) 2, S. 39-43
- [209] Waltenspuehl, D.: metalloberflaeche 58 (2004) 6. S. 25-26
- [210] Curaba, S. et al.: besser lackieren 6 (2004) 11, S. 4 [211] Kleineidam, U.: metalloberflaeche 58 (2004) 6, S.
- [212] Ploum, R.: besser lackieren 6 (2004) 11, S. 6
- [213] Anon.: besser lackieren 6 (2004) 11, S. 10
- [214] Manthey, C.: besser lackieren 6 (2004) 11, S. 7 [215] Harm, U. et al.: Jahrbuch Oberflaechentechnik,
- [216] Ondratschek, D.: besser lackieren 6 (2004) 11, S. 8 [217] Fernsler, T. et al.: galvano organo 2004, Nr. 738, S.
- [218] Anon.: besser lackieren 6 (2004) 9, S. 7
- [219] Grundmeier, G. et al.: Jahrbuch Oberflaechentechnik, Bd. 60, S. 147-154
- [220] Parzl, A.: besser lackieren 6 (2004) 11, S. 11
- [221] Phoenix, J.H.: metal finishing 102 (2004) 5, S. 42 49 [222] Somborn, R.: Farbe & Lack 110 (2004) 7, S. 37-38
- [223] Eickmeyer, D.: Farbe & Lack 110 (2004) 7. S. 66-71
- [224] Diban, A.: JOT 44 (2004) 7, S. 12-14
- [225] Krug, H.: JOT 44(2004)7,8. 16-17
- [226] Bix, L.: besser lackieren 6 (2004) 13, S. 2
- [227] Thieme, T.: PLUS 6 (2004) 6, S. 883-887 [228] Roessiger, V. et al.: Jahrbuch Oberflaechentech-
- nik, Bd. 60, S. 195-225 [229] Klaffke, D.: Jahrbuch Oberflaechentechnik, Bd.
- 60, S. 226-239 [230] Kuhn, A.T.: Jahrbuch Oberflaechentechnik, Bd.
- 60, S. 271-286
- [231] Kampe, H.R.: metal finishing 102 (2004) 5. S. 25-26 [232] Winkel, P.: Jahrbuch Oberflaechentechnik, Bd. 60, S. 296-323
- [233] Ott, R.: Jahrbuch Oberflaechentechnik, Bd. 60, S. [234] Kreisel, R.: Jahrbuch Oberflaechentechnik, Bd.
- 60. S. 340-359
- [235] Kerr, C.: Trans. Inst. Metal. Fin. 81 (2003) 1-2, S. B7-B12
- [236] Amer, S.I.: metal finishing 102 (2004) 4, S. 36-40 [237] Johnson, S.A. et al.: Plat. & Surf. Finishing 91 (2004) 7 S 18 21
- [238] Feist, T.: besser lackieren 6 (2004) 13, S. 11 [239] Haller, H.: metalloberflaeche 58 (2004) 5, S. 16-17 [240] Rochowicz, M. et al.: metalloberflaeche 58 (2004) 5,
- S.29-31
- [241] Oberhaensli, R.: smm 105 (2004) 9, S. 41-54 [242] Kuhn, A.: metal finishing 102 (2004) 6, S. 80-86
- [243] Kuhl, K.: Oberflaechen Polysurfaces 45 (2004) 2, S. 20-22
- [244] Anon.: JOT 44 (2004) 6, S. 62-63
- [245] Fuchs, W.: JOT 44 (2004) 6, S. 64-65 [246] Anon.: smm 105 (2004) 14/15, S. 55-57
- [247] Jones, T.: Jahrbuch Oberflaechentechnik, Bd. 60, S. 177-185
- [248] Buhlert, M. et al.: Jahrbuch Oberflaechentechnik, Bd. 60, S. 186-194
- [249] Durkee, J.B.: metal finishing 102 (2004) 5, S. 10-18

```
[250] Streitberger, H.-J. et al.: besser lackieren 6 (2004)
11.S.11
```

- [251] Anon.: besser lackieren 6 (2004) 9, S. 6
- [252] Guernsey, V.E. et al.: Plat. & Surf. Finishing 91 (2004) 6, S. 36-42
- [253] Zuniga, V. et al.: Plat. & Surf. Finishing 91 (2004) 6, S.46-51
- [254] Guernsey, V.E. et al.: products finishing 68 (2004)
- [255] Jones, T.: metal finishing 102 (2004) 6, S. 87-103 [256] Doi, T. et al.: metal finishing 102 (2004) 6, S. 104 -111
- [257] Millage, D.R. et al.: Plat. & Surf. Finishing 91 (2004)7, S. 16-17 [258] Guernsey, V.E. et al.: Plat. & Surf. Finishing 91
- (2004) 7, S. 32-39 [259] Rudy, S.S.: Plat. & Surf. Finishing 91 (2004) 7, S. 26-27 [260] Guernsey, V.E. et al.: products finishing 68 (2004) 9, S. 46-50
- [261] Wingenfeld, P.: galvanotecnica e nuove finiture 14/55 S 144-148
- [262] Guyard, C.: galvano organo 2004, Nr. 740, S. 36-38
- [263] Anon.: galvano organo 2004, Nr. 740, S. 40-41
- [264] Nakano, H. et al.: Metall 58 (2004) 7-8, S. 452-458 [265] Younan, M.M. et al.: Galvanotechnik 95 (2004) 12, S.2876-2881
- [266] Djoki, S.S.: Plat. & Surf. Finishing 91 (2004) 6, S. 43-45 [267] Graves, B.A.: products finishing 68 (2004) 10, S. 46-50 [268] Petrova, M.: Trans. Inst. Metal. Fin. 81 (2003) 1-2, S. 43-50
- [269] Jelinek.T.W.: Jahrbuch Oberflaechentechnik, Bd.
- [270] Renz, D. et al.: JOT 44 (2004) 9, S. 70-75
- [271] Paramnonv, W.A.: zascita metallov 40 (2004) 3, S. 295-298
- [272] Puippe, J.-C.: Galvanotechnik 95 (2004) 12, S. 2908-
- [273] Jacobs, D.: email 52 (2004) 5, S. 74-75 [274] Han, C.Y. et al.: Plat. & Surf. Finishing 91 (2004) 7,
- S.40-45
- [275] Lugscheider, E. et al.: metalloberflaeche 58 (2004) 9. S. 21-38
- [276] Frisch, F.: JOT 44 (2004) 9, S. 56-61
- [277] Koppitz, D.-E.: Galvanotechnik 95 (2004) 12, S. 2917-
- [278] Rudy, S.F.: Plat. & Surf. Finishing 91 (2004) 6, S. 25 29
- [279] Voelkel, T. et al.: smm 105 (2004) 8, S. 62-65 [280] Braeuchli, P.: smm 105 (2004) 16, S. 121-124
- [281] Wunsch, B.: JOT 44 (2004) 8, S. 32-33
- [282] Price, S.: JOT 44 (2004) 8, S. 34-35
- [283] Urlberger, H.-H.: Galvanotechnik 96 (2005) 1, S. 102-110
- [284] Vollmer, H.G.: JOT 44 (2004) 7, S. 18-20
- [285] Pfaffenberger, R. et al.: Industrial Diamond Review 64 (2004) 4, S. 21-22
- [286] Anon: Industrie Diamanlen Rundschau 38 (2004) 3, S. 266-270
- [287] Coe, S.E. et al.: Industrie Diamanten Rundschau 38 (2004) 3, S.300-312
- [288] Kozlowska, A. et al.: ochrona przed korozja (2004) 9. S. 226-232
- [289] Gerlitz, M.: ochrona przed korozja (2004) 9, S. 234-

- [290] Vogt, B.: Industrial Diamond Review 64 (2004) 4, S 30-31
- [291] Streitberger, H.-J. et al.: besser lackieren 6 (2004)
- [292] Manthey, C.: JOT 44 (2004) 9, S. 46 47 [293] Sennwald, S.: JOT 44 (2004) 7, S. 22-23
- [294] Herrmann, T.: besser lackieren 6 (2004) 2, S. 11
- [295] Reinhart, K.-W.: besser lackieren 6 (2004) 211, S. 3
- [296] Somborn, R.: Farbe & Lack 110 (2004) 8, S. 34 39 [297] Anon.: JOT 44 (2004) 9, S. 16-17
- [298] Johnson, J. et al.: JOT 44 (2004) 9, S. 24-27
- [299] Bannwitz, P. et al.: JOT 44 (2004)0, S. 40-44
- [300] Herrmann, T.: besser lackieren 6 (2004) 14, S. 12
- [301] Westermann, C.: besser lackieren 6 (2004) 14, S. 11
- [302] Somborn, R.: Farbe & Lack 110 (2004) 9, S. 50-51 [303] Anziak, J. et al.: ochrona przed korozja (2004) 11, S.
- [304] Boehni, H. et al.: ochrona przed korozja (2004) 9, S. 245 - 249
- [305] Krolikowsi, A.: ochrona przed korozja (2004) 10, S. 258-263
- [306] Liberski, P. et al.: ochrona precd korozja (2004) 10, S. 264-269
- [307] Friedrichkeit, H.-J.: PLUS 6 (2004) 8, S. 1242-1243
- [308] Gasch, M.: PLUS 6 (2004) 8, S. 1252-1254 [309] Reichelt, G. et al.: PLUS 6 (2004) 8, S. 1329-1332
- [310] Behrning, S.: JOT 44 (2004) 8, S. 48 50
- [311] Walter, N.: JOT 44 (2004) 8, S. 19-23
- [312] Smith, G.H.: galvanotecnica e nuove finiture 14/ 55. S. 149-155
- [313] Anon.: galvano organo 2004, Nr. 740, S. 32-33
- [314] Kirchner, R. et al.: besser lackieren 6 (2004) 13, S. 12
- [314] Kirchner, R. et al.: besser lackieren 6(2004) 16, 3. [315] Zizewitz, V.A.: Erzmatall 57 (2004) 4, S. 211–216 [316] Kahl, J.: Farbe & Lack 110 (2004) 8, S. 20–22
- [317] Gabe, D.R.: Trans. Inst. Metal. Fin. 82 (2004) 1-2, S.
- [318] Probst, M.: Galvanotechnik 96 (2005) 1, S. 80-85
- [319] Buhlert, M. et al.: Jahrbuch Oberflaechentechnik, Bd. 60, S. 172-176
- [320] Anon.: smm 105 (2004) 4/5, S. 65-67
- [321] Ruhland, S.: JOT 44 (2004) 7, S. 50-52
- [322] Streitberger, H.-J. et al.: besser lackieren 6 (2004) 12.S.9
- [323] Jelinek.T. W.; Galvanotechnik 96 (2005) I, S. 42-71 [324] Abbott, A. et al.: Trans. Inst. Metal. Fin. 82(2004) 1-
- 2 S 14-17 [325] Xu, H. et al.: Trans. Inst. Metal. Fin. 82 (2004) 1-2, S.
- [326] Spiridonov, B.A.: galvanotechnika i obrabotka pov-
- erchnosti 12 (2004) 1, S. 30–35 [327] Bahrololoom, M. et al.: Trans. Inst. Metal. Fin. 82 (2004) 1-2, S, 51-58
- [328] Mantcheva, R.: Trans. Inst. Metal. Fin. 82 (2004) 1-
- [329] Jelinek, T.W.: Galvanotechnika i obrabotka poverchnosti 12 (2004) l, S. 16-28
- [330] Jelinek, T.W.: Galvanotechnika i obrabotka poverchnosti 12 (2004) 2, S. 16-32
- [331] Nikitin, K.N. et al.: Galvanotechnika i obrabotka poverchnosti 12 (2004) 1, S. 36 43

[332] Dorogan, T.E. et al.: stal 73 (2004) 6, S. 99-102
[333] Kusnetsov, W.W. et al.: Galvanotechnika i obrabotka poverchnosti 12 (2004) 2, S. 34-38

[334] Lewis, D.B. et al.: Trans. Inst. Metal. Fin. 82 (2004) 1-2, S. 64-70

[335] Huang, X. et al.: Plat. & Surf. Finishing 91 (2004) 7, S. 46-48

 $[336]\,\mathrm{Horthemke},\,\mathrm{H.\,et\,al.:}\,\mathrm{metal\,finishing}\,102\,(2004)\,10,\,\mathrm{S.}\,38\text{-}41$

[337] Ferber, K.-P.: JOT 44 (2004) 9, S. 76-78

[338] Rudy, S.F.: Plat. & Surf. Finishing 91 (2004) 9, S. 32–33 [339] Freudenberger, J.: Galvanotechnik 96 (2005) 2, S. 294–300

[340] Bordignon, I. et al.: Stahl und Eisen 124 (2004) 8, S. 27--34

[341] Dubois, M.: Stahl und Eisen 124 (2004), S. 37–43 [342] Vorbeck, W.: email 52 (2004) 5, S. 78–84

[343] Liberski, P. et al.: ochrona przed korozja (2004) 10, S. 278–281

[344] Szawlowski, J. et al.: ochrona przed korozja (2004) 11. S. 316–319

[345] Schneider, W.: Aluminium 80 (2004) 7/8, S. 832-837 [346] Boguta, D.L. et al.: zascita metallov 40 (2003) 3, S. 299-303

[347] Lindsay, J.-H.: Plat. & Surf. Finishing 91 (2004) 7, S.7-9

[348] Dahlhaus, M.: JOT 44 (2004) 9, S. 66-69

[349] Bode, R. et al.: Stahl und Eisen 124 (2004) 8, S. 19-24 [350] Doginow, W.W. et al.: stal 73 (2004) 7, S. 39-41 [351] Barshilia, H.P. et al.: Trans. Inst. Metal. Fin. 82 (2004)

[351] Barshilia, H.P. et al.: Trans. Inst. Metal. Fin. 82 (2004) 3-4, S.123-128

[352] Koll, T. et al.: Stahl und Eisen 124 (2004) 8, S. 11-16
 [353] Siemens, P. et al.: metalloberllaeche 58 (2004) 9, S. 36-39
 [354] Weigt, W. et al.: Farbe & Lack 110 (2004) 10, S. 20-25

[355] Barsnick, U.: metalloberflaeche 58 (2004) 11, S. 22-25
 [356] Maul, R. et al.: Farbe & Lack 110 (2004) 11, S. 68-78
 [357] Anon: metalloberflaeche 58 (2004) 11, S. 32-33

[358] Schwarz, B. et al.: besser lackieren 6 (2004) 18, S. 12 [359] Reformatskaja, I.N. et al.: zascita metallov 40 (2003) 3, S. 229–235

[360] Tjurin, A.G.: zascita metallov 40 (2003) 3, S. 256-262 [361] Donchev, A. el al.: metalloberflaeche 58 (2004) 9, S. 32-34

[362] Schetty, R. et al.: PLUS 6 (2004) 9, S. 1439-1444 [363] Schulz, D.: PLUS 6 (2004) 9, S. 1512-1514

[364] Herzog, T. et al.: PLUS 6 (2004) 9, S. 1556-1565

[365] Tanaka, H. et al.: PLUS 6 (2004) 9, S. 1567-1575 [366] Flottmann, D. et al.: Galvanotechnik 96 (2005) 1,

[366] Flottmann, D. et al.: Galvanotechnik 96 (2005) l, S. 72–79

[367] Crotty, D.: Plat. & Surf. Finishing 91 (2004) 10, S. 56 59 [368] Cheng et al.: mst/news4 (2004) 4, S. 45-47 [369] Katthak, B.Q. et al.: Indian surface finishing 1 (2004)

[369] Katthak, B.Q. et al.: Indian surface finishing 1(2004) 1, S. 92-99 [370] Lechner, H.: Quality Engineering (2004) 10, S. 14-15

[371] Bykov, Ju.A. et al.: metalovedenije i term. obrabotka metallov $48\,(2003)\,6,\,S.\,19\,22$

[372] Sures, B. et al.: GIT 48 (2004) 8, S. 731-733

[373] Horst, J. et al.: GIT 48 (2004) 8, S. 734-739 [374] Hasenpusch, W.: Galvanotechnik 96 (2005) 2, S. 459-469

[375] Apostoli, P.: AIFM Galvanotecnica e nuove fini-

ture 14/55 (2004) 4, S. 202-207

[376] Smith, G.H.; AIFM Galvanotecnica e nuove finiture 14/55 (2004) 4. S. 213-229

[377] Stalder, C. et al.: Oberflaechen Polysurfaces 45 (2004)1, S.15-16

[378] Heiling, H.M.: Galvanotechnik 96 (2005) 2, S. 305-310 [379] Anon.: JOT 44 (2004) 8, S. 46

[380] Bergmann, J.: metalloberflaeche 58 (2004) 7-8, S. 10-12

[381] Herbert, D.: metal finishing 102 (2004) 7/8, S. 22-28 [382] Boatright, B.: metal finishing 102 (2004) 7/8, S. 8-12 [383] Massarsky, M.: metal finishing 102 (2004) 7/8, S. 14-20

[384] Jones, T.: metal finishing 102 (2004) 7/8, S. 45-57 [385] Crosby, J. et al.: Galvanotechnik 96 (2005) 2, S. 311-322

[386] Krishnaveni, K. et al.: Indian Surface Finishing I (2004) 1, S. 52–58

[387] Pushpavanam, M.: Indian Surface Finishing I (2004) I, S. 62-65

[388] Heiman, S. et al.: Plat. & Surf. Finishing 91 (2004) 9, S. 8-10

[389] Huang, C.-M. et al.: Plat. & Surf. Finishing 91 (2004) 9, S. 34–38

[390] Pannosian, Z. et al.: Plat. & Surf. Finishing 91 (2004) 9, S. 48--52

[391] Berger, S.: metalloberflaeche 58 (2004) 9, S. 24-25 [392] Zhang, Y. et al.: Plat. & Surf. Finishing 91 (2004) 9, S. 38-43

[393] Grover, A.K. et al.: Indian Surface Finishing $l\,(2004)$ 1, S. 69–77

[394] Bhatgadde, L.G. et al.: Indian Surface Finishing I (2004)1, S. 104–112

[395] Stuetz, A. et al.: metalloberflaeche 58 (2004) 9, S. 16-19

[396] Koch, H.-R.: metalloberflaeche 58 (2004) 9, S. 20-23
 [397] Popov, B.N.: Plat. & Surf. Finishing 91 (2004) 10, S. 40-49

[398] Beyer, K. et al.: Galvanotechnik 96 (2005) 2, S. 301-304[399] Ascenzo, R. et al.: products finishing 68 (2004) 11,S. 44-49

 $\left[400\right]$ Whedon, D.M. et al.: metal finishing 102 (2004) 9, S. 46--48

[401] Keers, G.: metalloberflaeche 58 (2004) 11, S. 17–21 [402] Anon.: JOT 44 (2004) 11, S. 76–77

[403] Little, M.J.: products finishing 68 (2004) 12, S. 52–54 [404] Pawlowski, W.A.: zascita metallov 40 (2004) 4, S. 400-403

[405] Goenka, S.B.: Indian Surface Finishing I (2004) I, S. 30 35 [406] McElroy, B.: products finishing 69 (2005) 2, S. 50 53 [407] Heydecke, J.: Galvanotechnik 96 (2005) 3, S. 713-722 [408] Schloske, A. et al.: metalloberflaeche 58 (2004) 11, S. 12 -16

[409] Dargis, R.: products finishing 69 (2005) 2, S. 12

[410] Bjelobaba, A.G. et al.: galvanotechnika i obrabotka poverchnosti 12 (2004) 3, S. 30–34

[411] Dumitru, G.: Oberflaechen Polysurfaces 45 (2004) 1, S. 10-13

[412] Siegelt, I.: metalloberflaeche 58 (2004) 9, S. 40-41 [413] Velek, J. et al.: Galvanotechnik 96 (2005) 3, S. 684-699

[414] Gunda, N. et al.: advanced materials & processes

```
162 (2004) 9, S. 27-28
                                                                   [461] Young, G.L.: Plat. & Surf. Pinishing 91 (2004) 11, S.
[415] Kickhoff, J.: besser lackieren 6 (2004) 18, S. 5.
[416] Shaw, G.: products finishing 69 (2005) 2, S. 42-46
                                                                   26-29
                                                                   [462] Chang-song, D. et al.: Plat. & Surf. Finishing 91
[417] Hipke, T. et al.: JOT 44 (2004) 9, S. 134-138
                                                                   (2004) 11, S. 34-39.
[418] Christ, H.J.: besser lackieren 6 (2004) 19, S. 5
[419] Herrmann, T.: besser lackieren 6 (2004) 15, S. 11
                                                                   [463] Arthanareeswari, M. et al.: Indian Surface Finish-
[420] Spyrou, E.: metalloberflaeche 58 (2004) 10, S. 28-30
                                                                   ing l (2004) l, S. 80-88
[421] Hanli, B. et al.: besser lackieren 6 (2004) 20, S. 10
                                                                   [464] Hesse, V.-C.: metalloberflaeche 58 (2004) 9, S.43-45
                                                                   [465] Fath, A.; metalloberflaeche 58 (2004) 9, S. 46-50
[422] Somborn, R.: Farbe & Lack 110 (2004) 12, S. 38 39
                                                                   [466] Rudy, S.F.: Plat. & Surf. Finishing 91 (2004) 12, S.
[423] Knofe, R.: metalloberflaeche 58 (2004) 10, S.42-43
[424] Hupe, J.: PLUS 6 (2004) 11, S. 1820-1826
                                                                   [467] Schwerdt, C. et al.: Stahl und Eisen 124 (2004) 9, S.
[425] Hanli, B. et al.: besser lackieren 6 (2004) 19, S. 10
[426] Herrmann, T.: besser lackieren 6 (2004) 19, S. 11
                                                                   69-74
                                                                   [468] Anon.: products finishing 69 (2005) 3, S. 42–15 [469] Wilbuer, K.: JOT 45 (2005) 1, S. 42–13
[427] Maggiore, G.: besser lackieren 6 (2004) 20, S. 8
[428] Hess, M.: besser lackieren 6 (2004) 20, S. 12
                                                                   [470] Slogsnat, R.: Galvanotechnik 96 (2005) 3, S. 573-
[429] Gamero, J.: metallobcrflaeche 58 (2004) 10, S. 32-37
[430] Kuehlkamp, P.: PLUS 6 (2004) 11, S. 1927-1940
[431] Mueller, F.: metalloberflaeche 58 (2004) 12, S. 13-16
                                                                   [471] Rudnev, W.S. et al.: zascita metallov 40 (2004) 4, S.
[432] Walter, N.: metalloberflaeche 58 (2004) 10, S. 38-41
                                                                   393-399
                                                                   [472] Sondermann, T: JOT 44 (2004) 11, S. 56-59
[433] Krieg, M.: JOT 44 (2004) 11, S. 44°16
                                                                   [473] Sherwood, B.J.: metal finishing 102 (2004) 11, S. 47
[434] Schulze, L.: JOT 44 (2004) 11, S. 48-51
[435] Rieth, B.: Aluminium 80 (2004) 10, S. 17
                                                                   [474] Giebler, E.: Trans. Inst. Metal. Fin. 82 (2004) 3-4, S.
                                                                   75-82
[436] Peters, N.H. et al.: metalloberflaeche 58 (2004) 11,
                                                                   [475] Broomen, E.W.: Plat. & Surf. Finishing 91 (2004)
[437] Timmermann, E.-H.: besser lackieren 6 (2004) 8, S. 11
                                                                   12, S. 67
                                                                   [476] Dezfuli, R.: JOT 44 (2004) 12, S. 38-42
[438] Weinmann, K.: Galvanotechnik 96 (2005) 3, S. 724-727
[439] Wenclawiak, M.: metal finishing 102 (2004) 10, S.
                                                                    [477] Schuetze, T: JOT 44 (2004) 12, S. 64-66
                                                                   [478] Ackermann, P.: smm 105 (2004) 21, S. 14-16
[440] Wherrett, M.R. et al.: metal finishing 102 (2004) 10,
                                                                   [479] Litovka, Ju.W. et al.: galvanotechnika i obrabotka
                                                                    poverchnosti 12 (2004) 3, S. 14-18
S. 23-29
[441] Huestens, J. et al.: UmweltMagazin 2004, 2, S. 42–48
                                                                    [480] Koenig, U.: metalloberflaeche 58 (2004) 12, S. 21-26
[442] Sherwood, B.J.: metal finishing 102 (2004) 9, S. 86-87
                                                                   [481] Anon.: Draht (2004) 5, S. 16-21
[443] Schreier, J.: Deutschland innovativ 2005; 11/2004,
                                                                    [482] Metzner, C. et al: JOT45 (2005) l, S. 52-56
                                                                    [483] Uhde; D.W. metal finishing 102 (2004) 9, S. 64-73
S.126-130
                                                                    [484] Allmueller, S.: JOT 44 (2004) 10, S. 86-87
[444] Niemczewski, B.: Plat. & Surf. Finishing 91 (2004)
                                                                    [485] Gruhn, M.: JOT 44 (2004) 12, S. 22
9. S. 44-47
[445] Sobotta, R. et al.: metalloberflaeche 58 (2004) 9, S.
                                                                    [486] Powers, H.: products finishing 69 (2005) 2, S. 51-55
                                                                   [487] Hermann, A.: JOT 45 (2005) I, S. 19-21
[488] Adelsberger, M.: JOT45 (2005) I, S. 22-23
[446] Jiang, H. et al.: Indian Surface Finishing I (2004) I,
                                                                    [489] Anon.: JOT 45 (2005) 1, S. 27-29
S.19-20
                                                                    [490] Hanli, B. et al.: JOT 45 (2005) l, S. 35-38
[447] Durkee, J.B.: metal finishing 102 (2004) 7/8, S. 62-69
[448] Ondratschek, D.: besser lackieren 6 (2004) 18, S. 8
                                                                    [491] Ondratschek, D.: besser lackieren 7 (2005) 1, S. 8
[449] Bons, M.: besser lackieren 6 (2004) 18, S. 10-12
                                                                    [492] Dutton, R.: metal finishing 102 (2004) 11, S. 12-15
 450] Money, M. et al.: Galvanotechnik 96 (2005) 3, S.
                                                                    [493] Kiene, J.: besser lackieren 6 (2004) 19, S. 4
                                                                    [494] Walsh, F. et al.: AIFM Galvanotecnica e nuove
 588-593
                                                                    finiture 14/55 (2004) 5, S. 284-288
[451] Martyak, N.M. et al.: Galvanotechnik 96 (2005) 3,
 S.594-601
 [452] Kutzschbach, P.: Galvanotechnik 96 (2005) 3, S.
 560-570
```

[495] Hasegawa, K. et al.: Plat. & Surf. Finishing 91 (2004) 11, S. 20-25 [496] Labuda, W.: ReinRaumTechnik 6 (2004) 3, S. 12-16 [497] Panossian, Z. et al.: Plat. & Surf. Finishing 91 (2004) [498] Beindorf, J. et al.: Stahl und Eisen 124 (2004) 10, S. 53-60

[499] Anon.: smm 105 (2004)22, S. 120-121 [500] Vollrath, E.: Stahl und Eisen 124 (2004) 9, S. 92-93

[502] Riester, M.: JOT 45 (2005) 1, S. 9-11 [503] Herrmann, T.: besser lackieren 6 (2004) 21, S. 10

[504] Lucas, D.: metal finishing 103 (2005) l, S. 11 [505] Anon.: besser lackieren 6 (2004) 17, S. 6

[501] Storz, A.: besser lackieren 7 (2005) I, S. 12

[506] Durkee, J.B.: metal finishing 102 (2004) 10, S. 55-59 [507] Awad, S.B.: metal finishing 102 (2004) 9, S. 56-61

finiture 14/55 (2004) 4, S. 208-212

S. 8-9

66-69

354-357

[453] Cross, I. et al.: Plat. & Surf. Finishing 91 (2004) 10,

[454] Talbot, J.B.: Plat. & Surf. Finishing 9l (2004) 10, S.

[455] Hui, L. et al.: Plat. & Surf. Finishing 9l (2004) 10, S.

[456] Wingenfeld, R.: AIFM Galvanotecnica e nuovo

[457] Brooman, E.W. metal finishing 102 (2004) 10, S. 42-53

[458] Schpanko, S.P. et al.: zascita metallov 40 (2004) 4, S.

[459] Brooman, E.W: metal finishing 102 (2004) 9, S. 75-82

[460] Tiefenbacher, A.: Galvanotechnik 96 (2005) 3, S.

- [508] Durkee, J.B.: metal finishing 102 (2004) 11, S.45-46 [509] Sinjawskij, W.S. et al: zascita metallov 40 (2004) 4, S.341-347
- [510] Gruskza, A.: Erzmetall 57 (2004) 6, S. 354-355 [511] Rosen, H.L. et al.: metal finishing 102 (2004) 9, S. 50-54
- [512] Polukarpov, Ju.M. et al.: zascita metallov 40 (2004) 5. S. 451-155
- [513] Grigoriev, W.P. et al.: zascita metallov 40 (2004) 4, S 358-364
- [514] Schpanko, S.P. et al.: zascita metallov 40 (2004) 4, S. 365-369
- [515] Kusnetsov, W.W. et al.: zascita metallov 40 (2004) 4, S. 379-376
- [516] Gassner, F.: Galvanotechnik 96 (2005) 4, S. 818-822 [517] Kruglikov, S.S. et al.: galvanotechnika i obrabotka poverchnosti 12 (2004) 3, S. 34-16
- [518] Kato, M. et al.: gold bulletin 37 (2004) 1–2, S. 37–44 [519] Fisher, B.: Trans. Inst. Metal. Fin. 82 (2004) 3-4, S. B21-B29
- [520] Mantcheva, R.: Trans. Inst. Metal. Fin. 82 (2004) 3-4. S. 83-86
- [521] Linde, R.: Galvanotechnik 96 (2005) 4, S. 848-853 [522] Hima, A.: Galvanotechnik 96 (2005) 4, S. 831-833 [523] Martyak, N.M. etal.: Plat. & Surf. Finishing 91 (2004) 11 S 30-33
- [524] Moebius, A. et al.: Galvanotechnik 96 (2005) 4, S. 834-839
- [525] Tiefenbacher, A.: PLUS 7 (2005) 1, S. 58-61
- [526] Dobberschuetz, G.: Galvanotechnik 96 (2005) 4, S.
- [527] Yamagishi, K. et al.: Trans. Inst. Metal. Fin. 82 (2004) 3-4, S. 114-117
- [528] Arendt, N. et al.: PLUS 6 (2004) 12, S. 2045-2050
- [529] Venz, R.: Galvanotechnik 96 (2005) 4, S. 824-828 [530] Cortie, M.B.: gold bulletin 37 (2004) 1-2, S. 12-19
- [531] Anon.: JOT 44 (2004) 12, S. 42-43 [532] Judin, R.A. et al.: stal 74 (2005) 9, S. 75-76
- [533] Schaefger, G.: email 52 (2004), S. 90-95
- [534] Kuo, H.-H. et al.: Plat. & Surf. Finishing 91 (2004)
- [535] Stoyanova, E. et al.: Trans. Inst. Metal. Fin. 82 (2004) 5-6 S 157-163
- [536] Krischtal, M.M.: metalovedenije i termitscheskaja obrabotka metallov 49 (2004) 9, S. 20-25
- [537] Crichton, T.J. et al.: Trans. Inst. Metal. Fin. 82 (2004) 5-6 S. 169 173
- [538] Heydecke, J.: Cialvanotechnik 96 (2005) 4, S. 840-846 [539] Kruglikov, S.S. et al.: galvanotechnika i obrabotka poverchnosti 12 (2004) 4, S. 28-32
- [540] Brand, I. et al.: metalloberflaeche 58 (2004) 12, S. 27-31
- [541] Schaeppi, A.: smm 106 (2005) 1/2, S. 27-29 [542] Eisenlohr, J.: JOT 45 (2005) 1, S. 58-59
- [543] Horschig, J.: besser lackieren 6 (2004) 15, S. 7
- [544] Walther, J. et al.: metalloberflaeche 58 (2004) 12, S. 32-34
- [545] Moeller, B.: besser lackieren 6 (2004) 21, S. 16 [546] Bauer, E.: JOT 45 (2005) 2, S. 20-21
- [547] Horber, M.: JOT 45 (2005) 2, S. 22-26
- [548] Hermann, T. et al.: JOT 45 (2005) 2, S. 34-39
- [549] Hanli, B. et al.: JOT 45 (2005) 2, S. 46°17
- [550] Somborn, R.: Farbe & Lack 111 (2005) 2, S. 49-50

- [551] Palmer, J.: metal finishing 103 (2005) l, S. 9-10
- [552] Riester, M.: besser lackieren 7 (2005) l, S. 10
- [553] Timmermann, E.-H.: besser lackieren 6 (2004) 21, S. 5
- [554] Ondratschek, D.: besser lackieren 6 (2004) 21, S. 8
- [555] Riester, M.: besser lackieren 7 (2005) 2, S. 10 [556] Lnopp, R. et al.: besser lackieren 7 (2005) 2, S. 12
- [557] Pasternack, G.: metal finishing 103 (2005) 1, S. 28-37
- [558] Ondratschek, D.: besser lackieren 7 (2005) 3, S, 8 [559] Dikinis, V. et al.: Trans. Inst. Metal. Fin. 82 (2004) 3-4, S. 98-104
- [560] Mohamed, H.E. elal.: Metall 58 (2004) 10, S. 637-641
- [561] Pushpanavam, M. et al.: Trans. Inst. Metal. Fin. 82 (2004) 3-4, S. 174-180
- [562] Riester, M.: JOT 45 (2005) 2, S. 18-19
- [563] Kowalenko, W.L. et al.: galvanotechnika i obrabotka poverchnosti 12 (2004) 4, S. 35-41
- [564] Ondratschek, D.: besser lackieren 7 (2005) 2, S. 8
- [565] Saas, B.: metal finishing 103 (2005) l, S. 14 [566] Valero, G.: metal finishing 103 (2005) l, S. 15-19
- [567] Blocki, S.: metal finishing 103 (2005) l, S. 26-27
- [568] Lindenbeck, D.: cav 38 (2005) 2, S. 16-17
- [569] Wolf, R. et al.: metalloberflaeche 58 (2004) 10, S.
- [570] Helming, C.: metalloberflaeche 58 (2004) 10, S. 15-17
- [571] Riester, M.: metalloberflaeche 58 (2004) 10, S. 18-19 [572] Schulz, D.: JOT 44 (2004) 11, S. 26-29
- [573] Hohmann, S.: JOT 44 (2004) 11, S. 30-31
- [574] Mitschele, M.: JOT 44 (2004) 11, S. 42-43
- [575] Linn, A.N. et al.: Plat. & Surf. Finishing 91 (2004) 11.S.7-8
- [576] Ibrahim, M.A.M. et al.: Trans. Inst. Metal. Fin. 82 (2004) 3-4, S. 87-92
- [577] Ivaskevic, E. et al.: Trans. Inst. Metal. Fin. 82 (2004) 3-4, S. 93-97
- [578] Lansdell, P.A.W. et al.: Trans. Inst. Metal. Fin. 82 (2004) 3-4, S. 105-113
- [579] Bozzini, B. et al.: Trans. Inst. Metal. Fin. 82 (2004) 3-4. S. 118-122
- [580] Silomon, M.: metalloberflaeche 58 (2004) 10, S. 23-27 [581] Hamilton, A.C.: Plat. & Surf. Finishing 91 (2004) 8,
- [582] Stangl, M. et al.: Galvanotechnik 96 (2005) 5, S. 1084-1087
- [583] Money, M. et al.: Galvanotechnik 96 (2005) 5. S. 1068-1073
- [584] Brown, R.: metal finishing 103 (2005) 2, S. 22-28 585] Oberseider, M. et al.: Galvanotechnik 96 (2005) 5,
- S. 1214-1225 [586] Girciene, O. et al.: Trans. Inst. Metal. Fin. 82 (2004) 5-6, S. 137-140
- [587] Dahlgren, E. et al.: Plat. & Surf. Finishing 92 (2005) LS. 36-41
- [588] Burckhardt, S.: IDR 39 (2005) 1, S. 78-79
- [589] Burckhardt, S.: Industrial Diamond Review 65 (2005)1, S. 40-41
- 590] Rauscher, G.: JOT 45 (2005) 2, S. 54-56
- [591] Gabe, R.: Trans. Inst. Metal. Fin. 82 (2004) 5-6, S. 181-184
- [592] Lomax, P: products finishing 69 (2005) 5, S. 42-46 [593] Bjerklie, S.: metal finishing 103 (2005) 2, S. 16-20
- [594] Anon.: products finishing 69 (2005) 5, S. 47 49

[595] Federmann, G.A. et al.: metal finishing 103 (2005) 2, S. 40-42

[596] Opiekun, Z.A. et al.: Metall 59 (2005) 1/2, S. 27-29 [597] Timmermann, E.-H.: besser lackieren 7 (2005) 3, S. 5

[598] Richter, G.: JOT 45 (2005) 3, S. 38-44

[599] Anon.: JOT 45 (2005) 3, S. 46-51

[600] Dahlhaus, M. et al.: products finishing 69 (2005) 4, S. 50-54

[601] Perlygin, Ju.P. et al.: galvanotechnika i obrabotka poverchnosti 12 (2004) 4, S. 42 45

[602] Anon.: JOT 44 (2004) 11, S. 32-37

[603] Heimlich, B.: JOT 44 (2004) 11, S. 38-41 [604] Morgenschweis, C.: JOT 44 (2004) 12, S. 50-52

[605] Kuehl, K.: Oberflaechen Polysurfaces 45 (2004) 6,

[606] Kohaupt, U.: Stahl und Eisen 124 (2004) 12, S. 166-168

[607] Bobuch, L.W. et al.: stal 73 (2004) 9, S. 38-40

[608] Anon.: besser lackieren 6 (2004) 15, S. 5

[609] Heimann, S. et al.: Plat. & Surf. Finishing 91 (2004) 12. S. 8-11

[610] Martyak, N.M. et al.: Plat. & Surf. Finishing 91 (2004) 12, S. 32-37

[611] Mangolini. F. et al.: AIFM Galvanotecnica e nuove finiture 14/55 (2004) 4, S. 278-283

[612] Freudenberger, R.: Galvanotechnik 96 (2005) 5, S. 1074-1083

[613] Socha, J. et al.: Inzynieria Powierzchni (2004) 1, S. 3-10 [614] El-Chickh, F.M. et al.: galvanotechnika i obrabotka poverchnosti 12 (2004) 4, S. 14-23

[615] Guliverts, A.N. et al.; Trans. Inst. Metal. Fin. 82 (2004) 5-6 S 147-149

1616] Sekar, R. et al: Trans. Inst. Metal. Fin. 82 (2004) 5-6, S. 164-168

[617] Surviliene, S. et al.: Trans. Inst. Metal. Fin. 82 (2004) 5-6, S. 185-189

[618] Nelissen, G. et al.: Trans. Inst. Metal. Fin. 82 (2004) 5-6 S 133-138

[619] Fath, A.: Galvanotechnik 96 (2005) 6, S. 1319-132 [620] Wingenfeld, P.: AIFM Galvanotecnica e nuove finiture 14/55 (2004) 5, S. 268-270

[621] Martyak, N.M. et al.: Trans. Inst. Metal. Fin. 82 (2004) 5-6, S. 150-156

[622] Sekar, R. et al.: Plat. & Surf. Finishing 92 (2005) 3, S. 38-68

[623] Daniels, U.: JOT 45 (2005) 4, S. 74-75

[624] Funk, S.: Galvanotechnik 96 (2005) 5, S. 1088-1092

[625] Paatsch, W.: AIFM Galvanotecnica e nuove finiture 15/56 (2005) l, S. 12-14

[626] Baudrand, S.: Plat. & Surf Finishing 92 (2005) 1, S. 30-34

[627] Barba, D.W. et al.: Indian Surface Finishing I (2004) 4, S. 55-63

[628] Graves, B.A.: products finishing 69 (2005) 5, S. 56-59 [629] Schadrakov, N.T. et al.: zascita metallov 40 (2004) 6, S. 634-640

[630] Valero, G.: metal finishing 103 (2005) l, S. 6-7 [631] Banfi, M.: AIFM Galvanotecnica e nuove finiture

14/55 (2004) 5, S. 272-277

[632] Ellis, A. et al.: Plat. & Surf. Finishing 92 (2005) 2, S.

[633] Kluivers, R: JOT 45 (2005) 4, S. 50-52

[634] Romito, J.: products finishing 69 (2005) 6, S. 553-557 [635] Neitzke, M.: Galvanotechnik 96 (2005) 7, S. 1569-

[636] Gey, C.: smm 106 (2005) 5, S. 64-67

[637] Brand, J.: Galvanotechnik 96 (2005) 7, S. 1700-1704

[638] Meik, O. et al.: JOT 45 (2005) 3, S. 22-27

[639] Pietschmann, N. et al.: Farbe & Lack 111 (2005) 4, S 140-146

[640] Steinfeldt, M. et al.: Farbe & Lack 111 (2005) 4, S. 152-157

[641] Anon.: besser lackieren 7 (2005) 4, S. 7

[642] Schlaich, B.: JOT 45 (2005) 4, S. 80-82

[643] Ondratschek, D.: besser lackieren 7 (2005) 6, S. 8 [644] Somborn, R.: Farbe & Lack 111 (2005) 4, S. 168-170

[645] Gilbert, L.L.: products finishing 69 (2005) 6, S. 40-45

[646] Anon.: besser lackieren 7 (2005) 5, S. 16

[647] Walsh, E. et al.: AIFM Galvanotecnica e nuove finiture 15/56 (2005) 1, S. 26-32

[648] Nieland, S.: PLUS 7 (2005) 3, S. 515-520

[649] Pascale, D.: Metal Finishing 103 (2005) 2, S. 36-39

[650] Neumaier, P.: JOT 45 (2005) 3, S. 56-61

[651] Schmauz, G. et al.: JOT 45 (2005) 3, S. 70-74 [652] Sundaram, V.: Indian Surface Finishing I (2004) 4,

[653] Neumaier, P. et al.: metal finishing 103 (2005) 4, S. 31 - 34

[654] Zimmermann, A. et al.: Galvanotechnik 96 (2005) 6. S. 1474-1481

[655] Suess, M.: metalloberflaeche 58 (2004) 1/2, S. 22-27 [656] Sirotkin, W.I. et al.: Galvanotechnika i obrabotka poverchnosti 13 (2005) 1, S. 44-49

[657] Riester, M.: JOT 45 (2005) 5, S. 14-16

[658] Anon.: besser lackieren 7 (2005) 2, S. 2

[659] Schneidau, V.: besser lackieren 7 (2005) 2, S. 7

[660] Krammer, R.: JOT 44 (2004) 12, S. 44-46

[661] Durkee, J.B.: metal fluishing 103 (2005) 1, S. 50-52

[662] Mamber, A.: JOT 4 (2004) 12, S. 54-56 [663] Heise, N.: JOT 45 (2005) 2, S. 48-52

[664] Adam, A. et al.: Galvanotechnik 96 (2005) 6, S. 1335-1341

[665] Plieth, W. et al.: Galvanotechnik 96 (2005) 6, S. 1328-1334

[666] Kelcher, S. et al.: Plat. & Surf. Finishing 92 (2005) 1, S. 24-29

[667] Lei, W.N. et al.; Trans. Inst. Metal. Fin. 82 (2004) 5-6, S. 141-143

[668] Guhvets, A.N. et al.: Trans. Inst. Metal. Fin. 82 (2004) 5-6, S. 144-148

[669] Mondal, K. et al.: Plat. & Surf. Finishing 92 (2005) 1, S. 42-44

[670] He, A. et al.: Plat. & Surf. Finishing 92 (2005) 2, S. 30-36 [671] Wade, W.H. et al.: Plat. & Surf. Finishing 92 (2005)

2, S. 22-23

[672] Shpanko, S.P. et al.: zascita metallov 40 (2004) 6, S.

[673] Dixon, F.M. et al.: Plat. & Surf. Finishing 92 (2005) 3 S 6-7

[674] Huixiong, Z. et al.: Plat. & Surf. Finishing 92 (2005) 3.S.40-44

[675] Milad, G.: metal finishing 103 (2005) 2, S. 29-33

[676] Berger, S. et al.: Plat. & Surf. Finishing 92 (2005) 3,

```
[726] Anon.: smm 106 (2005) 7, S, 101
[677] Wingenfeld, P.: AIFM Galvanotecnica e nuove
                                                                      [727] Mandich, N.: metal finishing 103 (2005) 3, S. 29-35
 finiture 15/56 (2005) 1, S. 40-44
                                                                      [728] Spiridonov, B.A.: zascita metallov 41 (2005) 3, S. 273-277
 [678] Jimenez, A. et al.: JOT 45 (2005) 4, S. 68-71
                                                                      [729] Mandich, N.: metal finishing 103 (2005) 4, S. 36-40
[679] Chang, J.-S. et al.: Plat. & Surf. Finishing 92 (2005)
                                                                      [730] Krastev, I et al.; Galvanotechnik 96 (2005) 8. S.
                                                                      1790-1795
[680] Dahlnaus, M.: JOT 45 (2005) 4, S. 72-73
                                                                      [731] Cross, Let al.: Plat. & Surf. Finishing 92 (2005) 5, S. 8-9
[681] Techal, A. et al.: Galvanotechnik 96 (2005) 6, S. 1377-
                                                                      [732] Balakrishna, N. et al.: Plat. & Surf. Finishing 92
                                                                     (2005) 5, S. 56-61
[682] Holtkamp, H. et al.: Stahl und Eisen 125 (2005) 1, S. 557
                                                                     [733] Socha, J. et al.: Inzynieria Powierzchni (2004) 3, S. 20-28
[683] Shaw, A.: metal finishing 103(2005)3,8.13-16
                                                                      [734] Weber, J.A. et al.: Inzynieria Powierzchni (2004) 4,
[684] Thull, R.: Galvanotechnik 96 (2005) 7, S. 1580-1588
                                                                     S. 20-32
                                                                     [735] Unruh, N.M.: metalloberflaeche 58 (2004) 1/2, S.
[685] Dietz, A.: Galvanotechnik 96 (2005) 7. S. 1611-1617
[686]Chatterjee, B.: Galvanotechnik 96 (2005) 7, S. 1589-1599
[687] Holtkamp, H. et al.: baender bleche rohre 46 (2005)
                                                                     [736] Unruh, N. M.: metalloberflaeche 58 (2004) 3, S. 38-41
3/4.S.56-57
                                                                     [737] Smirnov, K.J.: Galvanotechnika i obrabotka
poverchnosti 12 (2004) 1, S. 12–17
[688] Greiner, W.: JOT 45 (2005) 5, S. 38-39
[689] Valero, G.: metal finishing 103 (2005) 2, S. 34
                                                                     [738] Ollagnier, A. et al.: metal finishing 103 (2005) 5, S.
[690] Barmbald, T.; JOT 45 (2005) 4, S. 46-48
                                                                     56-63
                                                                     [739] Hosthemke, H. et al.: AIFM Galvanotecnica c nuove finiture 15/56 (2005) I, S. 16-20
[691] Cook, T.H.: metal finishing 103 (2005) 4, S. 46-50
[692] Koppitz, F.-D.: metalloberflaeche 58 (2004)4, S. 38-43
[693] Knopp, R. et al.: besser lackieren 7 (2005) 8, S. 10
                                                                     [740] Kuhn, A.: metal finishing 103 (2005) 4, S. 41 45
[694] Porter, C. et al.: Plat. & Surf. Finishing 92 (2005) 4,
                                                                     [741] Blachowicz, E. et al.: Inzynieria Powierzchni (2004)
S 49-53
                                                                     4 5 34-44
                                                                     [742] Karthikeyan, J.: advanced materials & processes
[695] Morstein, M. et al.: smm 106 (2005) 7, S, 37-42
                                                                     163 (2005) 3, S. 32 35
[696] Lux, S.: smm 106 (2005) 6, S. 79-84
[697] Mechtel, K.: besser lackieren 7 (2005) 5, S. 16
                                                                     [743] Xu, G. et al.: Inzynieria Powierzchni (2004) 4, S. 8-18
[698] Joseph, R.M.: metal finishing 103 (2005) 3, S. 36-41
                                                                     [744] Jacobs, D.: email 52 (2004) 2, S. 30-38
[700] Waltenspuehl, P. JOT 45 (2005) 5, S. 36-37
                                                                     [745] Skonieczny, W. et al.: Inzynieria Powierzchni (2004)
[701] Schmidt, U.: JOT 45 (2005) 5, S. 40-43
 [702] Anon.: JOT 45 (2005) 5, S. 44-45
                                                                     [746] Huellweck, G.: JOT 45 (2005) 5, S. 48-54
[703] Rentschler, S.: besser lackieren 7 (2005) 8, S. 9
[704] Schmutz, P. et al.: GIT 49 (2005) 4, S. 422-423
                                                                     [747] Krammer, R.: JOT 45 (2005) 5. S. 56-59
[748] Klobes, K.-H.: Galvanotechnik 96 (2005) 7, S. 1562-1568
[705] Bertling, F. et al.; wlb (2005) 1-2, S. 15-18
                                                                     [749] Kutlu, I. et al.: JOT 45 (2005) 5, S. 48-49
 [706] Anon.: JOT 45 (2005) 1, S. 46-47
                                                                      [750] Little, M.J.: products finishing 69 (2005) 9, S. 54-57
[707] Stangl, M. et al.: Galvanotechnik 96 (2005) 7, S.
                                                                     [751] Schreiber, G.: metalloberflaeche 58 (2004) 3, S. 34-37
1576-1579
                                                                     [752] Mark, Th.: Galvanotechnik 96 (2005) 3. S. 1803-1819
                                                                     [753] Ellringmann, H.: Galvanotechnik 96 (2005) 8, S.
[708] Senoner, M. et al.: metalloberflaeche 58 (2004) 1/2,
S 28-31
                                                                     1852-1860
[709] Deepa, B. et al.: Plat. & Surf. Finishing 92 (2005) 4,
                                                                     [754] Luderer, F.: besser lackieren 7 (2005) 9, S. 10
                                                                     [755] Winkler, F. et al.: Galvanotechnik 96 (2005) 8, S.
S. 54-57
[710] Fode, P.: JOT 45 (2005) 4, S. 84-85
[711] Riester, M.: JOT 45 (2005) 4, S. 8-12
                                                                     [756] Guttmann, M. et al.: metalloberflaeche 58 (2004) 4,
[712] Bjerklie, S.: metal finishing 103 (2005) 3, S. 8-12
                                                                     S 22-30
[713] Winkel, P.: Galvanotechnik 96 (2005) 7. S. 1724-
                                                                     [757] Schultrich, B.: JOT 45 (2005) 4, S. 76-78
                                                                     [758] Lackner, J.M. et al.: Galvanotechnik 96 (2005) 8, S.
[714] Winkel, P.: Galvanotechnik 96 (2005) 8, S. 1960-1969
                                                                     1934-1939
[715] Rudy, S.F.: Plat. & Surf. Finishing 92 (2005) 5, S. 40–41 [716] Telukdarie, A. et al.: Plat. & Surf. Finishing 92 (2005)
                                                                     [759] Liang, H. et al.: Inzynieria Powierzchni (2004) 3, S.
5, S. 50-55
                                                                     [760] Gulbinski, W. et al.: Inzynieria Powierzchni (2004)
[717] Persner, C.: GIT 49 (2005) 4, S. 324-325
                                                                     4, S. 51-56
[718] Eble, O.R. et al: metalloberflaeche 58 (2004) 5, S. 36-39
                                                                     [761] Klimek, L.: Inzynieria Powierzchni (2004) 4, S. 63-66
[719] Kenny, A. et al.: Plat. & Surf. Finishing 92 (2005) 2,
                                                                     [762] Anon.: metalloberflaeche 58 (2004) 6, S. 48 49
                                                                     [763] Anon.: metalloberflaeche 58 (2004) 5, S. 16-17
[720] Schulz, D.: JOT 45 (2005) 3, S. 62-63
                                                                     [764] Anon.: metalloberfiache 58 (2004) 4, S. 16-21
[721] Rau, I.: JOT 45 (2005) 4, S. 86-88
                                                                     [765] Timmermann, E.-H.: besser lackieren 7 (2005) 7, S. 7
[722] Durkee, J.B.: metal finishing 103 (2005) 2, S. 46-48
                                                                     [766] Somborn, R.: Farbe & Lack 111 (2005) 6, S. 44-46
                                                                     [767] Allmueller, S.: JOT 45 (2005) 6, S. 46-47
[723] Schaffner, W.M.: products finishing 69 (2005) 4, S. 38-41
[724] Tiller, C. et al.: JOT 45 (2005) 3, S. 76-77
                                                                     [768] Smeets, R.: Plat. & Surf. Finishing 92 (2005) 5, S.
[725] Gupta, P. et al.: Plat. & Surf. Finishing 92 (2005) 2,
```

S.48-52

[769] Anon.: metalloberflaeche 58 (2004) 6. S. 15-19

[770] Restle, J.: JOT 45 (2005) 6, S. 48

[771] Rademacher, L. et al.: metalloberflaeche 58 (2004) 6. S. 36-41

[772] Marschakov, I.K.; zascita metallov 41 (2005) 3, S. 227-233

[773] Oechsner, W.P. ei al.: Farbe & Lack 111 (2005) 7, S. 42-51

 $\left[774\right]$ Strekalov, P.W. et al.: zascita metallov 4l (2005) 3, S. 302–315

[775] Maurer, E. et al.: Plat. & Surf. Finishing 92 (2005) 6, S. 32-36

[776] Dybiec, C. et al.: Inzynieria Powierzchni (2004) 3, S.

[777] Stadibauer, E.: 01T 49 (2005) 6, S. 482-486 [778] Klank, D.: GIT 49 (2005) 6, S. 508-509 S. 10-11

[779] Schreinert, R.: JOT 45 (2005) 7, S. 52-55 [780] Wahl, D.: Galvanotechnik 96 (2005) 8, S. 1820-1828 [781] Richert, C. et al.: Plat. & Surf Finishing 92 (2005) 5,

[782] Dini, J.W.: Plat. & Surf. Finishing 92 (2005) 6, S. 28-29

[783] Dini, J.W.: Plal. & Surf. Finishing 92 (2005) 5, S. 34-35

[784] Dini, J.W.: Plat. & Surf. Finishing 92 (2005) 4, S. 36-

[785] Graham, T.J.: metal finishing 103 (2005) l, S. 13

[786] Zupancic, D. et al.: smm 106 (2005) 3, S. 24-28

[787] Wahl, D.: Galvanotechnik 96 (2005) 7, S. 1600-1610

[788] Durkee, J.B.: Plat. & Surf. Finishing 92 (2005) 5, S. 94–97

научно-производственное предприятие Техтиоопоров

Подготовка любой металлической поверхности под пайку, сварку, нанесение покрытий, и т.п.

- * Одностадийная подготовка алюминия под пайку, сварку
- * Обезжиривание
- * Подготовка поверхности под гальванику
- *Удаление различных отложений, загрязнений и т.д.
- *Технологические консультации, подбор оборудования
- *Высокое качество очистки

*полный пакет нормативной и технологической документации – гигиенические сертификаты, паспорта безопасности, заключения отраслевых институтов и головных предприятий различных отраслей промышленности.

Преимуществами препаратов являются высокая эффективность, простота применения, низкие рабочие температуры, взрыво- и пожаробезопасность, биоразлагаемость.

Использование универсальных технических очищающих препаратов позволяет исключить в технологии очистки горючие, экологически вредные материалы, что делает перспективным и экономически выгодным их широкое применение.

105187 г. Москва, ул. Мироновская, д. 10 А, НПП "Технобиор" т/ф: (8-495) 723-13-79, 796-20-54, 742-87-75, 369-51-09, 369-19-14, 742-93-56

internet:www.technobior.ru/surface.shtml e-mail: surface@technobior.ru

Опыт применения метода мембранного электролиза в гальваническом производстве на участке цинкования и кадмирования

Тураев Д.Ю.

Описан опыт применения метода мембранного электролиза на двух гальванических предприятиях, осущеаствляющих цинкование и кадмирование из цианистых электролитов с последующей обработкой оцинкованных или кадмированных изделий в растворах пассивации и осветления, содержащих соединения шестивалентного хрома. Мембранный электролиз применен для регенерации раствора пассивации цинковых и кадмиевых покрытий, извлечения соединений шестивалентного хрома из ванны улавливания, установленной после ванны осветления цинковых и кадмиевых покрытий, а также для извлечения кадмия и окисления цианид-ионов ванны улавливания, предназначенной для промывки деталей после операции цианистого кадмирования.

Results of the Application of the Method of Membrane Electrolysis in the Zinc and Cadmium Plating Line

Turaev D.Yu.

Experimental results of the operation of membrane electrolysis in two electroplating lines is described. The first plating line is zinc and cadmium plating from the cyanide baths. The second plating line is zinc plating from ammonium chloride bath. In both lines plated parts undergo pickling and chromate passivation. Both plating lines have reclaim tanks with process solutions. Hexavalent chromium compounds and cadmium are removed from rinse water in the reclaim tanks by means of membrane electrolysis. Cadmium is deposited as metal powder, hexavalent chromium is extracted as chromic acid solution. Cyanide ions are contained in the rinse water in the reclaim tank are oxidized at the anode. Cadmium powder after suitable treatment can be returned into the plating tank. Chromic acid solution is added into the chromate treatment tank.

Chromate passivating solution for the zinc and cadmium plated parts is regenerated also by membrane electrolysis. The regeneration process for passivating solution increases its life time.

Membrane cell for the regeneration passivating chromate solution #1 is used for the extract zine and cadmium ions from the chromate passivating solution. In this case the specific electric energy consumption for zinc and camium ions is rather high and is equal to 870,2 and 2045 kWthr/kg respectively.

Membrane cells used for the extraction chromate ions from the reclaim tanks after tanks containing solutions #1 and #2 and #4 and #5. Apparent transport number of chromate ions and specific electric energy consumption determined for membrane cell are equal to 7,35 % and 54,8 kWthr/kg of chromic oxide.

Membrane cell used for the extraction of chromate ions from the reclaim tank permits to maintain the concentration of the Cr^{6^+} in the rinse water at the level of ${\sim}0.5~\mathrm{g/l}$ (see Fig 1). This result permits to decrease the input of hexavalent chromium into the flowing rinse water at least by 100 times.

The membrane cell is used for deposit cadmium powder from rinse water in the reclaim tank. The oxidation of cyanide ions proceeds at the graphite anode. The concentration of sodium hydroxide is increasing in the cathode compartment during the electrolysis. Solution of sodium hydroxide is used for the replenishment of the cadmium cyanide plating bath. Membrane cell in the reclaim tanks allows to maintain the concentration of cadmium ions and cyanide below 0.4 and 0.3 g/l respectively and reduce their input into waste water by 87 and 366 times.

The application of the method of membrane electrolysis in the plating line permits to provide closed cycle for toxic substances and return them in to the process solutions.

Введение

В состав раствора нассивации, как правило, вхолит бихромат натрия и серная кислота, а осветления - хромовый ангидрид, серная и азотная кислоты. Концентрация шестивалентного хрома в растворе пассивации и осветления достигает 78 г/ л Cr6+. Концентрации кадмия и цианид ионов в электролите цианистого кадмирования могут составлять 39,4 г/л и 68,9 г/л соответственно. В результате промывки деталей после кадмирования, осветления и пассивирования в промывные воды попадают токсичные соединения шестивалентного хрома, кадмия и цианид-ионы. Растворы пассивации цинковых и кадмиевых покрытий в процессе эксплуатации постепенно выходят из строя изза накопления в них продуктов реакции - катионов цинка, кадмия и трехвалентного хрома (в пропессе пассивации кадмий или цинк растворяются, а часть Cr(VI) восстанавливается до Cr(III)), а также из-за подщелачивания раствора. Отработанные растворы обычно удаляют из рабочих ванн путем смешивания их с промывной водой. В этом случае в промывные воды попадают соединения шести- и трехвалентного хрома, кадмия и цинка. Требования ПДК для рыбохозяйственных водоемов составляют для кадмия 0,005 мг/л, Cr(VI) 0,02 мг/л и цианид-ионов 0,05 мг/л [16].

Срок службы растворов пассивации цинка и кадмия можно увеличить путем регенерации методом мембранного электролиза. Регенерация этих растворов позволит предотвращать их залповые или периодические сливы в сточные воды.

Извлечение ионов цинка, кадмия, шестивалентного хрома, а также цианид-ионов из ванн улавливания (ванн непроточной промывки) позволит поддерживать их низкую концентрацию в этих ваннах, и, как следствие, снизить поступление в последующие ванны проточной промывки, а, следовательно, и в сточные воды.

Исследование процессов регенерации электролитов и растворов, применяемых в гальваническом производстве, а также извлечение ионов тяжелых металлов из промывных вод из ванн улавливания методом мембранного электролиза ведётся уже много лет [1-15].

В данной работе описан опыт применения метола мембранного электролиза на двух гальванических предприятиях, одно из которых осуществляет цинкование и кадмирование из цианистых электролитов, а другое только цинкование из простого электролита. Оба предприятия используют последующую обработку полученных металлических покрытий в растворе осветления и далее в растворе пассивации, при этом оба раствора содержат соединения шестивалентного хрома. На этих предприятиях мембранный электролиз применен для регенерации раствора пассивации цинковых и кадмиевых покрытий, извлечения соединений шестивалентного хрома из промывной воды из ванны улавливания и для удаления цианид ионов из ванны улавливания путем их окисления.

Методика экспериментов

В качестве объектов исследования использовались производственные растворы и электролиты, состав которых приведен в таблице №1. Результаты исследований получены с использованием установок, использующих метод мембранного электролиза и внедренных в производство, рис. 1.

Таблица №1. Номинальный состав растворов и концентрация компонентов, г/л

Table №1. Initial composition of the solutions #1-5

Компонент Component, g/l	Pacтвор № Solution #						
	1	2	3	4	5	6	
CrO ₃		100-150			300	All the second	
H ₂ SO ₄	8-10	8-10		20	15		
Na ₂ Cr ₂ O ₇	100-150			100	America	100	
CdO	TTT LIGHT	and the later	35-45				
ZnO			11.7	101-1- 1- II		20-45	
NaOH			20-30			50-100	
NaCN			90-130		A SA SA INT III	50-120	
HNO ₃		50-70		June 19 T. L.	140		

Периодический анализ раствора №4 и 5 показал, что реальная концентрация Cr^{4+} составляет 50-80 г/л. The periodic analysis of solutions #4 and #5 has shown that the actual concentration of Cr^{6+} is equal to 50-80 g/l.

При использовании мембранного электролиза для решения указанных выше задач применяли погружной электрохимический модуль (ПЭМ)[1-15]. Конструктивно ПЭМ представляет собой прямоугольную емкость, изготовленную из химически стойкой пластмассы. Одна из стенок ПЭМ'а имеет ряд чередующихся отверстий. К этой перфорированной стенке прижимается фланцем ионообменная мембрана. Фланец имеет отверстия, расположенные соосно с отверстиями на перфорированной стенке. ПЭМ имеет меньшие габаритные размеры, чем размер ванны с технологическим раствором или ванны улавливания, и устанавливается непосредственно в ванну с технологическим раствором или в ванну улавливания вдоль одной из ее сторон.

Принцип действия метода мембранного электролиза

1. Регенерация раствора пассивации цинковых или кадмиевых покрытий

Для регенерации раствора пассивации цинковых или кадмиевых покрытий использовали ПЭМ, имеющий катионообменную мембрану МК-40. Внутрь модуля помещается катод из нержавеющей стали и заливается раствор серной кислоты (католит). ПЭМ устанавливается в ванну пассивации около одной из стенок. На небольшом расстоянии от ПЭМ, напротив мембраны завещивается анод из свинца, покрытого слоем диоксида свинца (PbO_s), или платинированный титан. При пропускании электрического тока имеющиеся в регенерируемом растворе пассивации катионы волорода, трехвалентного хрома, цинка или кадмия мигрируют через катионообменную мембрану в катодное пространство. В катодном пространстве (на католе) происходит восстановление катионов гидроксония (водорода) по суммарному уравнению: $2H_3O^+ + 2e^- = H_2 + 2H_2O$ (1), и, при определенных условиях, осаждение кадмия или цинка. Процесс разряда ионов водорода сопровождается подщелачиванием католита, которое усиливается за счет миграции из анолита катионов натрия.

Осаждение на катоде кадмия или цинка в виде металла по реакциям:

$$Cd^{2+} + 2e^{-} = Cd(2), Zn^{2+} + 2e^{-} = Zn(3)$$

становится возможным при увеличении рН католита, катодной плотности тока и концентрации ионов этих металлов. При увеличении рН католита более 5 выделение на катоде цинка и кадмия прекращается, образуются и выпадают гидроксиды цинка и кадмия. Для предотвращения слишком сильного подщелачивания и возможного образования гидроксидов цинка и кадмия в катодное прования гидроксидов цинка и кадмия в катодное прования гидроксидов цинка и кадмия в катодное про-

странство добавляют небольшое количество серной кислоты, что приводит к растворению гидроксидов. Выделившийся на катоде цинк или кадмий стравливаются с катода в растворе серной кислоты в отдельной емкости.

Катионы трехвалентного хрома, перешедшие в католит в процессе регенерации, накапливаются в нем, так как электролиз проводится при условиях, исключающих выделение хрома на катоде в виде металла.

Ионы трехвалентного хрома, образовавшиеся в процессе пассивации цинковых или кадмиевых покрытий, при проведении электролиза окисляются на нерастворимом аноде до бихромат-ионов (Cr(VI)), при этом образуются катионы водорода:

$$2Cr^{3+} + 7H_2O = Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^-$$
 (4)

Следовательно, с точки зрения регенерации раствора пассивации, эта реакция является основной, т.к. она позволяет вернуть хром в необходимое для процесса пассивации шестивалентное состояние и одновременно восстановить кислотность раствора. Последнему способствует и вторая анодная реакция — процесс окисления молекул воды до газообразного кислорода с образование Н*- ионов:

$$2H_{2}O = 4H^{+} + O_{2} + 4e^{-}$$
 (5)

2. Извлечение ионов шестивалентного хрома из ванны улавливания после операций осветления и пассивации

Для извлечения ионов шестивалентного хрома из ванны улавливания после операций осветления и пассивации использовали ПЭМ с обработанной анионообменной мембраной МА-40. Внутрь модуля помещается анод из платинированного ниобия и заливается раствор серной или хромовой кислоты. ПЭМ устанавливается в ванну улавливания около одной из её стенок. Напротив модуля завешивается катод из нержавеющей стали.

Необработанная анионообменная мембрана MA-40 не может быть использована, так как в процессе электролиза она «запирается» в результате реакции соединений шестивалентного хрома с анионообменной смолой и сила тока быстро уменьшается до нуля. Обработка (модификация) мембраны МА-40 в растворе на основе персульфат-ионов (предложенная автором) позволяет проводить электролиз при плотности тока на мембране около 1-2 А/дм² и напряжении на электродах не более 16 В.

При пропускании электрического тока анионы хромата, бихромата, сульфата и нитрата мигрируют из катодного пространства (раствор улав-

ливания) в анодное (ПЭМ). Навстречу им движутся катионы водорода.

Основным катодным процессом является процесс восстановления на катоде из нержавеющей стали хромат-, бихромат-ионов до катионов трехвалентного хрома:

$$Cr_2O_2^{2-} + 14H^+ + 6e^- = 2Cr^{3+} + 7H_2O$$
 (6)

$$CrO_4^{2-} + 8H^+ + 3e^- = Cr^{3+} + 4H_2O$$
 (7)

Реакции (6) и (7) сопровождаются значительным расходом катионов водорода, что приводит к увеличению рН раствора улавливания. При увеличении рН в ванне улавливания образуются осадки хроматов и гидроксидов цинка, кадмия и трехвалентного хрома. Последнее приводит к уменьшению концентрации цинка, кадмия, трех- и шестивалентного хрома в объеме раствора и, как следствие, к уменьшению их поступления в последующую ванну проточной промывки. Осадки хроматов и гидроксидов собираются на дне ванны, откуда по мере накопления удаляются механическим путем.

Основным анодным процессом является окисление молекул воды до газообразного кислорода - реакция (5). Раствор, накапливающийся в анодном пространстве, содержит хромовую, серную и азотную кислоты и поэтому используется только для корректировки ванны осветления.

3. Извлечение ионов кадмия и цианид-ионов из ванны улавливания после операций кадмирования в цианистом электролите

В этом случае использованы два катода, изготовленные из стали и соединенные параллельно. Первый катод устанавливается в катодное пространство ПЭМа, имеющего катионообменную мембрану МК-40. В качестве католита для создания первоначальной электропроводности внутрь ПЭМ заливается раствор щелочи. Второй катод устанавливается непосредственно в ванну улавливания. Анод изготовливается из графита (возможно использование платинированного титана или ниобия) и размещается между двумя катодами.

На катоде, установленном в ПЭМ е, протекает реакция восстановления молекул воды:

$$2H_2O + 2e^- = 2OH^- + H_2$$
 (8)

В процессе электролиза одновременно с протеканием реакции (8) в катодное пространство из ванны улавливания через катионообменную мембрану мигрируют катионы натрия, что приводит к увеличению концентрации гидроксида натрия в католите. При достижении концентрации гидроксида натрия в католите примерно 50% от его концентрации в рабочей ванне католит можно использовать для ее корректировки.

На катоде, погруженном непосредственно в ванну улавливания, происходит целевая реакция - восстановление кадмия до металла из его цианистого комплексного соединения по суммарному уравнению реакции:

$$Cd(CN)_4^{2-} + 2e^- = Cd + 4CN^-$$
 (9)

а также побочная реакция (8).

Металлический кадмий выделяется на катоде в виде рыхлого осадка, легко снимаемого с катода механическим путем. Очищенный катод используется повторно. В случае необходимости порошкообразный кадмий переплавляют и повторно используют в процессе цианистого кадмирования в виде кадмиевого анода. При нагревании порошкообразного кадмия при доступе кислорода воздуха образуется оксид кадмия, который может применяться для корректировки рабочей ванны по кадмию.

Извлечение цианид ионов из ванны улавливания в процессе электролиза происходит за счет их окисления на нерастворимом аноде:

$$CN^-+2OH^-=CNO^-+H_2O+2e^-$$
 (10)
 $2CNO^-+8OH^-=2CO_3^{2-}+N_2^{3}+4H_2O^{3}+6e^{-}$ (11)

Побочной реакцией является окисление гидроксид ионов, приводящее к выделению кислорода:

$$4OH^{-} = 2H_{2}O + O_{2} + 4e^{-}$$
 (12)

При использовании графитового анода происходит его постепенное разрушение по реакции:

$$C + 6OH^{-} = CO_{3}^{2-} + 3H_{2}O + 4e^{-}$$
 (13)

Следует отметить, что протекание реакций (10-13) сопровождается расходом гидроксид-ионов, что приводит к уменьшению концентрации свободной шелочи, т.е. к уменьшению значения рН раствора в ванне улавливания. При слишком низкой концентрации свободной щелочи происходит гидролиз цианид-ионов с образованием свободной си-

$$CN^- + H_0O \iff HCN + OH^-$$
 (14)

Для подавления гидролиза необходимо периодически контролировать рН в ванне улавливания и в случае необходимости добавлять гидроксид натрия.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Метод мембранного электролиза внедрен на двух гальванических предприятиях "A" и "Б". Гальваническое предприятие "A" использует линию цинкования и кадмирования (растворы №6 и №3, табл. №1) стальных изделий с последующей обработкой цинкового или кадмиевого покрытий в растворах №1 и №2. Гальваническое предприятие "Б" использует линию цинкования из простого электролита стальных изделий с последующей обработкой цинкового покрытия в растворах №4 и №5. Результаты работы погружных электрохимических модулей на обоих гальванических предприятиях представлены ниже.

1. Регенерация раствора пассивации цинковых или кадмиевых покрытий (раствор №1)

В процессе электролиза (регенерации) при пропускании количества электричества 427,1 А*ч (при силе тока 5-10 А) из ванны пассивации цинковых и кадмиевых покрытий извлечено в католит в виде ионов 4,7 гцинка и 2,0 гкадмия. Напряжение на установке составило 7-16 В. Из этих данных найден расход электроэнергии - 4,09 кВт*ч и значения кажущихся чисел переноса (т.е. доли тока, переносимой определенными ионами, с учетом их заряда и разности их концентраций по обе стороны мембраны) (в%) цинка 0,90 % и кадмия 0,22 %, а также удельный расход электроэнергий на извлечение цинка - 870,2 кВт*ч/кг и кадмия - 2045 кВт*ч/кг.

Низкие значения чисел переноса цинка и кадмия, а также относительно большой удельный расход электроэнергии объясняются миграцией конкурирующих ионов водорода и натрия, имеющихся в значительно большей концентрации в регенерируемом растворе по сравнению с катионами цинка и кадмия и малой концентрацией катионов цинка и кадмия. Однако, несмотря на большой расход электроэнергии, непрерывное (или периодическое) извлечение из раствора пассивации цинковых и кадмиевых покрытий катионов цинка и кадмия позволяет поддерживать их концентрацию в регенерируемом растворе на низком уровне и, следовательно, уменьшить их поступление в последующие ванны промывки.

2. Извлечение ионов шестивалентного хрома из ванны улавливания после операций осветления и пассивации

ПЭМы, использующие модифицированную мембрану МА-40, внедрены на обоих предприятиях – установлены в ванну улавливания после операции осветления цинковых и кадмиевых покрытий (раствор №2, предприятие "A") и в ванну

улавливания после операции осветления цинковых и кадмиевых покрытий (раствор №5, предприятие "Б").

В первом случае определено кажущееся число переноса в расчете на хромат-ионы -7,35 %, и расход электроэнергии - 54,8 кВтч/кг хромового ангидрида. Данные величины характерны для разбавленных растворов.

Во втором случае представлен опыт длительной промышленной эксплуатации ПЭМ (рис. 1). Из рисунка 1 видно, что максимальная концентрация шестивалентного хрома в ванне улавливания не превысила 5 г/л, а минимальная поддерживается на уровне десятых долей г/л (~0,5 г/л). Соответственно, вынос в ванну промывки с проточной водой по сравнению с отсутствием ПЭМа уменьшился примерно в 100 раз. Резкое падение концентрации шестивалентного хрома в анолите (рис. 1, кр. 1) связано с частичным удалением из него раствора, содержащего накопившуюся хромовую кислоту и заполнением освободившегося объема водопроводной водой. Правая часть рисунка 1 (начиная с января 2004 года) характеризует более интенсивный режим эксплуатации, т.е. увеличение длительности периодов времени работы установки, и, как результат, постоянное снижение концентрации шестивалентного хрома в промывной воде в ванне улавливания. Вилно, что благоларя использованию метода мембранного электролиза удается снизить концентрацию шестивалентного хрома в ванне улавливания с 5 до ~0,5 г/л и полдерживать ее на таком низком уровне. Дальнейшее значительное уменьшение концентрации шестивалентного хрома в сточной воде предприятия достигается путем смешивания промывной воды гальванического цеха с хозяйственно-бытовыми водами.

3. Извлечение ионов кадмия и цианид-ионов из ванны улавливания после операций кадмирования в цианистом электролите

В католите ПЭМа, установленного в ванну улавливания после операции кадмирования в цианистом электролите, получен раствор гидроксида натрия с концентрацией 9,7 г/л (при начальной концентрации 0,58 г/л) и осаждено на катоде, установленном непосредственно в ванну улавливания, 24,0 г порошкообразного кадмия. Небольшая номинальная концентрация гидроксида натрия в рабочей ванне, равная 20-30 г/л, позволяет использовать полученный раствор щелочи для корректировки рабочей ванны по гидроксиду натрия, а выделившийся на катоде из стали металлический кадмий может быть повторно использован в процессе цианистого кадмирования. Благодаря применению мембранного электролиза концентрация кадмия в ванне улавливания поддерживается на уровне 0,4 г/л, а цианида натрия 0,3 г/л, что позволяет уменьшить вынос в промывные воды кадмия

в - 90 раз, а цианистого натрия в - 350 раз.

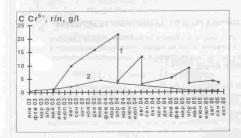


Рис. 1. Опыт использования метода мембранного электролиза для извлечения соединений шестивалентного хрома из промывной воды из ванны улавливания, с последующим возвратом раствора, содержащего хромовую кислоту в производство на гальваническом предприятии "Б"

концентрация шестивалентного хрома в анолите 2 - концентрация шестивалентного хрома в ванне улавливания.

Fig. 1. Experimental results of membrane electrolysis in the extraction of chromate ions from rinse water in the reclaim tank

1 - Concentration of Cr6+ in the analyte

2 - Concentration of Cr6+ in the rinse water

Выводы

1. Применение метода мембранного электролиза в гальваническом производстве позволяет обеспечить замкнутый цикл по токсичным компонентам, возвращая их в производство, и значительно уменьшить поступление ионов тяжелых металлов, таких как кадмий и шестивалентный хром, в сточные воды гальванического цеха.

Литература

1. Тураев Д.Ю., Валге И.Э., Кругликов С.С. Успехи в химии и химической технологии. -1999. -13, № 4. - C. 73.

2. S.S. Kruglikov, E.S. Kruglikova, D.Yu. Turaev. Proceeding AESF SUR/FIN, 2000, p. 52.

3. Тураев Д.Ю., Сироткин В.И., Зобкова И.Е., Кругликов С.С. Успехи в химии и химической технологии. -2000. -14, № 5. -С. 37.

4. S.S. Kruglikov, D.Y. Turaev, E.S. Kruglikova. Proceeding AESF SUR/FIN, 2001, p. 292.

5. Кругликов С.С., Тураев Д.Ю. Тез.докл. 7-го Всероссийского н-т семинара «Пути и средства повышения экологической безопасности гальванических производств». М., ВНИИМИИ, 20-23 мая 2002. -C. 46.

6. S.S. Kruglikov, D.Yu. Turaev. Proceeding AESFSUR/FIN, 2003, p. 81.

7. Тураев Д.Ю., Кругликов С.С. Тез.докл. Всероссийской научно-практической конференции и выставки «Гальванотехника, обработка поверхности и экология в XXI веке». РХТУ им. Д.И.-

Менделеева, 22-24 апреля 2003. -С. 135. 8. Кругликов С.С., Тураев Д.Ю. Тез.докл. XII Всероссийского совещания «Совершенствование технологии гальванических покрытий». Киров, 22-25 сентября 2003. -С. 44.

9. Кругликов С.С., Тураев Д.Ю. Тез.докл. XII Всероссийского совещания «Совершенствование технологии гальванических покрытий». Киров, 22-25 сентября 2003. -С. 46.

10. Кругликов С.С., Тураев Д.Ю. Тез.докл. научно-практической конференции и выставки «Защита металлов от коррозии металлическими и неметаллическими покрытиями». М., РХТУ им. Д.И.Менделеева, 5-7 октября 2004. -С. 82.

11. Сироткин В.И., Кругликова Е.С., Бобылева Е.А., Тураев Д.Ю., Кругликов С.С. Гальванотехника и обработка поверхности. -2005, -13, №1. -С. 44.

12. Кругликов С.С. Гальванотехника и об-

работка поверхности. -2003, -11, № 4. -С. 54. 13. Кругликов С.С. Гальванотехника и обработка поверхности. -2004, -12, № 1. -С. 62.

14. Тураев Д.Ю. Дисс. ... канд. техн. наук. М. РХТУ им. Д.И. Менде-леева. -2002. -С. 159.

15. Тураев Д.Ю. Успехи в химии и химической технологии. -2005. -19, № 10. -С. 12.

16. Виноградов С.С. Экологически безопасное гальваническое производство. - М.: "Глобус", 2002 - 352 c.

РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия Mendeleyev University of Chemical Technology of Russia, Moscow

Мнение эксперта. Expert option.

Цинкование в щелочных и слабокислых электролитах Сопоставление основных характеристик

Окулов В. В.

Zinc Plating from Alkaline and low-acidic Baths. Comparative Evaluation of Major Characteristics

Okulov V.V.

Major characteristics of zincate bath with additives and low-acidic ammonium chloride bath with also additives used in domestic car manufacturing industry have been evaluated on the basis of laboratory experiments and industrial experience from the point of view of mass production of plated parts.

Following characteristics have been evaluated:

- Throwing power and coating thickness uniformity;
- Current efficiency and zinc deposition rate;
- Production rate of baths;
- Hydrogen embrittlement of the coating and base metal;
- Flexibility of the processes and adaptability for improvements;
- Quality of chromated coatings, corrosion of the coatings and protection of base metal;
- Chemical stability of equipment and materials in plating solutions;
- Stability of solutions and harmful effects possible impurities;
- Economic characteristics;
- Environment protection.

Comparative evaluation of advantages and disadvantages of both types of baths has led to following conclusions:

- 1. Majority of car parts are preferably plated from alkaline solutions.
- 2. Low-acidic bath may be recommended for plating parts made of pig iron and high-carbon steel and in those rare cases when alkaling solutions are unacceptable on some reasons.

1. Общие положения

К вопросу выбора электролита цинкования наш журнал обращался неоднократно [1,2]. В этих работах авторы всесторонне рассматривают основные типы электролитов, применяемые для цинкования деталей различного назначения. Авторам не удалось избежать некоторой тенденциозности в оценке электролитов, что вполне объяснимо. Лично мне ближе взгляды, изложенные в работе [1], однако, критериальный подход к характеристике электролитов, позволяющий расположить их в некоторый ряд предпочтительности, исходя из совокупности рассмотренных свойств электролитов и покрытий из них, не учитывает специфики производств.

По-видимому, целесообразно рассматривать проблему выбора электролита цинкования с другой точки зрения, а именно, исходя из конечной

цели любого производственного процесса — получение продукта нужного качества с минимальными издержками и удовлетворяющего требованиям заказчика (потребителя). Иначе говоря, выбор электролита необходимо сочетать с комплексным выбором технологии цинкования в совокупности с нанесением завершающих конверсионных и уплотняющих покрытий.

В данной работе делается попытка осветить поставленный вопрос применительно к автомобильной промышленности, отличающейся массовым характером производства. Автомобильная промышленность является крупнейшим потребителем оцинкованных деталей и требования к покрытиям здесь прописаны наиболее четко.

В чистом виде цинковые покрытия применяются редко. Как правило, на цинковые покрытия

Гальванотехника и обработка поверхности

наносят конверсионные («пассивационные») пленки в кислых растворах на основе трех или шестивалентных соединений хрома. Конверсионные пленки оказывают решающее влияние на коррозионную стойкость цинковых покрытий. В конечном счете, уровень коррозионной защиты ощинкованных деталей определяется следующими факторами:

- толщиной и равномерностью цинкового покрытия;
 - химическим составом цинкового покрытия;
 - свойствами конверсионной пленки;

- наличием дополнительной защиты (top coat). В изложенном ниже сопоставлении приведены конкретные данные, основанные на сравнении применяемых в автомобильной промышленности электролитов цинкования: щелочного с добавкой НТЦ-Р и слабокислого хлористо-аммонийного с добавкой НТЦ-Р и слабокислого хлористо-аммонийного с добавками Дипо-цинк А и Дипо-цинк Б. Естественно, что на рынке и в промышленности присутствуют многие другие электролиты, технологические характеристики которых могут не совпадать с приведенными. Однако общие закономерности можно считать типовыми как для слабокислых, так и для шелочных цинкатных электролитов.

2. Рассеивающая способность и равномерность толщины покрытия Выход по току и скорость осаждения цинка

Высокая рассеивающая способность щелочных электролитов цинкования хорошо известна специалистам. Она обусловливается двумя факторами — высокой поляризуемостью катода и снижением выхода по току цинка с ростом плотности катодного тока в кислых электролитах цинк разряжается на катоде без большой поляризуемости и выход по току мало изменяется с ростом плотности тока (рис.1).

Из рисунка видно, что при средней плотности тока 3 А/дм² выход по току в щелочном электролите составляет менее 65%, а при 4 А/дм² — менее 55%. Следовательно, для осаждения одного и того же количества цинка в щелочном электролите потребуется на 30-40% большие количества электричества, чем в слабокислом электролите. Поскольку напряжение на штангах щелочной ванны цинкования также несколько выше, то и расход электроэнергии в щелочном электролите цинкования будет больше, чем в слабокислом.

Однако, этот «недостаток» щелочного электролита обращается в его важнейшее преимущество – более высокой равномерности получаемого покрытия, особенно на сложно-профилированных деталях.

Для автомобильной промышленности характерно применение сложных по конфигурации деталей и узлов, интегрированных до цин-

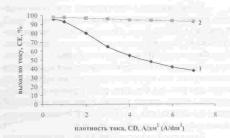


Рис. 1. Зависимость выхода по току цинка от плотности тока в цинкатном и спабокислом электролитах цинкования. 1. — цинкатный; 2. — спабокислый. Fig. 1. Effect of current density on current efficiency. 1. — zincate bath; 2. — low-acidic bath

кования из нескольких деталей с приварными резьбовыми шпильками, гайками и т.д.

На рис. 2 показан пример типичных автомобильных деталей. Несмотря на наличие острых выступающих и резьбовых частей, в щелочном электролите удается получить на углубленных участках деталей (1) достаточную толщину цинка и избежать пригаров покрытия на выступах (2). Реально цинкование подобных деталей производят при средней плотности тока 3 А/дм² и скорости покрытия 0,5 – 0,6 мкм/мин.

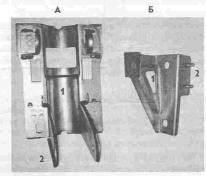


Рис. 2. Примеры сложных автомобильных деталей в сборе с покрытием из щелочного электролита цинкования.

 А – кронштейн, собранный из 5-ти деталей с помощью сварки; Б – кронштейн с приваренными болтами с резьбой М6

Fig. 2. Some car parts with complex shape subjected to plating from zincate bath.

A – corbel assembled from 5 parts by means of welding;
 B – corbel with welded M6 bolts

В слабокислых электролитах такую же среднюю скорость цинкования можно получить при 2 А/дм², но осадить цинк достаточной толщины в углублениях за то же технологическое время не удается. Форсирование же плотности тока в слабокислом электролите неизбежно приведет к пригарам на выступах, что категорически неприемлемо, особенно для резьбы. Снизить риск пригаров в слабокислых электролитах можно лишь при интенсивном перемещивании электролита и/или покачивании катодной штанги с деталями.

Наглядной иллюстрацией тому является распределение цинка на катоде из щелочного и слабокислого электролитов в угловой ячейке Хулла * (рис.3.). Массу цинка определяли на каждой из 10 полосок разрезного катода при одинаковой общей массе осажденного цинка в том и другом электролитах.

3. Производительность электролитов цинкования

Автомобильная промышленность характеризуется массовым характером производства с его неизбежным и постоянным стремлением к минимизации стоимости производства.

Под производительностью электролита цинкования следует понимать его способность покрывать ту или иную поверхность в единицу времени в пересчете на единицу длины катодной штанги.

Иногда под производительностью понимают скорость осаждения покрытия. На первый взгляд кажется очевидным, что кислый электролит, обладающий более высокой скоростью осаждения цинка, чем щелочной, при одной и той же плотности тока обеспечит и более высокую производительность процесса цинкования (рис.4).

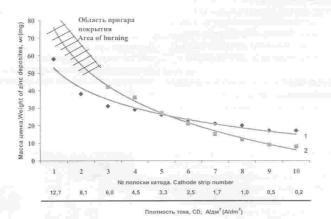


Рис. 3. Распределение цинка на катоде в ячейке Хулла в щелочном и слабокислом электролитах при токе 2A.

1. — щелочной; 2. — слабокислый.

Fig. 3. Results of Hull cell test for alkaline (1) and low-acidic solutions (2). Current magnitude 2A

Из рисунка 3 следует, что в области низких плотностей тока (полоски 7-10) в щелочном электролите цинк осаждается в относительно большем количестве, чем в слабокислом, за счет уменьшения цинка в области высокой плотности тока. Тем самым подтверждается высокая рассеивающая способность щелочных электролитов.

Однако реализовать преимущество кислых электролитов в скорости осаждения покрытия можно только при цинковании простых по форме изделий. При цинковании автомобильных деталей, имеющих сложно-профилированную поверхность (см. раздел 2), преимущество кислых электролитов в скорости нанесения покрытия нивелируется.

Щелочные электролиты, обладая высокой рассеивающей способностью, имеют следующие преимущества перед слабокислыми электролитами:

в щелочных электролитах можно загружать большее число деталей на единицу длины катодной штанги;

 $^{^*}$ О применении ячейки Хулла см. настоящий журнал №2, 2005 г.

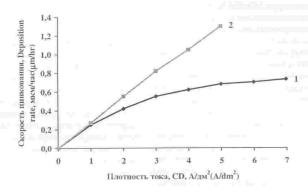


Рис. 4. Скорость осаждения цинка в кислом и щелочном электролитах в зависимости от плотности тока.

1, — щелочной; 2. — слабокислый.

Fig. 4. Zinc plating rate at various current densities. 1. – alkaline bath; 2. – low-acidic bath

 - расположение деталей на подвеске допускается более свободное без опасения образования «пригара» покрытия на выступающих частях.

- диапазон рабочих плотностей тока в щелочных электролитах значительно шире.

На производительность процесса цинкования оказывают влияние также затраты технологического времени на вспомогательные работы для поддержания электролита цинкования в рабочем состоянии (корректировка состава, очистка и фильтрация раствора, работа с анодами и т.д.)

Производственный опыт эксплуатации кислых и целочных электролитов показывает, что по производительности щелочные электролиты цинкования не только не уступают слабокислым, но и превосходят их.

4. Наводороживаемость покрытия и деталей

В щелочных электролитах в зависимости от плотности тока цинк осаждается с выходом по току 40-97% и сопровождается выделением газообразного водорода.

Выделяющийся водород поглощается покрытием и покрываемым металлом, что приводит к потере пластичности и длительной прочности покрываемого металла. Это явление принято называть водородной хрупкостью. Водородная хрупкость проявляется, прежде всего, у закаленных высокоуглеродистых высокопрочных и пружинных сталей и может привести к разрушению изготовляемых из них деталей.

В малоуглеродистых сталях, из которых изготавливается подавляющее большинство автомобильных деталей, водородная хрупкость не возникает.

В слабокислых электролитах цинкования водород выделяется в незначительных количествах. Если игнорировать водород, выделяющийся при подготовке поверхности деталей перед покрытием, то очевидно, что в щелочных электролитах наводороживаемость деталей будет значительно выше, чем в слабокислых.

Разница в наводороживаемости деталей в щелочных и слабокислых электролитах тем больше, чем выше катодная плотность тока. Следует ожидать, что при покрытии в барабанах и колоколах, где плотность тока на деталях 0,5-1,5 А/дм² и выход по току в щелочном электролите достигает 85-95%, наводороживаемость будет меньше, чем при покрытии на подвесках.

Для устранения водородной хрупкости детали подвергают термическому обезводороживанию. Автомобильные стандарты предписывают независимо от типа электролита цинкования подвергать обезводороживанию оцинкованные детали из стали с пределом прочности ≥ 800 H/мм² и закаленные с HRC ≤≤31 единиц. Обезводороживание обязательно для тонких пружин и деталей, испытывающих при эксплуатации значительные нагрузки.

Обезводороживание должно производиться

сразу, но не позднее, чем через 30 минут после нанесения цинкового покрытия путем нагрева и выдержки при температуре 190-200 °С в печи с циркуляцией воздуха в течение 2-4 часов или больше, затем детали охлаждают на воздухе до комнатной температуры.

Высоко нагруженные детали из сталей с прочностью ≥ 1000 H/мм², для которых требуется повышенная надежность, не рекомендуются электрохимически цинковать в целочных цинкатных или цианистых электролитах. В этом случае следует применять «бестоковые» способы цинкования, например, «механическое» цинкование или покрытия типа «Дакромет», «Цинк-ламельные» покрытия и другие на основе высокодисперсного цинка, при нанесении которых наводороживание деталей не происходит[3]. Детали из стали прочностью ≤1300 H/мм² можно цинковать в слабокислых электролитах, поскольку в них наводороживание значительно меньше, чем в щелочных.

5. Гибкость процесса и способность к совершенствованию <

Приведенные выше рассуждения о рассеивающей способности и скорости цинкования в щелочном электролите относятся к типовому цинкатному электролиту с соотношение маОН/Zn 10/1. Изменяя это соотношение в некоторых пределах, можно управлять скоростью осаждения цинка и рассеивающей способностью. Например, в

электролите с пониженным содержанием цинка (NaOH/Zn = 13/1) рассеивающая способность будет выше, а допустимая плотность тока и скорость покрытия несколько упадут. Соответственно, с увеличением цинка в электролите относительно щелочи (NaOH/Zn = 7/1) допустимая плотность тока и скорость осаждения цинка возрастут, а рассеивающая способность уменьшится. В зависимости от степени сложности покрываемых деталей можно несколько изменять состав щелочного электролита, смещаясь либо в сторону максимальной скорости цинкования, либо в сторону, большей равномерности толщины покрытия, что делает процесс цинкования в щелочном электролите более гибким.

На рисунке 5 показаны зависимости скорости осаждения цинка из щелочных электролитов цинкования с различным соотношением NaOH/Zn.В кислых электролитах скорость осаждения цинка и рассеивающая способность стабильны, так как в большей степени зависят от природы электролита и в меньшей от его состава.

Немаловажным преимуществом цинкатных электролитов является относительная легкость их трансформации для осаждения сплавов, например, Zn/Fe или Zn/Co. Железо и кобальт легко соосаждаются с цинком в щелочных электролитах блестящего цинкования в количестве 0,5-0,8%, что достаточно для значительного увеличения коррозионной стойкости покрытия.

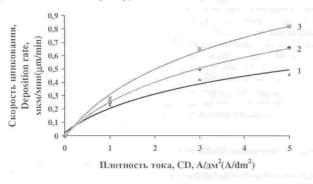


Рис.5. Скорость осаждения цинка при различных концентрациях щелочи и цинка. 1. – NaOH 107, Zn 7,5 ; 2. – NaOH 107, Zn 11; 3. – NaOH 100, Zn –15.

Fig. 5. Zinc deposition rate at various zinc and alkali concentrations. 1. – NaOH 107 g/l, Zn 7,5 g/l; 2. – NaOH 107 g/l, Zn 11 g/l; 3. – NaOH 100 g/l, Zn 15 g/l

Кислые и щелочные электролиты применяются также для осаждения сплавов цинка с высоким содержанием никеля: 5-8% или 12-13% в соответствии с требованиями автомобильных стандартов.

6. Хроматируемость и коррозионная стойкость покрытия и деталей

Понятие «хроматируемость» покрытия не имеет количественных характеристик и употребляется лишь для качественной оценки покрытия, чаще всего, в словосочетании: «покрытие из такого-то электролита хорошо хроматируется», при этом остается неясным, что конкретно имеется ввиду. Тем не менее, проблема получения высококачественных конверсионных пленок на покрытиях из цинка и его сплавов существует. Особенно актуальной в автомобилестроении эта проблема стала в связи с запретом соединений шестивалентного хрома в конверсионных пленках, а также в связи с применением наряду с традиционным цинкованием, нанесения легированных цинковых покрытий и сплавов. Под качеством конверсионных пленок подразумевается их способность защищать цинк от внешнего воздействия, чаще всего атмосферного, иметь плотную не осыпающуюся структуру и сохранять приемлемый «товарный» внешний вид.

Широко применяемые в технологии цинкования конверсионные пленки на основе соединений пестивалентного хрома, называют «хроматными». Процесс хроматирования относительно дешев, а хроматные пленки остаются непревзойдеными по эффективности защиты поверхности цинка от атмосферной коррозии, если они не подвергаются нагреву до 100-120°С.

По внешнему виду хроматные пленки разделяют на 4 основные вида: бесцветные, радужные (желтые), оливковые и черные. Внутри каждого вида пленки могут иметь различные оттенки цвета, регламентируемые стандартами на покрытие.

По коррозионной стойкости хроматные пленки также различаются (табл.1). В таблице приведены требования к коррозионной стойкости цинковых покрытий толщиной 7мкм в 5% солевом тумане в соответствии с нормативами ОАО «АВТОВАЗ».

Различная коррозионная стойкость пленок обусловлена их толщиной (массой), структурой и химическим составом. Сложившееся соответствие внешнего вида пленки и ее коррозионной стойкости облегчает идентификацию покрытия по назначению. Уже по внешнему виду хроматированных деталей можно судить об их коррозионной стойкости. Бесцветные пленки наименее стойкие и их применяют для более легких условий эксплуатации, например, внутри салона автомобиля. Наибольшее распространение получили радужные пленки, обладающие высокими защитными свойствами. Реже применяют беспветное и черное хроматирование. Оливковое хроматирование практически не применяется.

Однако, конверсионные пленки на основе соединений трехвалентного хрома, называемые «хромитными», нарушают эту гармонию. Современные технологии «хромитирования» позволяют при определенных условиях получать бесцветные и радужные хромитные конверсионные пленки с более высокой коррозионной стойкостью, чем традиционные хроматные пленки. Основное технологическое преимущество хромитных пленок заключается в том, что они не теряют коррозионную стойкость при нагреве до 150°C [4].

Òàáëèöà 1. Table 1.

Виды хроматирования Туре of chromate treatment	Бесцветное или голубое Colourless or blue	Радужное Iridiscent	Оливковое Olive	Черное Black
Время до появления коррозии цинка (белая коррозия), час Арреаrance of white rust, hrs	24	48	96	24
Время до появление коррозии основы (красная коррозия), час Appearance of red rust, hrs	72	96	192	72

Учитывая, что конверсионные пленки оказывают решающее влияние на эффективность антикоррозионной защиты оцинкованной стали, следует подробнее рассмотреть коррозионное поведение цинкового покрытия с хроматными и хромитными пленками.

Принято считать, что скорость коррозии практически одинакова для покрытий из чистого цинка, независимо от способа их получения (электрохимический, диффузионный, погружением в расплав, металлизация напылением и другие). Наличие на поверхности конверсионных пленок существенно изменяет характер и скорость коррозии цинка.

Электрохимические исследования коррозионных процессов на цинке с хроматированной и нехроматированной поверхностью показали, что
хроматирование приводит к торможению катодного процесса и замедлению скорости коррозии в целом. Анодный процесс затруднен незначительно, то
есть пассивирование цинка при хроматировании не
происходит. Подтверждением тому является небольшое различие (10-20 мВ) в величинах коррозионных (стационарных) потенциалов хроматированного и нехроматированного цинка. Практически это означает, что хроматная пленка защищает
цинк от коррозии, в то время как сам цинк не пассивируется и не теряет своих анодно-протекторных
свойств, обеспечивая надежную защиту стали.

В современных электролитах блестящего цинкования осаждение цинка происходит в присутствии в электролите различных органических добавок. Органические вещества могут включаться в покрытие, изменяя структуру и состав цинкового покрытия [5].

В цинкатных электролитах органические добавки чаще всего представляют собой водорастворимые полимерные амины с четвертичными атомами азота. По существу это катионоактивные поплимерные соединения. Несмотря на малую концентрацию добавок в цинкатном электролите (1-2 г/л), в процессе осаждения цинка они включаются в покрытие в довольно больших количествах - 0,8-1%.

В слабокислых электролитах цинкования блескообразующие композиции содержат неионогенные ПАВ типа синтанол и ему подобные соединения, которые вводятся в электролит в довольно больших количествах - 30-50 г/л. При этом в покрытиях из слабокислых электролитах органические включения присутствуют в количествах, намного меньших, чем в цинкатных - порядка 0,3-0.5%

В цианистых электролитах блестящего цинкования органические добавки включаются в покрытие в количествах, на порядок меньших, чем в цинкатных. Природа и количество включенных в покрытие органических веществ оказывают влияние на физико-механические свойства покрытий, а также на формирование конверсионных пленок и их корозионную стойкость. Например, соединения аминного типа, включаемые в покрытия из цинкатных электролитов, обладают высоким химическим сродством с хроматами, вследствие чего органические включения совместно с цинком активно участвуют в формировании конверсионной пленки. Полученные таким образом пленки имеют высокую прочность сцепления с цинком и отличную коррозионную стойкость.

Органические включения в покрытиях из слабокислых электролитов такими свойствами не обладают. Кроме того, на поверхности цинковых покрытий, выносимых из слабокислых электролитов уносится довольно много неионогенных ПАВ. Такие покрытия нуждаются в тщательной промывке перед хроматированием. Это достигается многократным прополаскиванием деталей в чистой воде. На плохо промытых деталях хроматные пленки склонны к «сползанию» при промывке после хроматирования, особенно по нижним кромкам деталей и в других местах, где промывная вода высыхает в последнюю очередь.

Результаты коррозионных испытаний хроматированных покрытий из щелочных нецианистых (1), слабокислых (2) и щелочных цианистых (3) электролитов позволяют по коррозионной стойкости расположить их в ряд [5]:

Таким образом, по «хроматируемости» и коррозионной стойкости, покрытия из щелочных (цинкатных) электролитов имеют неоспоримые преимущества перед покрытиями из кислых электролитов.

Коррозионная стойкость хромитных пленок, полученных из растворов трехвалентных соединений хрома на покрытиях из цинкатных электролитов, также показывает более высокие результаты. Однако, мы пока не располагаем достаточным производственным опытом применения современных технологий хромитирования цинковых покрытий свободных от шестивалентного хрома.

7. Агрессивность по отношению к оборудованию

Различие в химической агрессивности щелочных и кислых электролитов очевидно. Кислые/слабокислые электролиты представляют собой подкисленные водные растворы хлористых солей калия, цинка, аммония и борной кислоты, что делает их весьма агрессивными по отношению к стали, меди,

латуни и некоторым другим конструкционным материалам. Щелочные электролиты агрессивно воздействуют на цинк, алюминий, в меньшей степени на медь, латунь и абсолютно индеферентны по отношению к стали.

В современной гальванотехнике различие в химической агрессивности обоих типов электролитов принципиального значения не имеет, поскольку практически все оборудование — ванны, бортовые отсосы, фильтры, насосы, запорная арматура и другое, соприкасающееся с электролитами и растворами для гальванообработки, изготавливается из коррозионно-стойких материалов. Для этих целей широко применяется полипропилен, поливинилхлорид, фторопласт и ряд других конструкционных пластмасс.

Негативное влияние агрессивности кислых электролитов проявляется в катодно-анодном «хозийстве» гальванических ванн. Так, медные/латунные катодные и анодные штанги над зеркалом электролитов очень быстро корродируют и покрываются зелеными продуктами коррозии, которые осыпаются и загрязняют электролит. Неприятность доставляют также детали, упавшие с подвески на дно ванны. Такое случается иногда в производстве. В кислых/слабокислых электролитах упавшие детали самопроизвольно растворяются, приходя в негодность и загрязняя электролит железом и другими примесями. Анодные корзины и крючки для кислых электролитов цинкования следует изготавливать из титана, который устойчив в этих электролитах.

Щелочные электролиты цинкования свободны от подобных недостатков. Случайно упавшие на дно ванны детали полностью сохраняются и могут быть покрыты повторно. Анодные корзины и крючки для щелочных ванн изготавливают из обычной малоугиеродистой стали и служат они «вечно». Насосы, запорная арматура, корпуса фильтров и трубопроводы для щелочных электролитов могут быть также изготовлены из стали. Таким образом, применение щелочных электролитов для цинкования позволяет существенно снизить затраты на оборудование.

Чувствительность к примесям и стабильность электролита

Вредные примеси в электролитах для гальванопокрытий присутствуют всегда в тех или иных количествах, оказывая влияние на свойства гальванопокрытий. Примеси в электролиты обычно попадают из анодов низкого качества, с плохо очищенными и плохо промытыми деталями, при коректировке химикатами и доливке водой, при растворении упавших на дно ванны деталей, а также из случайных источников при ошибках персонала.

Разработчики электролитов и процессов цинкования обычно обозначают уровень допустимых примесей металлов, которые можно считать стереотипными. Для щелочных электролитов допустимый уровень посторонних металлов составляет до 5-10 мг/л, карбонатов – 50-70 г/л. Кислые электролиты допускают концентрации металлических примесей несколько выше – 10-20 мг/л, железо может присутствовать до 100-200 мг/л и выше, никель – до 50 мг/л.

На первый взгляд кажется очевидным, что кислые электролиты, менее чувствительные к металлическим примесям, более устойчивы и надежны в эксплуатации. В то же время, в силу своей агрессивности, кислые электролиты легко загрязняются различными металлами, вступающими с ними в контакт.

Щелочные электролиты загрязнить металлами намного труднее.

Универсальными и очень вредными примесями в обоих электролитах являются сильные окислители такие, как хромовые кислоты, азотная кислота и другие. Обе эти кислоты могут попадать в ванны цинкования с подвесками из ванн хроматирования, осветления при плохой промывке.

В постоянно работающей ванне цинкования и при надлежащем технологическом обслуживании устанавливается некоторый паритет между регулярно поступающими в электролит загрязнениями и уносом с поверхностью деталей загрязненного электролита. Под технологическим обслуживанием подразумевается непрерывная или периодическая фильтрация электролита, регулярная очистка анодов и ванн от накопившихся загрязнений, упавших деталей и т.п.

Стабильность химического состава кислых электролитов цинкования выше, чем щелочных. В кислых ваннах катодный и анодный процессы по цинку сбалансированы.

В щелочных электролитах анодный цинк растворяется в несколько больших количествах, чем осаждается на катоде из-за меньшего катодного выхода по току. Имеет место также химическое растворение анодного цинка. Поэтому в щелочных электролитах основной задачей в обеспечении стабильных параметров ванны является поддержание рекомендованных концентраций щелочи и цинка в электролите, что достигается периодической корректировкой раствора едким натром и оптимизацией анодного процесса.

Практический интерес с точки зрения стабильности и надежности процессов представляет сравнение количества типовых дефектов покрытий из кислых и щелочных электролитов и количество причин их вызывающих.

К типовым дефектам покрытия, вызываемым вредными примесями и нарушениями в технологии, можно отнести отслоение, пригар, отсутствие блеска, локальное темное покрытие; питтинг

и т.п. По данным различных отечественных и зарубежных литературных источников в щелочных и кислых/слабокислых электролитах обычно встречается 9-15 типовых дефектов покрытия. Однако, количество всевозможных причин, приводящим к тем или иным дефектам покрытия, для кислых/слабокислых электролитов составляет 50-100, для щелочных ванн называется намного меньшее число - 15-30 причин.

Интересным представляется опыт цинкования в щелочном электролите в условиях низких температур, что для России не редкость. Даже при температуре электролита 8-10°С, в щелочном электролите НТЦ-Р осаждаются вполне качественные покрытия с некоторым снижением производительности процесса.

Приведенные данные о негативном влиянии вредных примесей и количестве недопустимых отклонений в технологии цинкования позволяют сделать вывод, что щелочные электролиты являются намного более надежными, чем кислые.

9. Экономичность

Не вдаваясь в подробности и опираясь на несложные расчеты, можно констатировать, что цинкование в слабокислом электролите существенно дороже, чем в щелочном. Основными составляющими удорожания процесса слабокислого цинкования являются стоимость электролита и затраты на нейтрализацию сточных вод.

10. Экологичность

Для сопоставления экологичности кислых и щелочных электролитов цинкования целесообразно воспользоваться методическими разработками С.С. Виноградова [6], согласно которым, критерий экологической опасности калий-хлоридных и хлоридно-аммонийных электролитов оценивается величиной 6х10⁶. Щелочные не цианистые электролиты имеют в 4-5 раз меньшую экологическую опасность и оцениваются величиной 1+1,6 х10⁶.

Любопытно, что экологическая опасность цианистых электролитов цинкования оценивается ниже, чем слабокислых электролитов. На первый взгляд это может показаться нелогичным, так как высокая токсичность цианидов хорошо известна. Однако, экологическая опасность кислых/слабокислых электролитов обусловливается, прежде всего, высокими концентрациями в растворе цинка, ПАВ и аммония. Наличие последнего в смешанных сточных водах создает кроме того трудноразрешимые проблемы, так как аммонийные комплексы с медью, никелем, железом и другими металлами довольно прочны и препятствуют выделению гидроксидов этих металлов при химической нейтрализации сточных вод.

11. Резюме

Таким образом, сопоставляя преимущества и недостатки, а также некоторые особенности технологических процессов цинкования с применением цинкатных и кислых/слабокислых электролитов по совокупности выше рассмотренных аспектов, можно сделать следующие выводы:

- 1. Для подавляющего большинства деталей, подлежащих цинкованию в автомобильной промышленности, применение щелочных электролитов предпочтительнее.
- 2. Кислые/слабокислые электролиты цинкования целесообразно применить для покрытия деталей, изготавливаемых из чугуна и высокоугиеродистых сталей, а также г тех редких случаях, когда применение цинкатного электролита по каким либо причинам неприемлемо.

Литература

- 1. Лошкарев Ю.М., Коваленко В.С. «Гальванотехника и обработка поверхности». 1993. – 2, №2. – С.37.
- 2. Харламов В.И., Рогов А.Н., Клоков Д.Ю. Сборник тезисов докладов на 2-й Международной конференции «Покрытия и обработка поверхности». М.: 2005. -C.94.
- 3. Азизбекян В.Г., Окулов В.В., Дикинис В.А.«- Гальванотехника и обработка поверхности». -2001. IX, №1. –С.29.
- 4. Окулов В.В. Сборник тезисов докладов на 2-й Международной конференции «Покрытия и обработка поверхности». М.: 2005. -С.65.
- 5. Skimin C.W., Snyder D.L. Plating and Surface Finishing. –1979.–66, №7. –P.36.
- 6. Виноградов С.С. «Экологически безопасное гальваническое производство», приложение к журналу «Гальванотехника и обработка поверхности». М.: Глобус. 2002. —352 с.

54

Рефераты

Abstracts

Referate

Электроосаждение металлов и сплавов

Функциональные гальванические покрытия. Коррозия, износ, предварительная и послеобработка. Funktionellle galvanische Schichten. Korrosion, Verschleiss, Vor- und Nachbehandlung. / / Galvanotechnik. 2006. –97, №5. –1265.

Приведены рефераты докладов, сделанных 26-27 января 2006 года на зимней конференции в Берлине и посвященных влиянию движения изделий на их предварительную подготовку, изучению свойств нанодисперсных покрытий с матрицей из Ад, разработке растворов химического никелирования, не содержащих Cd и Pd, анализу Cr(VI) в растворах пассивирования на основе Cr(III), замене Cr(VI) при пассивировании гальванических покрытий, гальваническому осаждению матовых и блестящих оловянных покрытий и др.

Начальные стадии электроосаждения металлов. Anfangsstadien der Metallabscheidung. // Galvanotechnik. 2006. −97, №5. −1182.

Обсуждены причины, влияющие на осаждение моноатомных слоев на подложки из монокристаллов Сu, Au и Rh (в частности, дефекты в структуре подложки, состав электролитов, наличие сопутствующих ионов в электролитах, выделение водорода и др.). Описаны методы исследования начальных стадий осаждения металлов. Отмечено, что результаты исследований будут использованы для создания катализаторов в топливных элементах, а также в медицине и фармакологии.

Поведение анодов при электролитическом цинковании. Verhalten der Anoden bei der elektrolytischen Verzinkung. // Galvanotechnik. 2006. –97, №4. –891.

Приведен баланс катодных и анодных выходов по току при цинковании с растворимыми анодами в цианистых щелочных, бецианистых и кислых электролитах. Поскольку анодный выход по току (растворение цинка) практически во всех электролитах составляет 100%, а катодный - 92-95% - в кислых электролитах, 60-80% в цианистых и 50-70% в целочных, то это приводит к накоплению цинка в электролитех. Но если в кислых электролитах прибавка цинка компенсируется его уносом, то в ще-

лочных Zn накапливается очень быстро (к тому же основная концентрация цинка в этих электролитах мала). Описаны мероприятия, способствующие поддержанию концентрации цинка в щелочных и цианистых электролитах на постоянном уровне. Приведены недостатки часто используемых нерастворимых в сочетании с растворимыми анодов (разложение блескообразующих добавок, образование вредных аэрозолей от выделяющегося кислорода).

Тонкие покрытия как преимущество гальванотехники. Hauchduenner Vorsprung durch Galvanotechnik. // Galvanotechnik. 2006. – 97, №4. – 928.

Фирма "Ottech Oberflaechentechnik GmbH", которой исполнилось в 2006 году 20 лет, разработала метод цинкования крупногабаритных изделий (длина до 3 метров, вес до 400 кг), согласно которому толщина наносимых покрытий составляет всего 5 мкм. Антикоррозионные свойства этих покрытий являются такими же, как для покрытий значительно большей толщины, наносимых обычными методами.

Декоративное хромирование на основе шестивалентного и трехвалентного хрома в сравнении. Dreiwertige und sechswertige decorative Chromverfahren im Vergleich. // Galvanotechnik. 2006. – 97. №5. – 1117.

Приведены результаты коррозионных испытаний декоративных хромовых покрытий, осажденных на покрытие из Ni из электролитов на основе Cr(VI) и Cr(III). Покрытия испытывались в США 15 лет в морской атмосфере, 12 лет в промышленной атмосфере, 7 лет в автомобилях, 96 часов по GASSтесту и 132 часа по Corrodkote-тесту. Показано, что микропористые покрытия, осажденные из стандартного электролита на основе Cr(VI) (микропористость достигается здесь только с номощью специальной обработки), корродируют значительно быстрее, чем микропористые, осажденные из электролита хромирования на основе как Cr(VI), так и Cr(III) (микроопористость получается без специальной обработки). Коррозионная стойкость микропористых покрытий одинакова для электролитов на основе Cr(VI) со специальной обработкой и на основе Cr(III) без специальной обработки.

Осаждение хрома из водных электролитов. Часть 7. Рассмотрение важных теорий в развитии. Chromabscheidung aus waessrigen Elektrolyten. Teil 7: Betrachtung wesenticher Theorien in der Entwicklung. // Galvanotechnik. 2006. −97, №4. −842.

Приведены основные положения теории хромирования, которая впервые в общих чертах была создана Робертом Вайнером в 1936 году и затем 25 лет уточнялась и доказывалась с помощью поляризационных кривых и электронной микроскопии. По каждому положению этой теории даны комментарии ученых.

Осаждение хрома из водных электролитов. Часть 8. Рассмотрение важных теорий в развитии. Chromabscheidung aus waessrigen Elektrolyten. Teil 8: Betrachtung wesenticher Theorien in der Entwicklung. // Galvanotechnik. 2006. −97, №5. −1087.

Даны комментарии к работам по теории хромирования, разработанной J.P. Ноаге в период с 1979 по 1989 г., а также к работам Фаличевой с сотрудниками по исследованию механизма осаждения хрома из разбавленных электролитов при комнатной температуре (публикации в период с 1970 по 1995 гг.) и J. Socha (публикации 1998–2001 гг.).

Применение блескообразующих средств для металлических поверхностей. Verwendung von Glaenzmittel fuer Metalloberflaechen. // Galvanotechnik. 2006. −97.№4. −856.

Изложена вкратце теория блеска поверхностей с точки зрения оптики. Описаны такие методы создания блеска для металлических поверхностей, как вытравливание неровностей, механическое полирование и электрообработка (электролитическое полирование, осаждение блестящих покрытий). Перечислены химикаты, используемые для химического полирования алюминия, хрома и его сплавов, железа и цинка, а также методы обработки сточных вод после химического полирования. Описаны различные методы механического полирования, электрополирования и нанесения блестящих покрытий.

Новая комбинация палладиевых и родиевых покрытий снижает стоимость родирования. Neues Rhodium/Palladium-Kombinations — verfahren senkt Rhodinierungskosten. // Galvanotechnik. 2006. −97, №5. −1186.

Для уменьшения толщины дорогих родиевых покрытий на 50% на ювелирных изделиях фирма "AMI Doduco GmbH" разработала новую комбинацию покрытий, в которой слой палладия, осажденный из электролита "Dodural 3", играет роль подслоя, на который затем осаждается слой Rh из электролита «Rhodior 2». В такой комбинации толщину слоя Rh можно снизить вдвое, не изменяя декоративные и антикоррозионные свойства изделия.

Комплексные соединения в гальванотехнике. Komplexverbindungen in der Galvanotechnik. / / Galvanotechnik. 2006. −97, №4. −820.

Обзор, в котором описаны все известные комплексы металлов III-VI груп в периодической системе (Ga, In, Th, Ge, Al, Sn, Se, Te, As, Sb, Bi, Cr), которые широко используются в гальванотехнике для осаждения чистых металлических покрытий. В качестве комплексообразователей используются, в основном, оксикислоты. Описаны механизмы осаждения каждого из металлов из электролитов с комплексообразователями, области применения вышеуказанных металлических покрытий и их значение в гальванотехнике.

Образование для гальванотехников. Ausbildung zum Galvanotechniker. // Galvanotechnik. 2006. −97, №4. −911.

Отмечено, что уже 50 лет специализированная школа в Золингене успешно готовит гальванотехников. Во время двухлетнего образовательного цикла помимо основных предметов обучающиеся дополнительно получают сведения по следующим темам: практическое поведение при осаждении важнейших металлов в лаборатории школы, модельные опыты на современных установках по обработке сточных вод с УФ-оксидировании, практическая аналитика (комплексометрия, потенциометрия, фотометрия, кондуктометрия, атомно-абсорбционная спектроскопия, кулонометрия), металлографические исследования. После 2-х лет обучения шесть недель дается на проектную работу и затем делается доклад о защите окружающей среды от сточных вод гальванического произволства.

100 лет роскоши для души — Umicore выполияет все требования Монблан по качеству продукции. 100 Jahre Luxus mit Seele — Umicore erfuellt hohe Qualitaetsansprueche bei Montblanc. // Galvanotechnik. 2006.—97, №4.—872.

Описаны новые установки фирмы "Umicore Galvanotechnik GmbH" по нанесению покрытий из Pt, Pd-Ni, Au и Rh на авторучки, часы, кожгалантерейные изделия, украшения, очки, парфюмерные изделия. Эта международная «марка роскоши» Монблан в виде белой звезды существует уже 100 лет. Декоративные покрытия Umicore отвечают всем требованиям качества «Монблан».

Surfacts — рыночная площадка для инновационных методов в технике обработки поверхности. Surfacts — Marktplatz innovativer Verfahren der Oberflaechentechnik. // Galvanotechnik. 2006. —97.№5.—1189.

На 3-ей Международной ярмарке по технике обработки поверхности, которая состоится 10-12 октября 2006 года в Карлсруэ, будут представлены экспонаты по следующим темам: замена

Сг(VI) и тяжелых металлов в коррозионно-защитных системах, использование растворов, содержащих Сг(III) для пассивирования покрытий из цинка и его сплавов, а также изделий из алюминия и магния, коррозионно-защитные системы, в которых соединения хрома не используются вообще, коррозионно-защитным системам (без хрома), выдерживающим высокие температурные нагрузки, использованию метода химического никелирования в различных модификациях при изготовлении изделий для авиационной и космической промышленности, металлизации пластмасс и обработки поверхности алюминия и магния плазменными методами. Обзор по вышеперечисленным методам опубликован в журнале "Surfacts".

Pacnpeделение тока и оптимальное расположение подвесок. Stromverteilung und optimale Anordnung am Gestell. // Galvanotechnik. 2006. − 97, №4, −884.

В докладах на семинаре районного общества DGO (гальванотехника, обработка поверхности), состоявшемся 10 января 2006 г. в Нюрнберге (Северная Бавария), были обсуждены вопросы, связанные с распределением тока и металла при гальваническом осаждении металлов, рассеивающей способностью электролитов, моделированию процесса осаждения металлов при различном расположении подвесок, использованию емкостей соответствующей конфигурации, экранов, вспомогательных анодов и соответствующей формы тока для равномерного распределения металла по поверхности.

Изготовление микроизделий из керамики и металла – от дизайна до контроля качества. Fertigung von Mikrobauteilen aus Keramik und Metall vom Design bis zur Qualitaerskontrolle. //Galvanotechnik. 2006. −97, №5. −1255.

Изложено содержание 4-х томов под общим названием "Advanced Micro&Nanosistems", в которых собраны все сведения о производстве микросистемной техники из металлических и керамических материалов. В частности, в 4-м томе описаны методы получения микродеталей из металлов (питье из Ац и алюминиевой бронзы, гальванопластика, гальваническое осаждение сплавов и композиционных покрытий на микростурктуры, селективная металлизация пластмасс, получение микродеталей из пластмасс микролитьем, а также из керамики (литье, электрофорез, использование гелей, содержащих керамику, литография).

Семинар по использованию пульсирующего тока в гальванотехнике. Pulse-Plating-Seminar in Wien. // Galvanotechnik. 2006. −97, №5. −1144.

Приведены краткие рефераты докладов, сделанных на международном семинаре в Вене 10 марта 2006 года и посвященных использованию пульсирующего тока (ПТ) для осаждения никеля из сульфаматных электролитов с целью улучшения распределения толщины покрытия, применению ПТ для осаждения серебра из цианистых электролитов с целью получения нанокристаллической структуры (раямер зерен 40-50 нм), а также для осаждения аморфных покрытий Fe-P, сплава Fe-Ni с величиной зерна 5-8 нм и сплавов Ni(15-20%)-Мо из сульфатных и сульфаматных электролитов с малыми внутренними наприжениями, использованию ПТ для осаждения покрытий Ni-Co, Ni-Co-Fe с улучшенным распределением толщины покрытий, более высокой твердостью и малыми внутренними напряжениями.

Химические покрытия

Исследование процесса химического осаждения слоев из черного никеля на инвар. Studies on Ultra Low Reflectance Black Electroless Nickel on Invar. // Galvanotechnik. 2006. −97, №4. −827.

Для получения слоев черного никеля, который поглощает до 99,3% падающего солнечного света, использовалась следующая технологическая схема: обезжиривание подложки из инвара (64% Fe, 36% Ni) в трихлорэтане, анодная очистка в 60-70 об.% растворе H2SO, катодное активирование в растворе, содержащем NiCl₂*6H₂O 20 г/л и 300 мл/л H₂SO₄ при 3 А/дм2, химическое осаждение в растворе состава (в г/л): NiSO *7H,O 30, NaH,PO, 10, цитрат Na 12.5, ацетат Na 5, тиомочевина 1 мг/л, pH 4,7, t 88-90°С, 3 часа, толцина 32±2 мкм, травление в 9М HNO, с целью получения черного цвета и соответствующей структуры (микроскопически малые плотноупакованные конические поры). У этих покрытий измерены прочность сцепления, микротвердость, термическая стабильность, коррозионная стойкость, термощоковые и оптические свойства. Покрытия рекомендованы для использования в солнечных элементах и космических аппаратах

Конверсионные покрытия

Пассивирование алюминия в растворах на основе трехвалентного хрома. Chrom (III)haltige Passivierung duer Aluminiumю // Galvanotechnik. 2006. –97, №5. –1122.

Описаны возможности процесса "SurTec 650 chromit AL", предназначенного для защиты от коррозии изделий из алюминия и его сплавов и использующего соединения на основе Cr(III) вместо запрещенного Cr(VI). Процесс состоит из следующих операций: мягкое щелочное обезжиривание (рН 8-9, 50-60°С, 1-15 мин), щелочное травление (рН>13, 50-60°С, 1-5 мин), кислое активирование (рН<2, 15-25°С, 1-5 мин), пассивирование "SurTec 650" (40°С, 2 мин). Получаются слегка радужные и желтоватые (красные или голубые) слои толщиной 100 нм, обладающие высокой коррозионной стойкостью, хорошей сцепляемостью как с осно-

вой, так и с лаковым покрытием.

Новый, без шестивалентного хрома, процесс защиты серебра от потускнения. Neuer chrom (VI) freier Silberanlaufschutz. // Galvanotechnik. 2006. −97. №5. −1186.

Фирма "AMI Doduco GmbH" начала выпускать в виде жидкого концентрата "Silverbrite WATPS" средство для защиты поверхности серебра от потускнения (которое появляется после взаимодействия с соединениями серы), которое не содержит Cr(VI). Жидкий концентрат очень удобен в обращении (нужно только развести водой). Образующаяся пленка обладает очень хорошим защитным действием и не изменяет такие электрические свойства серебра, как контактное сопротивление и электропроводность.

Альтернатива шестивалентного хрому для стали и алюминия. Alternatives to Hexavalent Chromium for Steel and Aluminium. // Galvanotechnik. 2006. −97, №5. −1110.

Описаны процессы "Adodine 5200/5700", "Navair TCP", "SurTec 100", "SurTec 695", которые могут заменить процесс хроматирования с Cr(VI) на алюминии и оцинкованной стали. Коррозионная стойкость конверсионных пленок на Al, полученных при использовании "Adodine 5200/5700" и "Navair TCP" полностью соответствовала требованиям, так же как и пленки, полученные из растворов Cr(III) по методам "SurTec 100" и "SurTec 695" на оцинкованной стали.

Анодирование

Комбинированный метод уплотнения анодированного алюминия. Combination of Sealing Methods on Anodised Aluminium. // Galvanotechnik. 2006. −97, №5. −1100.

С целью повышения коррозионной стойкости уплотнение анодных пленок на Al проводят в две стадии: сначала выдержка в холодной обессоленной воде при 25–30°С (рН деионизированной воды варьировалась в пределах 3,5–7,5), а затем в той же воде, но при температуре 50-60°. Показано, что качество уплотнительной обработки зависит от рН и времени обработки (качество испытывалось по стандартам ISO 3210 и ISO 2143, а коррозионная стойкость по ASTMD 2247).

Способ и устройство для заточки лезвий от бритвенных приборов. Verfahren und Vorrichtung zum Schaerfen einer Klinge eines Haarscheidegeraets. Патент DE 10 2004 021 504 A1 от 2005.11.24, Германия.

Предложено для заточки лезвий ручных и электрических машинок, предназначенных для бритья и стрижки волос, использовать электрохимический метод. Заточка производится в электролите, содержащем кроме воды (200 мл/л) органический растворитель (например, этанол 800 мл/л)

и 0,75 г/л NaCl. Напряжение между анодом (лезвие) и катодом (сетка из химически стойкого металла) задается в диапазоне 10-50 В, продолжительность 1-5 мин (скорость снятия металла при напряжении 20 В составляет 10-15 мкм за 3 мин). Этот метод значительно экономичнее механического и метода ионного травления в вакууме

Альтернативные покрытия

Комбинированный материал с улучшенной химической стойкостью. Verbundmaterial mit verbesserter chemischer Bestaendigkeit. Патент DE 10 2004 017 236 A1 от 2005.10.20, Германия.

Для повышения химической стойкости и снижения газопроницаемости (например, O_2) предложено наносить на поверхность изделия (например, на внутреннюю поверхность банок, которая контактирует с продуктами питания или химикатами или с продукцией фармацевтики) 3 слоя методом CVD. 1-ый слой для сцепления представляет собой покрытие толщиной 5-50 нм из SiO_x (x=1,1-2,0; y=0,5-2,0), 2-ой барьерный — покрытие из SiO_x (x=1,7-2,4) толщиной 5-50 нм и 3-ий защитный — покрытие из SiO_x (x=1,1-2,0; y=0,5-2,0) толщиной 5-50 нм. Общая толщина должна быть в пределах 50-100нм. Подробно описан процесс нанесения такой системы покрытий.

Обработка поверхности

Техника обработки поверхности — инновации и производительность. Oberflaechentechnik — innovative und leistungsstark. // Galvanotechnik. 2006. —97, №4. —900.

На пресс-конференции 23 февраля по поводу организации выставки "Galvanica" в Штутттарте была описана структура выставки и тематика экспонатов. Отмечено, что 40% оборота гальванотехнической продукции в европейском союзе приходится на Германию, 19% - на Францию и 18% - на Англию. Из 5,94 млр.евро в 2004 году (на 6% выше, чем в предыдущем году) на обслуживание автомобильной отрасли гальванической продукцией пришлось 2,4 млр.евро или 40% всего оборота в Германии. Число сотрудников в этой отрасли составляет 69000 или 86000 евро оборота на одного сотрудника. Будущее гальванотехники оценивается как перспективное.

Электрополирование серебра. Electropolishing of Silver. // Galvanotechnik. 2006. −97, №4. −849.

Описаны методы электрополирования изделий и покрытий из Ag и их развитие в историческом аспекте. В эпоху «господства» цианистых электролитов блестящие покрытия относительно легко получались и нужна была лишь механическая полировка с небольшими потерями серебра. Когда (15 лет назад) использование циана было запрещено, начали развиваться методы электрополирования в самом электролите осаждения серебра с

применением пульсирующих и реверсивных форм тока, а также определенных гидродинамических условий. Приведены некоторые составы электролитов и режимы осаждения и электрополирования, взятые из японских, американских и российских патентов.

Экология

Снижение стоимости благодаря защите окружающей среды – оптимальная регенерация никеля в практике. Kostensenkung durch Umweltschutz- optimierte Nickelrueckgewinnung in der Praxis. // Galvanotechnik. 2006. –97, №5. –1258.

Приведена схема регенерационной установки (фирма "Galvano- und Recyclingtechnik Rienhoff GmbH" u "Blasberg Werra Chemie GmbH") по обработке сточных вод электролитов никелирования. Согласно схеме, после никелирования изделия проходят многокаскадную промывку, причем промывные воды из 1-го каскада проходят через ионообменную колонку со смолой, содержащей карбоновую кислоту, а затем через улавливающую колонку (для тяжелых металлов). В результате с одной стороны образуется вода с содержанием никеля менее 0,5 мл/л (она используется в промывке) и после регенерации 1-ой колонки в серной кислоте - раствор с содержанием никеля более 60 г/л, который затем вводится в рабочие электролиты. Такая установка окупается за 4-6 лет за счет экономии химикатов и снижения отходов, а также за счет снижения количества мероприятий, призванных защищать окружающую среду.

Германия является ведущим экспортером в области оборудования для защиты окружающей среды. Deutschland ist fuehrend beim Export von Umweltschutzguetern. // Galvanotechnik. 2006. −97, №4. −985.

В 2003 году Германия экспортировала оборудования для защиты окружающей среды (насосы, трубопроводы, измерительную и управляющую технику, регенерационные установки, защита от шума и др.) на сумму в 35 млр.долларов, что составляет 19% объема этого сектора рынса (США – 18%, Япония – 10%). Германия лидирует также по количеству патентов в этом секторе экономики (23%, США – 22%, Япония – 19%).

Растение первой помощи для гальваники. Die Erste-Hilfe-Pflanze fuer die Galvanik. // Galvanotechnik. 2006. −97, №5. −1132.

Описаны фармакологические свойства растения Aloe Vera L., эффективные вещества из которой присутствуют в 25% всех выпускаемых медикаментах. Это растение является незаменимым в качестве 1-ой помощи при ожогах и отравлении нитрозными газами, что часто встречается в галыванотехнике. Поэтому алоэ рекомендовано выращивать на гальванических предприятиях не только для

украшения, но и для оказания первой помощи.

Новая классификация для триоксида хрома— изменение в области законодательства об опасных и вредных веществах. Neueinstufung von Chromtrioxid — Auswirkungen im Bereich des Gefahrstoff— und Stoerfallrechts. // Galvanotechnik. 2006. −97, №5. −1104.

До нововведения СгО, относился к классу O,T,C,N (R 49-8-25-35-43-50/53) и там было записано следующее: R 49 - может наступить смерть при вдыхании, R 8 - пожароопасное при контакте с горючими веществами. В 25 - вредно при глотании, R 35 – причина тяжелых отравлений, R 43 – повышенная чувствительность к контакту с кожей, R 50/53 - очень вредно для водных организмов. После нововведения: O,T+,N (R 45-46-9-24/25-26-35-42/43-48/23-62-50/53) и теперь записано следующее: R 45 – может вызвать смерть, R 46 – причина наследственных дефектов, R 24/25 - опасно при контакте с кожей и глотании, R 26 - очень опасно при вдыхании, R35 - причина тяжелых отравлений, R 42/43 - чувствительность через кожу и дыхание, R 48/23 - опасно при длительном воздействии через дыхание, R 62 - может влиять на процесс размножения и наследственность, R 50/53 очень вредно для водных организмов.

Коррозия металлов

Детали из легированных сталей тоже ржавеют. Edelstahlteil rostet. // Galvanotechnik. 2006. −97, №5. −1179.

Описан тест, используемый для определения стойкости к коррозии легированной стали (мартенситно-ферритной с 17% Cr, ацетенитной Cr/Ni и аустенитной с Мо). Берется 3 листика фильтровальной бумаги (если сорт стали неизвестен) и 1-й из них выдерживается 1 мин в растворе состава (в г/л): NaCl 12, KNO $_{_3}$ 40, ацетат Na 2, уксусная кислота 1, красная кровяная соль (ККС) 5, желтая кровяная соль (ЖКС) 5; 2-й = 1 мин, в растворе состава (в г/л): NaCl 12, ацетат Na 2, уксусная кислота 1. ККС 5, ЖКС 5; 3-й — 1мин,в растворе состава (г/л): NaCl 40, ацетат Na 2, уксусная кислота 1, ККС 9, ЖКС 1. После эти листки складываются и под давлением 2-3 КРа прижимаются на 15 минут к поверхности испытываемой стали (1-ый лист внизу). Затем листки промываются водой, сущатся и после этого на 3-ем листке считаются голубые пятна (берлинская лазурь). Если пятен нет, то материал устойчив, если до 10 пятен/дм2- средняя устойчивость, если больше 10 пятен/дм² - сталь малоус-

Металлизация пластмасс

Tecm фирмы HSO для микропор. Mikroporentester der Firma HSO. // Galvanotechnik. 2006. −97, №5. −2205.

Отмечено, что в настоящее время для коррозионной защиты при металлизации пластмасс используется вместо классического микротрещиноватого никеля микропористые покрытия из никеля. Фирма "HSO Herbert Schmidt GmbH" разработала "HSO Micropore Test", позволяющий «видеть» эти микропоры. С этой целью образец помещается в ячейку с электролитом меднения и после 30 сек. анодной поляризации, выдерживания без тока и 30 сек. катодной поляризациии поры заполняются медью и они видны в микроскоп.

Общие вопросы

Способ получения покрытий из окиси иридия. Verfahren zur Herstellung von Beschichtungen aus Iridiumoxiden. Патент DE 10 2004 015 633 A1 om 2005ю10.20, Германия.

Покрытия из ${\rm IrO_x}({\rm x=1-2})$, согласно изобретению, наносят, преимущественно, на титан для получения электродов по следующей схеме: нанесение на поверхность металла коллоидального ${\rm IrO_x}$, сушка поверхности с ${\rm IrO_x}$, отжиг при температуре $300\text{-}1000^{\circ}\mathrm{C}$, повторение процесса до тех пор, пока покрытие из ${\rm IrO_x}$ не достигнет необходимой толщинь. Коллоидальный раствор ${\rm IrO_x}$ получают путем растворения хлористой соли ${\rm Ir(IrCl_3^*H_2O)}$ и доведения раствора с помощью КОН до ${\rm PM} > 13$. Зачем проводится диализ раствора с целью уда-

ления Cl_2 . Предложенный метод позволяет исключить выделение хлора при отжиге покрытия.

чить выделение хлора при отжиге покрытия. Конференция "Indian Surface Finishing 2006". Indian Surface Finishing 2006. // Galvanotechnik. 2006. – 97. №4. – 878.

Приведены краткие рефераты докладов, сделанных на конференции "Indian Surface Finishing 2006" 2-4 февраля 2006 года в Бомбее, и посвященных методам окрашивания изделий из титана, производству добавок и химикатов для гальванотехники, методам хроматирования цинковых покрытий в растворах без Cr(VI); химическому осаждению композиционных покрытий никель-тефлон; нанесению покрытий из Zn-Al, Pd и его сплавов; золочению для электроники, фосфатированию и др.

Гальванотехник и техник по обработке поверхности – профессии с будущим. Galvanound Oberflaechentechnik – ein Beruf mit Zukunft. / / Galvanotechnik. 2006. –97, №5. –1130.

Отмечено, что хороших специалистов в гальванотехнике и технике обработки поверхности практически нет на рынке труда, и к тому же молодежь мало интересуется этими профессиями. Обсуждаются мероприятия, которые смогут поднять престиж этих профессий. В качестве положительного примера приводится деятельность в образовательной сфере Центра по обработке поверхности в Швабиш-Гмюнде, где постоянно проводятся практические семинары и делаются доклады по актуальным тематикам.

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, рускому 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: (8-499) 973-91-54 E -mail - abitur@muctr.edu.ru

Рецензия

на книгу Ю.Д.Гамбурга

« Гальванические покрытия. Справочник по применению»

Недавно в продаже появилась книжка «Гальванические покрытия. Справочник по применению», автор Ю.Д. Гамбург, издательство «Техносфера». Появление такого справочника можно было бы приветствовать, т.к. справочник Мельникова иначе, чем недоразумением охарактеризовать нельзя, а два последних, вполне приличных справочника под редакциями А.М. Гинберга и М.А. Шлугера были изданы, соответственно, в 1984 и 1986 годах и сегодня являются библиографической редкостью. Однако, к сожалению, уровень книжки Гамбурга как «справочника по применению гальванических покрытий» настолько низкий, что даже сказать о ней, что сделан шаг назад было бы слишком завышенной оценкой.

В аннотации к книге Ю.Д.Гамбурга написано: «Справочник содержит данные по современной гальванотехнике и свойствам гальванопокрытий для разных областей применения. Детально разобраны преимущества и недостатки каждого вида покрытий, их функциональные характеристики, рецептура растворов, методы их приготовления, принципы выбора оптимальных процессов, режимы работы и особенности эксплуатации гальванических ванн. Приведены исчерпывающие сведения об электрохимии анодных и катодных реакций. Даны подробные сведения о роли компонентов, примесей и добавок...».

На самом деле практически инчего из вышесказанного читатель в книге не найдет. Когда автор касается технологических вопросов гальванотехники, то есть тех, которые приведены в заголовке книги и схематично-поверхностно описаны в первой, второй и третьей главах, сразу бросается в глаза, что он в этих вопросах некомпетентен, не знаком с основами современных гальванических технологий, свойствами покрытий, с режимами работы и особенностями эксплуатации гальванических ванн, и пытается писать о том, чего не знает и в чем не разбирается. Те разделы книги, содержание которых должно было бы соответствовать ее названию, содержат в основном устаревшую, поверхностную, не имеющую отношения к реальному производству, очень часто опибочную, неверную, а иногда и просто безграмотную и вредную информацию. Поэтому книжка Гамбурга в качестве справочника для работающих в гальванических цехах является не только бесполезной, но во многом и вредной.

«Ляпы», мягко выражаясь, характеризующие неосведомленность автора в вопросах практической гальванотехники, начинаются уже в «Предисловии», где утверждается, что «Процесс нанесения гальванических покрытий может быть осуществлен без применения сложного дорогостоящего оборудования».

Далее, не останавливаясь на всех нелепостях, приведем только *некоторые* из наиболее безграмотных, ошибочных (I) и опасных и вредных (II) для гальваников.

I. Информация безграмотная и ошибочная, но не очень опасная.

Стр. 18. «Сосуд», в котором проводится процесс осаждения, автор называет «электролизером или электролитической ванной».	Может быть это и не так важно, т.к. любой специалист в области гальванотехники это знает, но для сведения автора «Справочника» сообщим — «сосуд», в котором проводится процесс осаждения в лабораторных условиях называется электролитической ячейкой, а в промышленности — гальванической ванной.
Стр.18. «На поверхности нерастворимого анода обычно (?) происходит выделение кислорода, образуемого(?) из молекул воды».	В зависимости от кислотности или щелочности раствора на нерастворимом аноде возможно выделение как ислорода (из молекул воды или ионов ОН), так и ионов водорода из воды. На этой же странице в качестве примера образования покрытия за счет электрохимической реакции на аноде автор приводит фосфатирование – пример незнания элементарного процесса.

64

Гальванотехника и обработка поверхности

Мнение автора:	На самом деле:
стр. 17. «Защитно-декоративные покрытия	В защитно-декоративных покрытиях функция
имеют более слабо выраженную функцию	защиты от коррозии всегда не менее важна
защиты от коррозии, т.к. главной целью их	чем декоративная. В приведенном автором
нанесения является придание поверхности	первом одиная. В приведенном автором
внешнего вида, требуемого дизайном изделия.	первом случае - это защита серебра от
	взаимодействия с сероводородом воздуха
Примером может служить золочение	поскольку без золотого покрытия серебро, кан
серебряных изделий в ювелирной практике или	известно, потемнеет. С другой стороны, если
хромирование некоторых внешних деталей	золотое покрытие будет иметь поры, со
автомобиля».	временем это также приведет к потере
	«внешнего вида, требуемого дизайном изделия»
	Что касается второго случая, то автора отсылаю
	к курсу «Прикладная гальванотехника» для
	студентов и к учебнику Н.Т.Кудрявцева
	«Электролитические покрытия металлами», на
	которую в конце книги приводит ссылку сам
	автор (перепутав название учебника), а читателя
	отсылаю также к выходящему в IV квартале
	2000
	2006г. Справочному пособию «Электрохимическое хромирование»
	«Электрохимическое хромирование»
	(приложение к журналу Гальванотехника и
	обработка поверхности). И там и там подробно
	рассматривается важность именно защитной
	функции последнего тонкого (0,3-0,8 мкм)
	блестящего микротрещиноватого хромового
	слоя в трехслойном покрытии медь-никель-
	хром, широко применяемого в том числе и в
	автомобильной промышленности.
Стр.19. Из рис.1.2 следует, что при плотности тока	Приведены теоретические данные, основанные на
4 A/дм ² за 70 мин. можно осадить 160 мкм	расчетах по закону Фарадея при условии 100%-
серебряного покрытия	ного выхода по току. На практике плотности тока
	при серебрении обычно составляют 1,5 - 2,0
	А/дм ² , а реальный ход зависимостей толщина
	покрытия - время будет зависеть от состава
	электролита и реального выхода по току при
	данной плотности тока.
Стр.21. «Для нанесения (равномерного по	Эта информация ошибочна, т.к. при выполнении
толщине) покрытия на обе стороны плоского (по-	предложенного автором условия толщина
видимому, металлического) листа достаточно	покрытия на краях листа будет толще, чем в его
поместить два анода по обе его стороны».	средней части.
Стр. 21-26. Добрая половина сведений и рекомендац	ий, приведенных в Главе 1.3 ошибочны.
Стр.22. Табл.1.1 «Важнейшие характеристики и	Приведенные в табл.1.1 данные к гальванотехнике
физические свойства чистых отожженных(?) при	никакого отношения не имеют, т.к. чистые
20°С(??) металлов».	металлы, тем более <i>отожженные</i> при 20°C(!?), в
	гальванотехнике не встречаются.
Стр.23. «для обеспечения паяемости	Лет 15-20 тому назад такие сведения встречались в
применяется сплав олова с 1-2% сурьмы и (или)	статьях, однако на практике такие сплавы в
свинца, а также олово-никель»	качестве паяемых применения не нашли.
A CONTRACTOR OF THE CONTRACTOR	применения не нашли.
	A zprzykusymone
Стр.23. «В качестве антифрикционного покрытия	АНТИФРИКЦИОННОЕ ПОКРЫТИЕ — ЭТО СПЛЯВ НЕ ОЛОВО-
	Антифрикционное покрытие – это сплав не олово-
Стр.23. «В качестве антифрикционного покрытия применяют сплав Sn-Pb».	литифрикционное покрытие – это сплав не олово- свинец, а иногда свинец-олово с содержанием Pb> 90%, но обычно антифрикционный сплав имеет

Стр.23. «Легирование свинца оловом, медью или	Легировние свинца оловом (до 25%) для
сурьмой (до 25%) увеличивает стойкость в маслах и износостойкость, не ухудшая антифрикционных характеристик»	увеличения износостойкости — фантазия автора. То, что «легирование свинца оловом не ухудшает антифрикционных характеристик» утверждение как минимум не корректное, а вообще-то неверное, т.к. свинец, легированный оловом и медью (сплав Pb(90)-Sn(7)-Cu(3)) применяется именно как специальное антифрикционное
	покрытие. Такие покрытия не могут применяться как износостойкие
Стр.24, «Цинковое покрытие допускаем(?) дальнейшее его хроматирование».	Цинковые покрытия не только «допускают хроматирование», но всегда обязательно! хроматируются (а в автомобильной промышленности с 2005 г. хромитируются).
Стр.24. «кадмий не рекомендуют использоватьдля покрытия высокопрочных сталей».	Опять же все совсем наоборот – <i>именно кадмий</i> используется для покрытия высокопрочных сталей.
Стр.25. Глава 1.3, раздел 6. «Электрические контакты и электропроводность поверхности». «Неплохие результаты позволяют получить (оля электрических контактов) «сравнительно дешевые(?) оловяные покрытия» «при невысоких(?) требованиях к качеству(?) контактов цинк, видимо, использовать можно ».	Автор забыл упомянуть одно из основных электропроводных покрытий — медь. Обе рекомендации опибочны, а вторая просто анекдотична.
Стр.27. «Слишком толстые покрытия не всегда лучше более тонких».	A разве кто-нибудь когда-нибудь утверждал обратное?
Стр.27. «самое низкое наводороживание имеет место при добавлении в цианидные растворыметатитаната калия, который является ингибитором наводороживания».	На самом деле метатитанат калия ингибитором наводороживания не является!
Стр. 27 «Аммиакатные растворы особенно пригодны для покрытия крепежных изделий»	Аммиакатные растворы цинкования – это середина прошлого века, сегодня в промышленности они практически не используются.
Стр. 28 « для активирования поверхности никелевого поделоя лучше использовать разбавленные хлоридные растворы»	Интересно, а сам автор понимает, что он здесь написал?
Стр.26-28. Разделы 1.4 «Выбор толщины покрытий» и 1.5. «Выбор технологии осаждения (включая тип электролита)».	Об этих разделах можно сказать только то, что примитивность и поверхностность материала вкупе с многочисленными ощибками — очередные наглядные подтверждения некомпетентности автора в практической гальванотехнике.
Стр31. «Реально применяемая (так называемая рабочая) плотность тока, как правило, является довольно высокой (?) и составляет 2-4 А/дм ² (???).»	Реально применяемая (так называемая рабочая) плотность тока зависит от процесса, технологии и может составлять от 0,1 до 150 А/дм ² , а иногда и выше.
Стр.32. Табл.2.2. «Толщины осадков (в мкм), получаемых за 10 минут при различных плотностях тока (в А/дм²) при 100%-м выходе по току.»	Приведенные в табл.2.2 (стр. 32) толпцины осадков при 100%-ном выходе по току бессмысленны, т.к. для приведенных условий практически во всех случаях такие выхода по току не существуют. Только один пример: приведена толщина осадка хрома, полученного при 1,2,3,5 и 10 А/дм² и 100%-ном выходе по току (!!!), котя известно, что при первых четырех плотностях тока хром вообще не
	выделяется, а при 10 А/дм ² выход по току вряд ли превысит 3-5%.

66 Хроника

Гальванотехника и обработка поверхности

Стр. 36. Табл.2.3.	Приведенные в таблице усредненные величины выходов по току бессмысленны, поскольку усреднение выходов по току – нелепость!
Стр 40. «При нулевой плотности тока данного процесса регистрируется его (электрода) равновесный потенциал».	Элементарная безграмотность в электрохимии или демонотративное неуважение к читателю.
Стр. 41 « умножив измеренные величины і и ВТ, получают величины плотности тока целевого процесса, которые образуют так называемую парциальную поляризационную кривую для данного процесса».	Чушь
Стр.41. Табл.2.7 «Поляризуемость при выделении металлов из различных электролитов (средние значения для рабочей области плотностей тока)».	Приведенные в таблице данные просто шогируют. Любой студент знает, что поляризуемость в пирофосфатном электролите меднения не может быть выше поляризуемости в цианидном, а поляризуемость в цианидном электролите кадмирования и в цинкатном электролите цинкования не может быть ниже, тем более, почти в 2 раза, чем поляризуемость в пирофосфатном электролите меднения. С другой стороны без привязки к конкретным составам электролитов приведенные численные значения вообще не имеют смысла.
Стр.43. «Величина R (электросопротивление электролита) зависит от размеров электролизера» (??),	Электросопротивление электролита от размеров электролизера <i>не зависити</i> .
Стр.60. «В результате адсорбции поверхностно- активных веществэлектрохимический процесс обычно (?) замедляется (ингибируется)»	Это верно не «обычно», а только в одном случае, если ПАВ являются ингибиторами процесса электроосаждения и при этом расходуются.
Стр.74, «сглаживающее(?) действие раствора на макрораспределение металла»	Такого понятия в электрохимии нет.
Стр.78. «понятие кроющей способности электролитавводится в тех случаях, когда существует(?) нижний предел плотностей тока, ниже которых покрытие вообще не осаждается».	На самом деле такой предел плотностей тока существует всегда и во всех процессах.
Стр.95. «Осаждение на изделия, подвешенные(??) в электролите», «заливные(??) барабаны».	???
Стр. 132. «При эксплуатации ванн аноды можно не извлекать из раствора(???)».	???
Стр. 122 и 123 «сплав цинка с оловом технического значения не имеет, а сплав цинкникель обладает значительно более высокими декоративными качествами (чем цинк)».	На самом деле <i>все опять наоборот</i> : сплав цинколово является одним из наиболее перспективных из-за его прекрасных коррозионно-защитных свойств, а сплав цинк-никель, как правило, обладает худшими декоративными качествами, чем цинк. В России сплав цинк-никель не применяется.
Стр. 126 «Главной особенностью процессов цинкования является связанная с ними проблема наводороживания стальной основы».	Ничего подобного — в кислых, слабокислых и др. электролитах цинкования, где выход по току металла близок к 100%, наводороживание стальной основы проблемой не является. Наводороживание может представить опасность только при цинковании деталей, изготовленных из стали с пределом прочности более 100Н/мм², в цианистых или щелочных цинкатных электролитах, содержащих сильные блескообразователи.

Стр. 124. В таблице 3.7 приведены составы электролитов цинкования.	В таблице отсутствуют основные электролиты цинкования - щелочные цинкатные, которые по распространенности (применимости) в производстве значительно опережают все другие электролиты, приводимые в таблице. Автор лишь упоминает об их существовании и ни слова с составе, об особенностях эксплуатации, об особенностях катодных и анодных процессов, которые в значительной степени отличаются от других электролитов и которые необходимо знать гальваникам, работающим с этими электролитами. В таблице 3,7 по крайней мере три грубых ощибки — электролиты №№ 4 и 5 допускается эксплуатировать лишь до температуры 25, максимум до 300С, а не до 600 и 400, как это указано в таблице; в составе электролита №7 по крайней мере в два раза завышено содержание цианила калия.
Стр. 126 - «, выделяющийся на поверхности цинка водород диффундирует через слой цинка и также попадает в сталь».	На самом деле цинк (также как и кадмий) металл водородонепроницаемый для электролитического водорода, а следовательно, выделяющийся на поверхности цинка водород не может диффундировать через слой цинка и попадать в сталь.

Некомпетентность автора в вопросах технологии проявляется не только в безграмотной информации, которой переполнен «справочник», но и в рекомендациях, некоторые из которых не только опи-бочны и вредны, но иногда и опасны и могут привести к эффекту, прямо противоположному предсказанному автором. Приведем некоторые примеры.

II. Информация ошибочная, вредная, а иногда и опасная.

Стр.17, стр.33. «Иногданеобходимо сначала включить ток, а затем уже погрузить изделие в раствор».	Такая рекомендация опять же говорит о незнании автором практики — ток начинает протекать через систему («включается») в тот момент, когда штанга с подвеской касается токоподвода, т.е., когда вся подвеска или барабан с покрываемыми изделиями уже полностью находятся в электролите. С другой стороны, если бы эт рекомендация была выполнима так, как пишет автор, то на нижней части изделия может
	появиться подгар из-за повышениой (выше допустимой) плотности тока на этих участках в начальный момент погружения изделия в раствор. Если уж давать такую рекомендацию, то надо было бы объяснить, как это сделать на практике и как избежать возможности появления подгара.
Стр. 20. В разделе «Подготовка поверхности основы»: «Поверхность сначала подвергают декапированию (удалению оксидов), травлению»	Здесь перепутана последовательность операций: «декапирование (удаление оксидов)» поставлено до травления. На самом деле травление (удаление оксидов) — это одна из первых стадий, а декапирование, которое уже около двух десятков лет называется русским словом активирование, является самой последней стадией перед последней кратковременной промывкой перед процессом нанесения покрытия.

68

Стр.33 «В других случаях, наоборот, загружаемые детали сначала оставляют в растворе без тока (например, при осаждении хрома на никелевый подслой....)».

На самом деле все с точностью до наоборот: при осаждении хрома на никелевый подслой ни в коем случае нельзя оставлять детали в хромовом электролите без тока, т.к. из-за пассивации никеля не удастся получить удовлетворительного сцепления с ним хрома. Проще говоря, если последовать рекомендации Ю.Д.Гамбурга и оставить никелированные детали в электролите хромирования без тока, то после хромирования осадок хрома будет отслаиваться от никеля.

Стр. 34. «Толчок тока используется, например, при осаждении олова, цинка, палладия и черного хрома. В случае осаждения блестящего хрома толчок тока можно использовать и в конце процесса, что позволяет повысить блеск осадка».

В этих двух фразах вся информация неверная – при осаждении указанных четырех металлов толчок тока используется при осаждении блестящего, твердого хрома на стальные детали в самом начале процесса.

Стр. 126, «...во многих случаях обязательной процедурой является разводороживание, которое производится путем длительного (несколько часов) прогрева изделия с покрытием при температуре 200°С, причем некоторое время спустя (пе менее часа), после окончания процесса осамедения, иначе при прогреве водород может в основном перейти в сталь.»

Эта очередная ошибочная дезинформация пожалуй, одна из наиболее вредных и опасных «рекомендаций», поскольку выполнение ее как раз и приведет к увеличению содержания водорода в стали со всеми вытекающими отсюда последствиями, приводящими к возникновению водородной хрупкости покрываемых изделий. Именно поэтому во всей отечественной и западной литературе и во всех стандартах подчеркивается, что время между окончанием процессы что время между окончанием процессы меньше, но в любом случае не более 30 минут.

Стр. 147 «Недостатком свинцовых анодов (используемых при хромировании) является образование на них темно-коричневой пленки... из малорастворимой хромовокислой соли свинца и пероксида свинца — PbO₂, который образуется при взаимодействии анода с выделяющимся на нем кислородом. В результате этого увеличивается напряжение на электролизере и ухудшается распределение тока.»

Очередная вредная дезинформация. Верно здесь лишь то, что на свинцовом аноде при электролизе образуется темно-коричневая пленка, однако состоит она не из двух компонентов, а только из диоксида свинца. При этом распределение тока не ухудшается и напряжение на «электролизере» не увеличивается, т. к. пленка корошо проводит электрический ток, и её образование является не недостатком, как пишет автор, а положительным фактором, поскольку пленка катализирует процесс окисления Cr³⁺ до Cr⁶⁺, что, как известно, явление полезное. Появление темно-коричневой пленки на аноде является свидетельством нормального протекания анодного процесса.

С другой стороны понятно, что автор не мог выдумать историю про существование вредной пленки. И такая пленка (состава РЪСгО₄) действительно появляется на аноде, но не в результате «взаимодействия анода с выделяющимся на нем кислородом», а при нахождении свинцового анода в электролите хромирования без тока и цвет у нее не «темнокоричневый», а желтый. Именно эта желтая пленка плохо проводит электрический ток и является причиной увеличения напряжения на ванне, шламообразования и уменьшения скорости окисления Сг³⁺до Сг⁶⁺.

Непосредственно гальванотехнике посвящена Глава 3 «Технология нанесения покрытий металлами и сплавами», которая логично начинается с раздела «Подготовка поверхности основы перед нанесением покрытия». Раздел изложен на 4-х страницах (в известной брошюре С.Я.Грилихеса тем же вопросам посвящено 190 страниц). В результате, приводя какие-то отдельные, произвольно выбранные составы и режимы обезжиривания и травления, автор вводит читателя в заблуждение, поскольку в реальности для разных металлов и сплавов, разных составов, подвергшихся различным видам предварительной консервации, механической или термообработки, применяют совершенно разные составы растворов обезжиривания, травления и активирования (о последнем автор вообще не упоминает) и совершенно разные условия и режимы обработки.

Что касается непосредственно технологий нанесения покрытий, то здесь рекордсменом по безграмотности среди других разделов является раздел 3.5, посвященный цинку, т. е. металлу, которым покрывается около 60% площади поверхности, покрываемой всеми металлами. Проанализируем «Достоинства» и «Недостатки», которые по мнению автора характерны для цинковых покрытий.

«Достоинства»

Мнение автора:	На самом деле:
1. «Скорость коррозии цинкасоставляет всего от 1 (и ниже) до 6 мкм в год».	Данные о скорости коррозии любого металла без указания среды испытания не имеют смысла.
2. «Пригодность для работы при температурах до $300^{0}\mathrm{C}$ »	При такой температуре цинковые покрытия абсолютно не пригодны для работы, т.к. происходит деградация цинковых покрытий — они теряют свои коррозионно-защитные и декоративные свойства.
3. «Пригодность для развальцовки (благодаря достаточно хорошей пластичности чистого цинка)».	Гальванические цинковые покрытия как правило обладают низкой пластичностью. Для развальцовки цинковые покрытия малопригодны.
4. «Высокий выход по току электролитов пинкования (более 95%, за исключением цианидных)	Выход потоку в самых распространенных щелочных цинкатных электролитах (существование которых автор игнорируег) составляет в зависимости от плотности тока от 50 до 80% и редко, при очень низких плотностях тока может достигать 90%.
5. «Низкие внутренние напряжения в покрытиях».	Внутренние напряжения в цинковых покрытиях, особенно блестящих, достаточно высокие, что, например, во многих случаях является препятствием для получения блестящих покрытий толщиной более 15 мкм.
7. «Достаточное сцепление с основой из алюминия и его сплавов»,	При <i>цинковании</i> алюминия и его сплавов невозможно получить «достаточного сцепления с основой».

«Недостатки»

Мнение автора:	На самом деле;
1. «Нестоек при высокой влажности атмосферы и особенно при прямом контакте с водой».	Все с точностью до наоборот - одно из основных достоинств цинка - высокая стойкость при высокой влажности атмосферы и при прямом контакте с водой. Именно благодаря этому свойству именно цинковые покрытия применяют в тех многочисленных случаях, когда необходимо защитить стальные или железные изделия от воздействия влаги и контакта с
	водой (примеры: цинкование водопроводных труб, кровельного железа, водостоков, миллионов деталей в автомобильной промышленности и т. п.).

70 Хроника

2. «Имеет невысокие декоративные свойства».	Блестящие с высокими декоративными свойствами цинковые покрытия могут быть получены из любого электролита. Они находят применение в широком масштабе в велосипедной, мотоциклетной, автомобильной отраслях промышленности, приборостроении, производстве ширпотреба и т.д.
3. «Процессы цинкования <i>требуют</i> (?) специальных добавок».	Практически все процессы нанесения покрытий требуют применения специальных добавок для получения тех или иных необходимых потребителю функциональных свойств, о чем упоминает сам автор в разделе 2.3.2. Цинкование ленты, полосы, проволоки добавок «не требует».
 «Сталь при ее цинковании подвергается наводороживанию». 	Наводороживание стали можно считать недостатком только в случае нанесения цинка на высокопрочные и пружинные стали, что в промышленности никогда не делается. При цинковании из кислых и слабокислых электролитов сталь практически не наводороживается
5. «Требует дополнительной обработки после нанесения покрытия (снятие наводороживания, хроматная обработка и др.)».	Ошибочно считать хроматную обработку цинковых покрытий недостатком, т.к. её применение приводит к резкому улучшению коррозионно-защитных свойств покрытий. Без хроматирования или хромитирования (о чем, по-видимому, автор не догадывается) цинковые покрытия практически не применяются.
6. «Плохо выдерживает запрессовку».	Противоречит пунктам 3 и 5 «Достоинств».

Из приведенной таблицы видно, что автор абсолютно не знаком с самыми распространенными процессами *цинкования и свойствами цинковых покрытий* и поэтому сообщает читателю недостоверную и опибочную информацию.

Бесполезность «Справочника» заключается также и в том, что в нем приведен только устаревний, никому сегодня не нужный материал. Многочисленные изменения в технологиях, происшедшие за последние 3-4 десятилетия, новые электролиты и процессы, новые европейские и американские законодательства, касающиеся гальванотехники, и которым уже давно следует отечественная гальваника, ничего из этого не только не обсуждается в «Справочнике», но даже и не упоминается. Чтобы не быть голословным приведем лишь четыре характерных примера.

 - Стр.133. Раздел 3.6.9. «Наилучшим в настоящее время типом растворов для получения покрытий сплавом олово-свинец являются фторборатные».

- На самом деле свинец запрещен к использованию и сплав олово-свинец естественно не применятся в массовом производстве во всем мире уже более трех лет. В отдельных, особых случаях, когда этот сплав к применению разрешен, его осаждают из метансульфоновых электролитов, которые в Америке и Европе (а также и во всем остальном мире) практически повсеместно вытеснили экологически вредные фторборатные электролиты. Кстати, добавки, которые автор рекомендует вводить во фторборатные электролиты, не применяются уже около 50 лет.

- В Европе и Америке вышли законы, запрещающие использование растворов *хроматирования* цинковых покрытий, применяемых в автомобильной промышленности. Вместо них во всем мире, в том числе и в России, применяются другие процессы пассивации, в основном растворы *хромитирования*. Подчеркнем еще раз, что об особенностях процессов хроматирования (а тем более хромитирования) цинковых и кадмиевых покрытий, которые по масштабу соизмеримы с процессами цинкования и кадмирования, в «Справочнике» нет никакой информации.

- В Европе запрещено использовать никелевые покрытия как внешние на тех изделиях, к которым может прикасаться человек.

В Японии запрещено применять в составе гальванических электролитов борфтористоводородную и борную кислоты.

Эти, принципиальные для гальванотехники, «новшества» обсуждаются во всем мире и в России с начала этого столетия, на всех научно-практических конференциях и семинарах, в журнале Гальванотехника и обработка поверхности, разрабатываются и внедряются в промышленность новые процессы и электролиты (в том числе и в массовом масштабе в России), но в «Справочнике» ни о каких новых

процессах и электролитах, о тенденциях в развитии гальванотехники нет даже упоминания.

В целом, приведенный в книге материал фрагментарный, поверхностный, неинформативный, устаревший, т.е. такой, из которого даже в тех случаях, когда он не ошибочный, никакой полезной практической информации извлечь нельзя.

Проиллюстрируем сказанное ещё одним наглядным примером. На стр.133 в разделе 3.6.9. «Сплавы олово-свинен и олово-висмут» автор пишет: «Иногла к раствору добавляют до 1г/л гидрохинона». На самом деле не иногда, а обязательно во все кислые электролиты, из которых осаждают олово или его сплавы, вводят гидрохинон. Связано это с особенностью кислых электролитов оловянирования, в которых олово находится в двухвалентном состоянии. При контакте электролита с воздухом двухвалентное олово окисляется до четырехвалентного, что в конечном результате приводит к появлению в электролите нерастворимого коллоидного осадка метаоловяной кислоты, который практически невозможно отфильтровать. Со временем выход по току падает, уменьшается интервал и допустимый верхний предел рабочих плотностей тока. Гидрохинон позволяет резко уменьшить скорость окисления двухвалентного олова. В последние годы разработаны и широко используются в промышленности новые, более эффективные, чем гидрохинон, антиоксиданты[1]. Еще один важный фактор, связанный с проблемой окисления - это то, что скорость окисления резко снижается при повышении кислотности электролита. Именно поэтому все кислые электролиты оловянирования и электроосаждения сплавов олова обязательно содержат большой избыток кислоты. Обо всех этих, принципиальных особенностях кислых электролитов оловянирования и осаждения сплавов олова в «Справочнике» нет ни слова. Справедливости ради надо сказать, что и в других разделах производственнику, как и любому другому читателю, не удастся найти полезную информацию об особенностях различных процессов и технологий.

Таких примеров поверхностности, информации без реальной информации, можно было бы привести десятки, практически на каждой странице.

Заключение

В вышеприведенной рецензии дан краткий анализ лишь некоторой части материала «Справочника», предназначенного работникам гальванического производства, и приведены лишь некоторые из грубых ошибок, безграмотностей и нелепостей, имеющихся в этой части книги. В других разделах ситуация аналогичная. Поэтому рецензент не считает возможным тратить время и бумагу на дальнейший анализ книги. Из вышеприведенного материала уже ясно, что «Справочник» не только нельзя использовать по назначению, но в части, касающейся практической информации, книгу правильнее было бы назвать «АнтиСправочник».

Такое отношение автора и, к сожалению, по-видимому, издательства отражает довольно распространенное мнение о гальванотехнике как о чем-то примитивном, о чем может писать любой, не имеющий специальных знаний в этой области.

И, наконец, последнее. Материал, содержащийся в «Справочнике» Ю.Д.Тамбурга, является наглядным подтверждением правильности действий тех издательств, которые в обязательном порядке направляют научно-технические книги, справочники и статьи перед их публикацией на предварительную рецензию специалистам, а затем, также в обязательном порядке, отдают на научно-техническое редактирование также специалистам. Хотя в данном, конкретном, случае вряд ли кто-нибудь взялся бы за редактирование, поскольку отредактировать рецензируемый «Справочник» невозможно.

P.S. Если у читателя «Справочника» или данной рецензии возникнут вопросы по другим разделам справочника, рецензент готов ответить на любые из них.

Рецензент Гл. редактор журнала В.Н.Кудрявцев

Book review

Yu.D.Gamburg. Electroplating. Manual book.

Detailed analysis of all chapters, which should represent information on the processes is given and a conclusion is made that the book contains only superficial incomplete information which practically has no relation to real plating industry. There are also many mistakes and incompetent statements. The book will be useless for practical platers and may turn even harmful, if it is used as a manual by platers. Some statements have been cited to illustrate the above.

This book may be considered as a good example confirming the need for the publishers to organize a qualified reviewing of the manuscript by specialists and also to ensure proper editing by a qualified specialist in the process of publication. However in this particular case adequate editing seems quite doubtful.

Editor-in-chiev V.N.Kudryavtsev